

Процесс переработки продукта детоксикации люизита – арсенита натрия гидролизного в аспекте охраны окружающей среды и экологической безопасности

© 2008. Д.А. Елисеев, А.Г. Демахин, В.Н. Чупис, В.В. Олискевич
 Научно-исследовательский институт промышленной экологии,
 e-mail: ecovector@sar-ecoinst.org

В данной статье представлены результаты по разработке технических решений, которые в максимальной степени реализуют вопросы промышленной безопасности и предельно снижают нагрузку на окружающую среду в процессе переработки одного из продуктов детоксикации люизита – арсенита натрия гидролизного.

This article shows the results of technical solutions of that maximally solve the industrial safety problems and bring down the hazards impact upon the natural environment to the minimum while processing hydrolytic sodium arsenate – one of lewisite detoxication products.

Ключевые слова: детоксикация люизита, промышленная безопасность, утилизация, детоксикация отходов

В процессе реализации Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» предполагается осуществить комплекс взаимосвязанных и скоординированных по времени и ресурсам мероприятий.

Разработка технологий переработки, утилизации или уничтожения продуктов детоксикации и отходов, образующихся в процессе уничтожения химического оружия, является одной из ключевых задач.

Особо необходимо отметить, что при выполнении Программы требуется обеспечить внедрение технологий, безопасных в промышленном, пожарном и экологическом отношениях, а также экономически приемлемых для уничтожения химического оружия и полностью исключающих или в максимальной степени снижающих негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду [1].

Цель данного исследования – разработка технических решений для максимального снижения опасности в процессе переработки одного из продуктов детоксикации люизита – арсенита натрия гидролизного.

Арсенит натрия гидролизный (АНГ), как продукт детоксикации люизита, является сложной многокомпонентной системой, содержащей арсенит и арсенат натрия, гидроксид и хлорид натрия, нерастворимые в воде примеси – бентонитовую глину (коллоидная глина, состоящая в основном из минералов группы монтмориллонита $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2nH_2O$).

Указанный продукт необходимо, с одной стороны, разделить на основные базовые компоненты – соединения мышьяка и хлорид натрия, а с другой – трансформировать в товарные продукты [2].

При создании технологической линии переработки АНГ закладывались следующие принципы, обеспечивающие реализацию техпроцесса и охраны окружающей среды:

- проведение основных операций в растворах при мягких условиях осуществления процессов;
- блочный принцип построения линий техпроцесса с осуществлением операций в периодическом режиме;
- независимость работы каждого блока техпроцесса;
- формирование принципа замкнутого цикла по токсичным реагентам;
- минимизация количества твёрдых отходов и жидких стоков с созданием эффективных систем их очистки.

В основе процесса переработки АНГ лежит способ его предварительной подготовки, заключающийся, во-первых, в создании алгоритма перевода базовых компонентов из состава сухой соли в раствор, во-вторых, в отделении от системы части хлорида натрия и, в-третьих, выделения из состава раствора соединений мышьяка. Базовая схема процесса, отвечающая требованиям всех постановочных задач по переработке АНГ при гарантии качества получаемой товарной продукции, приведена на рис. 1.

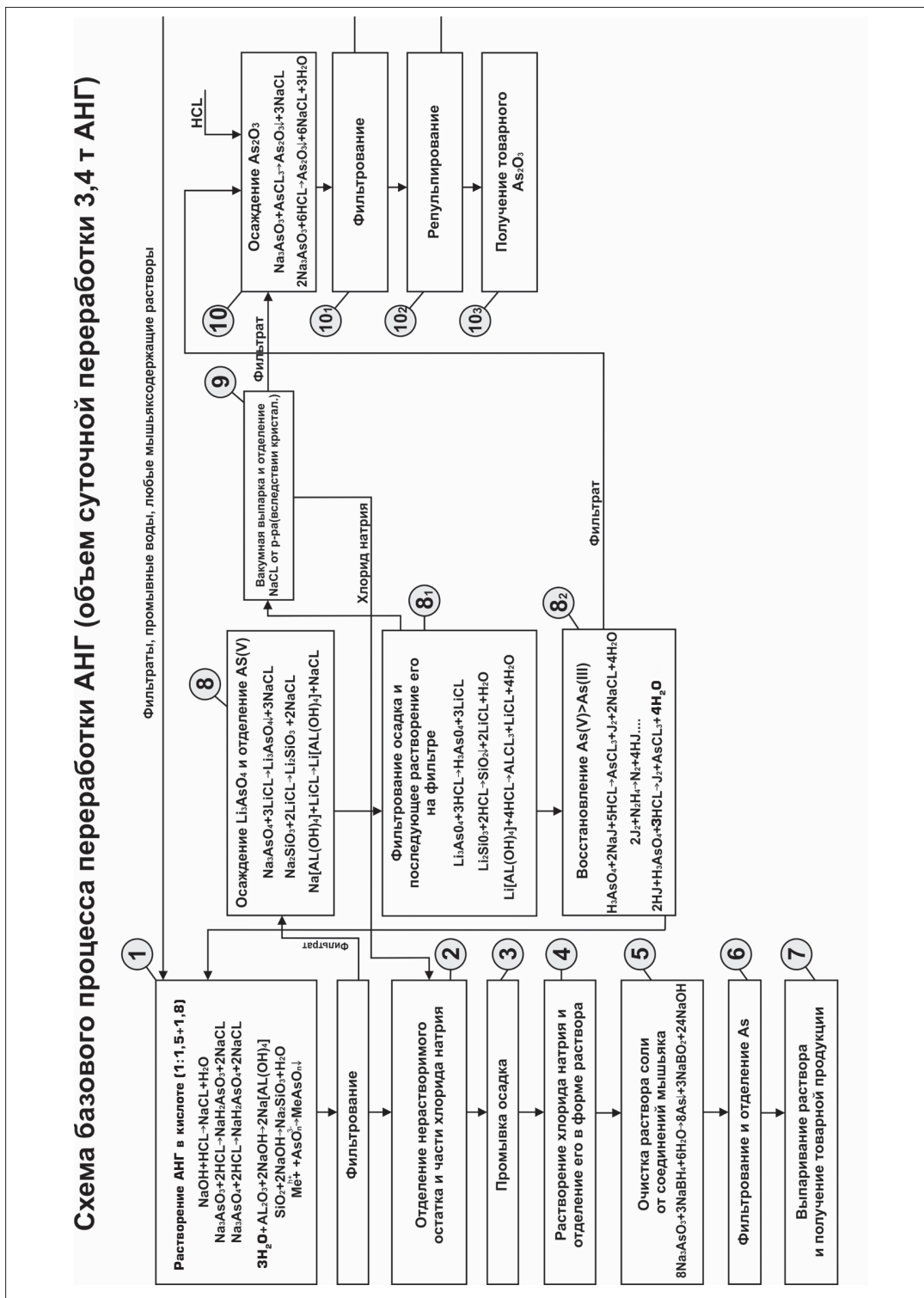


Рис. 1. Схема процесса переработки АНГ в товарные продукты

В техпроцессе переработки АНГ в товарную продукцию (оксид мышьяка и хлорид натрия) можно выделить ключевые стадии, на протекание которых могут влиять состав и свойства арсенита натрия гидролизного:

- отделение из состава АНГ нерастворимых в воде веществ;
- отделение хлорида натрия путём перевода в раствор с последующей его очисткой;

- вывод из состава системы соединений мышьяка (V);
- выпарка раствора до заданной концентрации арсенита натрия;
- репульпирование оксида мышьяка.

Казалось бы, что простое растворение АНГ в воде, с последующей фильтрацией образующейся системы, должно приводить к отделению нерастворимых в воде веществ. Однако многокомпонентный состав АНГ и сильная

щёлочность системы «АНГ-Н₂О» (рН образующего раствора ≥ 12) приводит при перемешивании гетерогенной системы к процессам набухания нерастворимых в воде веществ (независимо от того, сформирован АНГ на основе бентонита или нет) и частичному переходу их частиц в коллоидальную форму, что негативно сказывается на процессах фильтрации на стадии их отделения от гомогенного раствора.

Для ликвидации этого негативного момента был разработан процесс растворения АНГ не в воде, а в водном растворе соляной кислоты, что обеспечивает поддержание рН системы при растворении АНГ на уровне от 8,0 – 9,0.

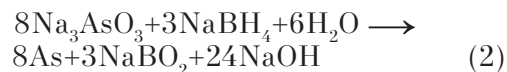
Помимо уменьшения эффекта набухания нерастворимых в воде веществ, процесс контакта АНГ с водно-кислотной системой имеет и другую смысловую нагрузку. В сильно щелочной среде мышьяксодержащие соли присутствуют в системе в форме средних солей, которые позднее придётся переводить в оксид мышьяка (III). Контакт с кислыми растворами приводит к нейтрализации средних солей уже на ранней стадии процесса, с образованием кислых солей и хлорида натрия по схеме:



Экспериментально установлено, что значительные количества хорошо растворимых солей мышьяковой и мышьяковистой кислот приводят к понижению растворимости хлорида натрия на уровень $\approx 13 - 17$ масс. %. Данное обстоятельство приводит к тому, что большое количество хлорида натрия, формируемого в системе АНГ-Н₂О-НСl, остаётся в гетерогенном, нерастворённом состоянии, что позволяет отделять данную соль вместе с нерастворимыми в воде веществами при операции фильтрования.

Образование хлорида натрия, полученного после проведения вышеуказанной технологической операции, опасно для окружающей среды тем, что он, выпадая в осадок, адсорбирует определённое количество соединений мышьяка.

С целью улучшения экологических показателей технологии нами был разработан способ очистки хлорида натрия от соединений мышьяка (III). Хлорид натрия растворяется в заданном количестве воды с формированием 20%-ного раствора, в который далее добавляется заданное количество NaBH₄. При этом процесс восстановления арсенита натрия протекает в щелочной или нейтральной среде:



Далее раствор с выпавшим в осадок мышьяком подвергается операции фильтрования для его отделения. Фильтрат направляется на стадию сорбционной очистки с последующей выпаркой и получением товарного NaCl. Хлорид натрия может быть рекомендован к применению в хлорной промышленности, для приготовления буровых растворов в процессах добычи нефти и газа, а также отраслях, использующих в технологических целях поваренную соль промышленного качества.

Способ получения элементарного мышьяка, применяемый на стадии очистки раствора поваренной соли, является в определённой мере альтернативой электрохимическому процессу восстановления соединений мышьяка (III), осуществляемому на сложном специализированном оборудовании [3]. Разработанный нами способ реализуется в рамках основной (базовой) схемы процесса переработки арсенита натрия гидролизного, в обычном реакторе и практически с любой задаваемой производительностью.

Важно то, что данный способ позволяет получить при переработке АНГ дополнительный товарный продукт – чистый мышьяк.

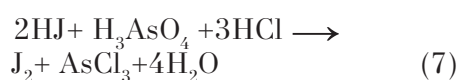
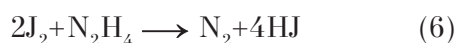
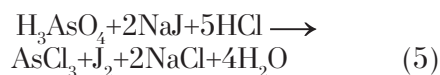
В целях повышения экологичности и безопасности производственного цикла найденное техническое решение используется и для обработки образующихся в технологическом процессе фильтратов, сточных и промывных вод, содержащих остаточные количества соединений мышьяка (III).

Не менее сложной проблемой, решённой при создании технологии переработки АНГ, была задача вывода из технологического процесса арсената натрия и перевод его в соединения мышьяка (III).

Вся сложность обуславливалась отсутствием каких-либо решений, позволяющих вывести арсенат натрия из состава исходной многокомпонентной смеси. Тем не менее целенаправленная работа в этом направлении позволила разработать технологически приемлемый подход, заключающийся в выделении арсенатионов путём их осаждения в виде малорастворимого соединения. При этом присутствующие в исходной системе арсенит и хлорид натрия остаются в растворе, не переходя в труднорастворимые вещества. Искомым осадителем оказался ион лития, в присутствии которого хорошо растворимый арсенат натрия переходит в малорастворимую соль:



Далее арсенат лития растворяется в соляной кислоте последующим восстановлением образующейся мышьяковой кислоты в трихлорид мышьяка комбинированной системой восстановителей (NaJ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$).



Данная операция, помимо вывода из технологического процесса соединений мышьяка (V), важна ещё и тем, что полученные сильноокислые растворы AsCl_3 используются совместно с HCl на стадии получения оксида мышьяка при проведении кислотной нейтрализации щелочного раствора Na_3AsO_3 . А это, в свою очередь, оказывает существенное влияние как на снижение эксплуатационных затрат при переработке АНГ, связанных со значительным уменьшением количества соляной кислоты, используемой на стадии кислотной нейтрализации, так и на повышение выхода оксида мышьяка (III).

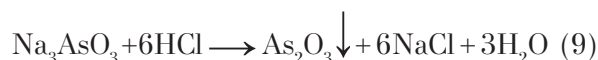
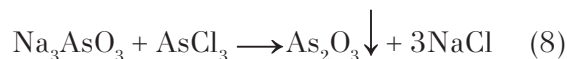
Не менее значимой, по сравнению с приведёнными выше технологическими операциями, является операция упаривания до заданной концентрации по арсениту натрия растворов, идущих на стадию кислотной нейтрализации. Данная операция позволяет снизить время осаждения As_2O_3 при одновременном удалении из состава раствора дополнительного количества хлорида натрия.

Упаривание ведётся с целью до достижения концентрации арсенита натрия до уровня 25,0 – 30,0 масс.%, с охлаждением системы до температуры 10 – 15°C и отделением при этих условиях хлорида натрия. Это приводит к образованию раствора ненасыщенного по отношению к поваренной соли, что положительно сказывается на динамике последующего процесса осаждения мышьяковистого ангидрида.

Выпавший после охлаждения в осадок хлорид натрия отделяется от раствора и выводится на стадию очистки от соединений мышьяка по ранее описанной схеме.

На этом заканчиваются технологические операции разделения АНГ на базовые компоненты, позволяющие получать высококонцентрированный раствор арсенита натрия для его трансформации в оксид мышьяка (III).

Процесс осаждения белого мышьяка проводится путём добавления к раствору арсенита натрия кислого раствора AsCl_3 , полученного на стадии восстановления соединений мышьяка (V), и заданного количества концентрированной соляной кислоты:



Выпавший осадок оксида мышьяка (III) отделяется на фильтре и поступает для очистки на конечную технологическую стадию – репульпирование.

Операция репульпирования заключается в том, что к осадку оксида добавляется рассчитанное количество воды. Получаемая система перемешивается для выведения из состава осадка окклюдированного хлорида натрия и других растворимых примесей.

Проводимая операция позволяет доводить продукт до требований ТУ с получением оксида мышьяка марки технический 1-й сорт (98,0%) или рафинированный 2-й сорт (99,0%).

В заключение необходимо отметить, что все найденные технические решения позволили разработать технологию переработки продукта детоксикации люизита – арсенита натрия гидролизного в товарную продукцию, которая отвечает всем современным требованиям промышленной и экологической безопасности.

Литература

1. Федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации».
2. Демахин А.Г., Олискевич В.В., Сильпягин О.А., Шевченко А.В., Никифоров Г.Е. Технологические аспекты переработки реакционных масс, получаемых при детоксикации люизита в мышьяксодержащую товарную продукцию // Российский химический журнал. 2007. № 2. С. 27-31.
3. Петрунин В.А. и др. Математическое моделирование процесса щелочного гидролиза люизита // Российский химический журнал. 1995. Т. XXXIX. № 4. С. 15-16.