

УДК 66.074 + 661.718.2

Очистка технологических газовых выбросов от мышьякорганических соединений

С. М. Макарошкина, А. Ю. Уткин, В. В. Шелученко, А. И. Конкин

СВЕТЛАНА МИХАЙЛОВНА МАКАРОШКИНА — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ГУП ГосНИИОХТ).

Область научных интересов: очистка газовых выбросов.

АНТОН ЮРЬЕВИЧ УТКИН — кандидат химических наук, начальник лаборатории ГУП ГосНИИОХТ.
Область научных интересов: уничтожение химического оружия.

ВЛАДИСЛАВ ВИКТОРОВИЧ ШЕЛУЧЕНКО — кандидат химических наук, заместитель генерального директора ГУП ГосНИИОХТ. *Область научных интересов: уничтожение химического оружия.*

АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ КОНКИН — ведущий инженер ГУП ГосНИИОХТ. *Область научных интересов: очистка газовых выбросов.*

111024 Москва, шоссе Энтузиастов, д. 23, ГУП ГосНИИОХТ, тел. (095)273-86-30, факс (095)273-22-18.

Защита окружающей среды от загрязнения вредными веществами является важнейшей экологической проблемой. Большую опасность представляет загрязнение окружающей среды соединениями мышьяка. В настоящее время мировой ассортимент мышьяксо-держащих веществ включает около 170 наименований, и существует тенденция к увеличению их потребления и производства [1]. Особенно опасны органические соединения мышьяка, в частности метиларсин, диметиларсиновая кислота, диметиларсин, которые окисляются на воздухе с образованием аэрозоля триоксида мышьяка [2]. При существующих методах очистки антропогенный выброс мышьяка составляет около 40 000 т/год [3]. Утилизация его не может быть осуществлена природными биохимическими процессами, в результате происходит накопление мышьяка в природе.

В апреле 1997 г. вступила в силу Международная конвенция об уничтожении химического оружия, запасы которого включают и мышьяксо-держащие отравляющие вещества, и в связи с этим создаются соответствующие промышленные производства. Поэтому вопросы, связанные с защитой окружающей среды и населения от токсичных соединений, в том числе и мышьякорганических, становятся весьма актуальными.

Большинство известных методов очистки воздуха от соединений мышьяка основаны на окислении мышьяка(III) до мышьяка(V) и улавливании его в виде арсенатов железа жидким поглотителем [4]. При этом концентрация мышьяка в газовых выбросах после очистки составляет более 1 мг/м³. Для глубокой очистки от мышьякорганических соединений в основном применяются адсорбционные методы. В качестве сорбентов используются активные угли, цеолиты, силикагели, алюмогели,

оксиды алюминия и других металлов. Повышение их адсорбционной емкости достигается за счет введения различных активирующих добавок.

Для сорбции арсина применяют в основном оксиды одновалентной меди и цинка [6]; есть сведения об адсорбционно-каталитическом извлечении арсина из газовых потоков с использованием активных углей СКТ, предварительно обработанных аммиаком и раствором иодида калия [7]. Однако многие из материалов, применяемых для сорбции незамещенного арсина, неэффективны для сорбции триалкиларсина. Это вещество хорошо извлекается (до 99%) углем, модифицированным активирующими добавками (металлическое серебро, его оксид или нитрат [8], оксид ванадия [9], сера [10], а также золото в виде хлорида золота или тетрахлораурата аммония [11]). Минимальная концентрация триалкиларсина в газовых выбросах составляет 0,014 мг/м³, что существенно выше допустимых норм (2·10⁻⁴ мг/м³).

Целью нашей работы было решение двух основных задач: разработка технологии глубокой очистки про-

мышленных выбросов от наиболее токсичного соединения 2-хлорвинилдихлорарсина до уровня 2·10⁻⁴ мг/м³ и поиск наиболее эффективного сорбента.

В основу предложенного способа очистки был положен адсорбционный метод, как наиболее рациональный для глубокой очистки больших объемов воздуха с низким содержанием загрязняющих веществ [12].

Методика проведения экспериментов и обсуждение результатов

Исследована сорбция следующих замещенных арсинов: триэтоксарсина (EtO)₃As, триэтиларсина Et₃As, 2-хлорвинилдихлорарсина ClCH=CHAsCl₂ (люизит), бутоксидихлорарсина BuOAsCl₂, дибутоксидихлорарсина (BuO)₂AsCl, трибутиларсина Bu₃As, трибутоксидарсина (BuO)₃As и его изомера (*i*-BuO)₃As (их свойства приведены в табл. 1).

В качестве сорбентов использовали выпускаемые промышленностью активные угли марок АГ и СКТ, ак-

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства замещенных арсинов

Соединение	Мол. масса	<i>t</i> _{кип} , °С	Плотность ρ, г/см ³	Показатель преломления <i>n</i> _D ²⁰	Давление насыщенного пара (20 °С), Па	Летучесть (20 °С), мг/л	Мольный объем <i>V</i> _м , см ³ /моль	Парахор
(EtO) ₃ As	209,0	162,0	1,2073	1,4360	0,47	5,34	173,11	120,00
Et ₃ As	161,0	138,0— 139,0	1,1500	1,4670	1,66	14,63	140,00	106,25
ClCH=CHAsCl ₂	206,5	196,6	1,8793	1,6076	0,40	4,52	109,88	104,46
BuOAsCl ₂	218,0	195,0	1,5050	1,5225	0,35	4,12	144,85	121,48
(BuO) ₂ AsCl	255,5	230,0	1,2220	1,4680	0,11	1,53	209,08	153,86
Bu ₃ As	245,0	245,0	0,995	1,4735	0,17	2,28	246,23	177,40
(BuO) ₃ As	293,0	255,0	1,0703	1,4485	0,11	1,76	273,76	191,24
(<i>i</i> -BuO) ₃ As	293,0	250,0	1,0568	1,4385	0,14	2,24	277,25	191,24

Таблица 2

Характеристика сорбентов

Сорбент	Состав	Размер гранул, мм	Плотность, г/см ³		
			истинная	кажущаяся	насыпная
АГ-3	Активный уголь	1,5—2,5	2,07	0,71	0,44
СКТ	То же	2,0—2,5	1,95	0,29	0,31
СКТ-3	—	2,5—3,0	1,97	0,47	0,37
СКТ-6А	—	1,0—1,5	1,93	0,57	0,35
СКТ-3У	—	3,0—5,0	1,92	0,75	0,43
К-5М	Активный уголь АГ-5 с добавками (CuO, Cu ₂ O, Cr ₂ O ₃ , CuCrO ₄ , Ag ₂ O)	1,0—1,5	3,34	0,68	0,49
Купрамит	Активный уголь АГ-5 с добавкой 5% CuSO ₄	1,5—2,5	2,11	0,58	0,61
Карбогель	Активный уголь АГ-3 с добавкой Al ₂ O ₃	1,5—2,0	1,16	1,04	0,33
Гопкалит	60% MnO ₂ + 40% CuO	1,5—2,0	3,65	1,78	0,98
Оксид алюминия	Al ₂ O ₃	2,5—3,0	3,49	1,31	0,50

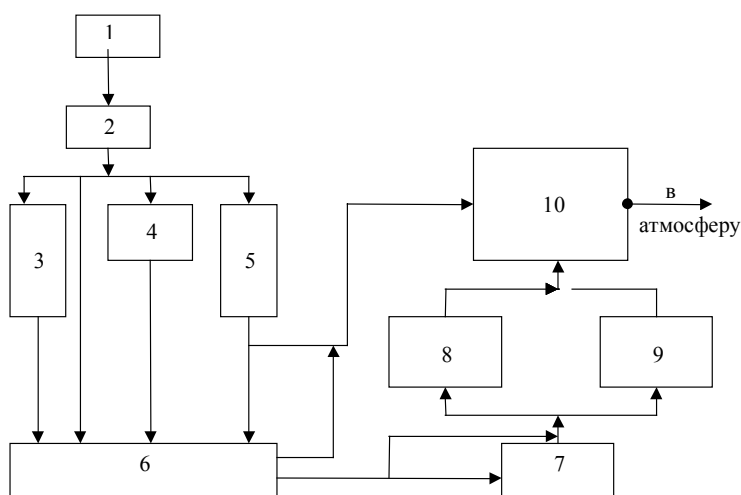


Рис. 1. Принципиальная схема динамической установки:

1 — блок очистки и стабилизации давления воздуха; 2 — блок очистки и осушки воздуха; 3,5 — дозаторы; 4 — регулятор влажности; 6 — камера смешения; 7 — адсорбционный блок; 8 — блок непрерывного контроля на ГАИ-1; 9 — блок отбора проб для количественного анализа; 10 — блок вакуумирования и очистки воздуха

тивные угли с активирующими добавками оксидов и солей и металлоксидные сорбенты (табл. 2).

Для изучения адсорбционных свойств сорбента в динамических условиях была сконструирована установка, схема которой представлена на рис. 1 [13].

Исследуемая газоздушная смесь постоянного состава непрерывно подается с заданной скоростью на колонку с адсорбентом. Стабильность состава газоздушной смеси обеспечивается диффузионным дозатором. Поступление паров исследуемого вещества в газовый поток осуществляется через зазор, образованный стенками цилиндрической трубки и подвижным коаксиальным штоком, позволяющим изменять концентрацию вещества в пределах от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Для определения содержания мышьякорганического соединения в газовой смеси (до и после колонки) ис-

пользовали полярографический и хроматографический методы анализа. Полярографический метод основан на восстановлении мышьяка(III) на ртутном капельном электроде в дифференциальном импульсном режиме; фоном служит 0,1 М НСl. Мышьяк определяли по пику потенциала $-0,4В$ (Ag/AgCl). Предварительно проводили мокрое озонирование пробы путем окисления ее в смеси пероксида водорода и серной кислоты с последующим восстановлением образующегося мышьяка(V) дихлоридом олова и иодидом калия. Далее мышьяк(III) переводили в арсин водородом, образующимся при растворении цинка в растворе НСl, и окисляли его 0,01М раствором $AgNO_3$ до арсенит-иона. После удаления избытка серебра в виде нерастворимого хлорида в растворе измеряли концентрацию мышьяка. Нижний предел определяемой концентрации составляет $5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл.

Газохроматографическим методом определяли 2-хлорвинилдихлорарсин (люизит). Анализ основан на реакции взаимодействия его с этилендитиолом и последующим определением концентрации образующегося продукта на газовом хроматографе с масс-селективным детектором. Предел обнаружения — 10^{-4} мг/мл.

Изучение влияния структурных характеристик сорбентов (пористость P_A , суммарный объем пор V_E), а также рН сорбентов на их равновесную динамическую емкость относительно замещенных арсинов (табл. 3) показало, что структурные характеристики сорбента оказывают существенное влияние на процесс адсорбции. Лучшие результаты получены на активных углях. Каталитические и хемосорбирующие добавки снижают активность углей, что связано с осаждением добавок в основном в объеме макропор и, как следствие, блокирование последних. Кроме того, в поверхностных группах сорбента основного и кислотного характера происходит замещение водорода на ион металла, что может приводить к блокированию активных центров и снижению адсорбционной активности углей. Сравнение динамической емкости сорбентов (см. табл. 3) и их свойств

Таблица 3

Сорбция замещенных арсинов различными сорбентами

Сорбент	Характеристики			Равновесная динамическая емкость, мг/см ³							
	P_A , %	V_E , см ³ /см ³	рН	Et_3As	$BuOAsCl_2$	Bu_3As	$(i-BuO)_3As$	$(EtO)_3As$	$ClCH=CHAsCl_2$	$(BuO)_2AsCl$	$(BuO)_3As$
АГ-3	65,1	0,41	7,75	1,75	0,92	2,71	3,55	2,64	1,47	0,27	0,60
СКТ	85,17	0,61	8,36	1,92	1,00	2,40	1,72	2,32	1,90	0,53	0,83
СКТ-3	76,14	0,59	7,16	1,18	0,23	4,86	4,83	1,53	1,12	0,64	0,8
СКТ-6А	70,34	0,43	7,50	2,30	1,20	3,60	3,92	2,85	1,21	1,00	1,34
СКТ-3У	60,7	0,34	5,63	0,52	0,21	2,22	2,07	1,08	0,50	0,29	0,36
К-5М	79,6	0,57	8,30	1,51	0,81	2,35	2,30	2,33	1,60	0,36	0,72
Купрамит	72,7	0,76	3,28	0,68	0,21	1,82	1,76	0,96	0,76	0,22	0,28
Карбогель	10,4	0,03	6,30	0,72	0,041	0,50	—	—	—	—	—
Гопкалит	51,4	0,27	5,57	0,49	0,69	1,86	2,19	0,92	0,82	0,14	0,17
Al_2O_3	62,4	0,24	5,91	0,14	0,05	2,30	3,38	0,49	0,07	0,06	—

Таблица 4

Заряд атома мышьяка в замещенных арсинах

Соединение	Заряд атома As	Соединение	Заряд атома As
Bu ₃ As	+0,529	(BuO) ₂ AsCl	+0,935
Et ₃ As	+0,532	(i-BuO) ₃ As	+0,99
ClCH=CHAsCl ₂	+0,678	(EtO) ₃ As	+1,021
BuOAsCl ₂	+0,772	(BuO) ₃ As	+1,021

показывает, что корреляция между ними отсутствует.

Нами исследована зависимость эффективности сорбции замещенных арсинов от заряда атома мышьяка в соединении и pH сорбента. Расчет заряда проведен по программе РМ-3 (Polak Ribiere). При этом структура соединения считалась минимизированной, если из различных конфигураций получалась примерно одинаковая геометрия молекулы и минимальная энергия. Затем производили расчет распределения электронной плотности на атомах в молекулах. Показано, что наименьший заряд мышьяка имеет место в отсутствие полярных заместителей в арсине (табл. 4).

Влияние заряда атома мышьяка в соединении и pH сорбента на эффективность сорбции отчетливо прослеживается для замещенных арсинов с полярными заместителями. Лучшие результаты получены для соединений с наименьшим значением заряда атома As в случае их сорбции на сорбентах, обладающих развитой удельной поверхностью и высокой каталитической активностью, с pH 7,15—8,2. Для соединений, не имеющих полярных групп, такой зависимости не отмечено. Характерным для полярных мышьякорганических соединений является специфическая адсорбция, при этом сорбент выступает в качестве донора электронов.

Таким образом, можно предложить следующий способ выбора наиболее эффективных сорбентов применительно к неизвестным мышьякорганическим соединениям: провести анализ строения вещества с определением заряда атома мышьяка, оценить адсорбционные характеристики сорбентов и соотнести их с этой величиной заряда (по аналогии с изученными замещенными арсинами). Такой подход существенно сокращает продолжительность и объем работ по сравнению с традиционным.

На основании полученных результатов разработана принципиальная схема очистки газовых выбросов от 2-хлорвинилдихлорарсина, обеспечивающая снижение концентрации до $2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ (рис. 2) [14]. Газовая смесь

из реактора вакуумным насосом подается в абсорбционную колонну для предварительной очистки от люизита и примесей, а затем — в адсорбер для поглощения люизита. Загрузка и высота слоя сорбента рассчитаны на содержание люизита в смеси после адсорбера $2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³. Перед выбросом в атмосферу газовая смесь подвергается дополнительной очистке в контактном аппарате.

Анализ динамических характеристик сорбентов, полученных при изучении адсорбции 2-хлорвинилдихлорарсина, показал, что наиболее эффективными для него являются активные угли марки СКТ-3, СКТ-6А. Равновесная динамическая емкость угля СКТ-3 при очистке газов до остаточного содержания люизита $2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ составляет 8,62 мг/г (3,18 мг/см³); гидравлическое сопротивление в зависимости от фиктивной скорости потока ($V_{\text{ф}}$, м/с) и высоты слоя (L , см) сорбента равно

$$\Delta p = 12,68 \cdot V_{\text{ф}}^{1,2} \cdot L^{0,95}$$

Изучение процесса массообмена с определением кинетического коэффициента показало, что определяющим фактором в адсорбции является внутренняя диффузия, поэтому проведение процесса при скоростях выше 0,5 м/с приводит к снижению его эффективности. Полученные данные необходимы для инженерных расчетов при проектировании адсорберов и для определения продолжительности их эксплуатации.

Проведена количественная оценка уровня потенциальной опасности функционирования данной системы очистки газовых выбросов. Для этого была использована методология, получившая название концепции анализа риска, построенная по схеме «оценка риска → вероятность возникновения опасного инцидента → последствия данного инцидента», которая позволяет определять соотношение оценок риска.

Для оценки эффективности (качества) очистки газовых смесей применяли следующие критерии:

— эффективность (качество) очистки абгазов (абсорбционная колонка, адсорбер, контактный аппарат);

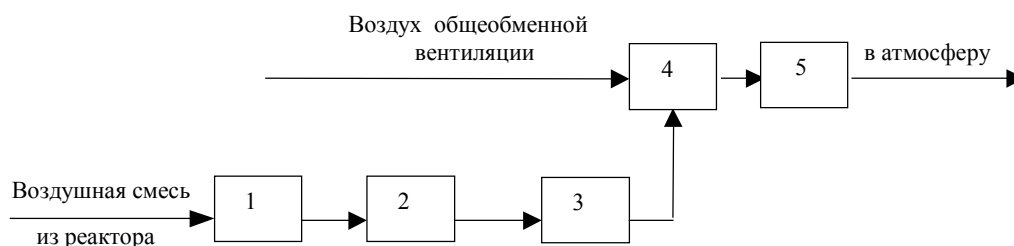


Рис. 2. Принципиальная схема очистки газовых выбросов:

- 1 — абсорбционная колонна; 2 — вакуумный насос; 3 — адсорбер; 4 — контактный аппарат; 5 — вентилятор

- эффективность (качество) очистки вентиляционного воздуха (контактный аппарат);
- эффективность предотвращения газовых выбросов в атмосферу, превышающих ПДК;
- эффективность (качество) сорбента в адсорберах и контактных аппаратах.

Величина обобщенного показателя качества очистки абгазов в абсорбционной колонне по этой методологии составляет 0,9699, контактного аппарата на линии вентиляционного воздуха 0,9983. По шкале оценок показателей эффективность предложенной системы очистки находится в пределах $0,83 \leq x \leq 1$, что оценивается как «отлично» и полностью гарантирует экологическую безопасность окружающей среды и населения.

Заключение

На основании проведенных исследований разработана схема экологически безопасной системы очистки газовых выбросов от 2-хлорвинилдихлор-арсина (люизита), позволяющая снизить его содержание до $2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³. Полученные результаты были реализованы при проектировании объектов уничтожения люизита и его смесей.

Опыт, накопленный в ходе проведенных работ, может быть использован при решении других задач по очистке газовых выбросов на основе адсорбционного метода, при разработке промышленных установок адсорбционной очистки, для оптимизации режима адсорб-

ции в химической, металлургической и других отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992, т. 3, с. 306.
2. Степанова Н.Б. Химическая промышленность за рубежом. М.: НИИТЭХИМ, 1982, № 8, с. 1.
3. Малахов С.Г., Махонко Е.П. Успехи химии, 1990, т. 59, № 11, с. 1777.
4. Торчешников Н.С., Родионов А.Ю. и др. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989, с. 368.
5. Поляков Н.С., Волощук А.М., Губкина М.Л. и др. Тез докл. Всерос. конф. «Химическое разоружение-96. Экология и технология. СЕМДЕТ-96», Ижевск, 1996, с. 66—68.
6. Патенты США № 5024823, 1991; № 5024683, 1991; № 5064626, 1991; патент Франции № 2622564, 1989; Авт. свид. РФ № 1583151, 1990.
7. Кузнецова Т.А., Толмачев А.М., Егоров Е.Н. и др. Ж. физ. химии, 1996, т. 70, № 1, с. 68.
8. Патент США № 4933159, 1990.
9. Патент США № 5096681, 1992.
10. Патент США № 5085844, 1992.
11. Патент США № 4971608, 1990.
12. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1963, с. 413.
13. Патент РФ № 2170134, 2000.
14. Патент РФ № 2170133, 2000.