

- Варфоломеев С.Д., Завьялова Н.В., Холстов В.И. Хим. и биол. безопасность, 2004, № 3–4(15–16), с. 26–35.
53. Simonian A.L., Efremenko E.N., Wild J.R. Anal. Chim. Acta, 2001, v. 444(2), p. 179–186.
54. Viveros L., Paliwal S., McCrae D., Wild J., Simonian A. Sensors Actuat. B – Chem., 2006, v. 115(1), p. 150–157.
55. Yu D., Volponi J., Chhabra S., Brinke C.J., Mulchandani A., Singh A.K. Biosens. Bioelectron., 2005, v. 20(7), p. 1433–1437.
56. Rainina E.I., Efremenko E.N., Varfolomeyev S.D., Simonian A.L., Wild J.R. Ibid., 1996, v. 11, p. 991–1000.
57. Varfolomeyev S., Kurochkin I., Eremenko A., Efremenko E. Pure Appl. Chem., 2002, v. 74(12), p. 2311–2316.
58. Simonian A.L., Good T.A., Wang S.-S., Wild J.R. Anal. Chim. Acta, 2005, v. 534(1), p. 69–77.
59. White B.J., Harmon H.J. Biosens. Bioelectron., 2005, v. 20(10), p. 1977–1983.
60. Schöning M.J., Arzdorf M., Mulchandani P., Chen W., Muchandani A. Sensors, 2003, v. 3, p. 119–127.
61. Lei Y., Mulchandani A., Chen W. Biotechnol. Progr., 2005, v. 21(3), p. 678–681.
62. Briseo-Roa L., Hill J., Notman S., Sellers D., Smith A.P., Timperley C.M., Wetherell J., Williams N.H., Williams G.R., Ferscht A.R., Griffiths A.D. J. Med. Chem., 2006, v. 49(1), p. 246–255.

УДК 623.459.44.004.82

Технологические аспекты переработки реакционных масс, получаемых при детоксикации люизита, в мышьяксодержащую товарную продукцию

А. Г. Демахин, В. В. Олискевич, О. А. Сильнягин, А. В. Шевченко, Г. Е. Никифоров

ООО «НПП Экохим»

НТЦ Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия

В результате конкурса, проведенного в период с 1992 по 1994 гг., для детоксикации люизита на объектах по уничтожению химического оружия (ХО) была выбрана технология, основанная на взаимодействии отравляющего вещества с водным раствором гидроксида натрия. Образующиеся при этом реакционные массы включают большое количество мышьяксодержащих соединений и могут быть использованы для получения различной мышьяксодержащей товарной продукции.

В п. Горный Саратовской области на объекте по уничтожению ХО к концу 2005 года были уничтожены все запасы кожно-нарывных отравляющих веществ, составлявших около 1,4 тыс. тонн, в том числе 255 тонн люизита. В соответствии с принятыми решениями реакционные массы, образующиеся при уничтожении люизита, (около 1670 тонн) будут перерабатываться электрохимическим методом с получением товарного продукта в виде металлического мышьяка. Для этого на объекте создается электролизный участок, позволяющий утилизировать около 240 тонн реакционных масс в год и получать ежегодно до 6 тонн металлического мышьяка.

В марте 2006 года введен в эксплуатацию объект по уничтожению ХО в г. Камбарке Удмуртской Республики, построенный на базе объекта хранения, на котором было сосредоточено около 6,4 тыс. тонн люизита. Для уничтожения такого количества отравляющего вещества на данном объекте реализована технология непрерывной детоксикации люизита методом щелочного гидролиза в реакторе-смесителе струйного типа.

За период функционирования объекта будет получено около 42450 тонн жидких реакционных масс. При таких объемах реакционных масс технология их переработки электрохимическим методом нерациональна как с точки зрения производительности, так и в силу проблем, связанных со сбытом производимой продукции (металлический мышьяк).

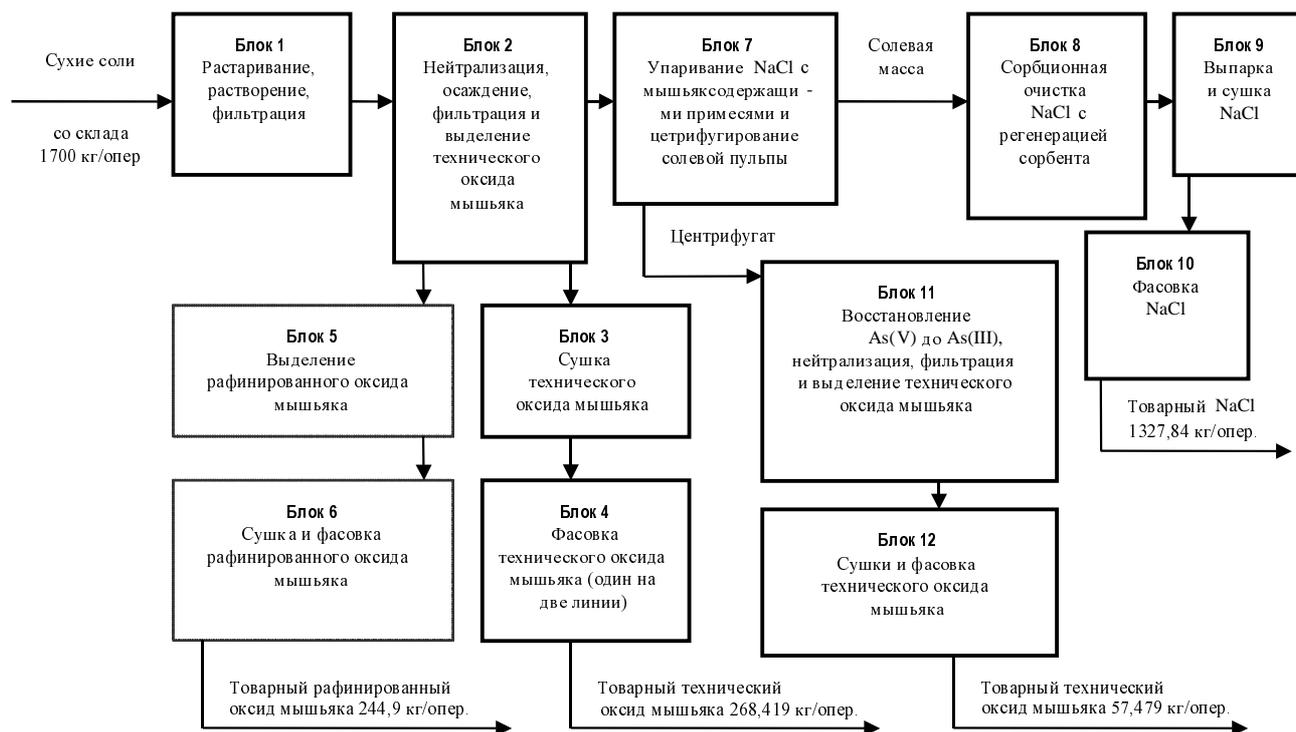
Анализ рынка мышьяксодержащей продукции показывает, что ежегодная мировая потребность в чистом металлическом мышьяке не превышает 1500 тонн. Наиболее востребованным сырьем является оксид мышьяка(III) (мировое производство около 40 тыс. тонн в год), который служит в качестве исходного вещества для получения широкого спектра продуктов хозяйственного назначения. Поэтому для переработки реакционных масс, образующихся на объекте по уничтожению ХО в г. Камбарке, была создана новая высокопроизводительная технология получения концентрата оксида мышьяка(III).

Жидкие реакционные массы, образующиеся при уничтожении люизита на объекте в г. Камбарке Удмуртской Республики, будут утилизироваться на объекте в п. Горный Саратовской области. С целью безопасной транспортировки решено их упаривать до смеси сухих солей (смесь арсенита и арсената натрия, хлорида натрия, едкого натра), получивших название «арсенит натрия гидролизный» (ТУ 2622-159-0487202-2005).

Для переработки около 12 тыс. тонн гидролизного арсенита натрия в товарную мышьяксодержащую продукцию на объекте в п. Горный планируется создать две линии рекуперации. Производительность каждой из них 1000 тонн перерабатываемых сухих солей в год при норме суточной загрузки на две линии 3,4 тонны.

Процесс переработки гидролизного арсенита натрия в товарную продукцию осуществляется следующим образом (см. схему).

Со склада хранения сухие соли подаются в узел растаривания, растворения и фильтрации (блок 1), где они смешиваются сначала с водой, затем с раствором, полученным при переработке гидролизного арсенита натрия по замкнутому циклу. Гетерогенная система перемешивается в течение 1 ч, при этом производится отбор проб для определения содержания арсенит-, арсенат- и хлорид-ионов, а также рН среды. Затем реакционная система фильтруется для отделения ме-

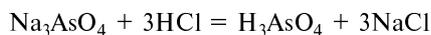
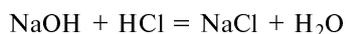


Блок-схема технологии переработки «сухих» реакционных масс

ханических примесей. Прозрачный фильтрат подается в сборную емкость и далее в реактор кислотной нейтрализации (блок 2), а отделенная на фильтре твердая фаза после промывки поступает на переработку в продукт 4 класса опасности, который направляется на хранение.

В реактор-нейтрализатор, где собирается фильтрат с $\text{pH} > 11$, порциями подается концентрированная соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) до достижения $\text{pH} = 6$.

В реакторе протекают следующие основные реакции:



Образующаяся суспензия из реактора направляется на отделение твердой фазы оксида мышьяка в центрифугу. Выделенный оксид промывается небольшими порциями дистиллированной воды, вновь подсушивается (блок 3) и направляется на узел фасовки технического оксида мышьяка (блок 4).

При необходимости получения оксида мышьяка с содержанием основного вещества более 95% технический оксид мышьяка из узла фильтрации и выделения направляется в узел рафинирования (блок 5), где в результате операций растворения, охлаждения и кристаллизации с последующей фильтрацией получается оксид мышьяка требуемой чистоты.

Фильтрат после выделения технического оксида мышьяка поступает на узел упаривания и центрифугирования солевой пульпы (блок 7) для удаления хлорида натрия. Здесь к фильтрату в промежуточной ем-

кости добавляется раствор гидроксида натрия в количестве, необходимом для достижения $\text{pH} = 10$. Далее фильтрат поступает в выпарной аппарат для удаления приблизительно 80% воды и образования соляной пульпы.

Суспензия выделенной соли подается на центрифугу для отделения хлорида натрия, выделенный хлорид натрия направляется на дальнейшую очистку в узле сорбционной очистки (блок 8), упаривается, сушится (блок 9) и фасуется (блок 10).

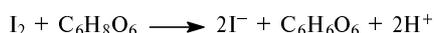
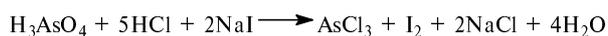
Центрифугат, образующийся после отделения солевой массы (блок 7), собирается в накопительной емкости, и из него дополнительно выделяют оксид мышьяка(III) при восстановлении имеющихся в растворе арсенатов до арсенитов. Подобрана специальная система восстановителей.

В реакционную систему вводятся иодид-ионы, обеспечивающие быстрое восстановление соединений мышьяка(V) до соединений мышьяка(III). Для регенерации расходуемых в окислительно-восстановительном процессе иодид-ионов используется второй восстановитель — аскорбиновая кислота. Этот восстановитель не может перевести соединения мышьяка(V) в соединения мышьяка(III), но он восстанавливает образующийся в системе иод снова до иодид-ионов.

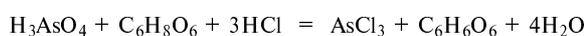
Таким образом, в системе создаются условия для возврата в реакционную систему иодид-ионов, восстанавливающих новые количества соединений мышьяка(V), и тем самым появляется возможность снизить их начальную концентрацию в 10—500 раз. Иодид-ионы фактически начинают выполнять функции катализатора, обеспечивая необходимую скорость процесса восстановления мышьяковой кислоты.

Для проведения процесса восстановления центрифугат подкисляют до $\text{pH} = 0-1$, дозируя соляную кислоту в реактор при включенной мешалке (блок II). После этого вводят при перемешивании 5%-ный раствор аскорбиновой кислоты в соляной кислоте в количестве на 2% больше, чем теоретически необходимо для полного восстановления мышьяка(V), затем дозируют 10%-ный водный раствор иодида натрия в количестве 2% от теоретического для полного восстановления соединений мышьяка (V).

Процесс восстановления осуществляется при температуре 60–70 °С в течение 1–1,5 ч при постоянном перемешивании. Протекают следующие реакции:



Суммарная реакция:



При этом образуется продукт окисления аскорбиновой кислоты (2,3-дикетогулоновая кислота), который легко может быть восстановлен обратно в аскорбиновую кислоту.

При достижении предела растворимости продукта окисления аскорбиновой кислоты образовавшийся осадок частично отделяется на фильтрах. Кроме продуктов окисления аскорбиновой кислоты, на фильтрах осаждаются оксид кремния, оксид алюминия, окрашивающие примеси и примеси органических веществ.

Иодид натрия, остающийся в растворенном состоянии, циркулирует в технологическом цикле, играя роль катализатора в процессе восстановления As(V) в As(III), расход его остается постоянным.

Далее очищенный от примесей фильтрат собирают в реактор и при включенной мешалке порциями подают раствор щелочи (42%-ный NaOH). При достиже-

нии $\text{pH} = 5,8-6,2$ начинает выпадать в осадок оксид мышьяка:



Выделение оксида мышьяка происходит в течение 4–6 ч. По истечении заданного времени суспензия поступает на стадию фильтрации. Осадок промывается водой, сушится и фасуется. Таким образом получается дополнительно до 15% оксида мышьяка.

Следует отметить, что представленный подход к рациональной переработке соединений мышьяка(V) в соединения мышьяка(III) может быть реализован не только в рамках описанного технологического процесса, но и в процессах переработки мышьяксодержащих руд.

В заключение укажем основные принципы, заложенные в описанный технологический процесс:

- безопасность и экологичность производственного процесса;
- возможность разовой переработки различных объемов реакционных масс;
- периодичность проведения последовательных операций технологического процесса;
- блочный принцип построения технологической линии;
- независимость работы каждого блока технологической линии;
- наиболее мягкие условия проведения процессов;
- возможность получения товарной продукции различного качества.

Итак, предлагаемый подход рекуперации реакционных масс, образующихся при детоксикации люизита, позволяет получать товарный технический оксид мышьяка(III), из которого можно нарабатывать продукт высокой степени чистоты, необходимый для производства материалов, используемых в высокотехнологичных отраслях промышленности. Второй продукт технологического процесса — хлорид натрия — может использоваться как самостоятельная товарная продукция в различных областях народного хозяйства.