

Рис. 2. Фазовая диаграмма двойной системы роданид калия – вода; l – жидкая фаза, $S_{\alpha-KNCS}$ – орторомбическая модификация роданида калия, $S_{\beta-KNCS}$ – тетрагональная модификация роданида калия; E – точка, отвечающая составу жидкой фазы эвтектики

Таким образом, определенный нами состав жидкой фазы эвтектики практически совпал с результатами работы [2], а температура эвтектики ниже значений температур, приведенных в [2, 3].

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания № 2014/203 (код проекта 1255) Минобрнауки России.

Список литературы

1. Севрюгин А. В., Ильин К. К. Влияние роданида калия на взаимную растворимость компонентов, состав и температуру критического раствора двойной системы вода–н-бутиловый спирт // X Междунар. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу : сб. тр. : в 2 т. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. Т. 2. С. 154–158.
2. Chretien A., Hoffer O. Existence de deux hydrates du thiocyanate de potassium // Compt. Rend. 1935. Vol. 201. P. 1131–1133.
3. Справочник по растворимости : Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова : в 2 т. Т. I, кн. 1. 1961 ; Т. I, кн. 2. 1962. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961, 1962.
4. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
5. Ильин К. К., Синегубова С. И., Демахин А. Г. Руководство к практическим занятиям по физико-химическому анализу двухкомпонентных систем. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1990. 63 с.

УДК 623.459.44.8

ПЕРЕРАБОТКА РЕАКЦИОННЫХ МАСС ЛЮИЗИТА В ТОВАРНУЮ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩУЮ ПРОДУКЦИЮ

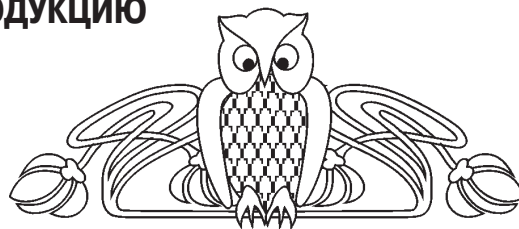
А. Г. Демахин¹, С. В. Акчурин², Д. А. Елисеев³, Ю. Г. Радюшкин¹

¹ ФБУ «ГосНИИЭНП», Саратов

² ООО НИТЦ «Экохим», Саратов

³ ОАО ВНИПИ Газдобыча, Саратов

E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru



В статье представлены результаты по разработке технических решений процесса переработки продуктов детоксикации люизита в оксид мышьяка (III). Приведена общая схема и рассмотрены основные технологические операции указанного процесса. Особое внимание в работе уделяется способу выведения из системы соединений мышьяка (V), которые могут загрязнить конечный продукт.

Ключевые слова: реакционные массы, арсенит натрия гидролизный, технология переработки, элементный мышьяк, оксид мышьяка (III).

Processing of Reaction Masses of Lewisite in Arsenic-contain Commercial Products

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin, D. A. Eliseev, U. G. Radyushkin

The article presents the results of the development of technical decisions of processing of products detoxification lewisite in the arsenic oxide (III). Shows a general scheme and the basic process steps of this process. Particular attention is paid to the method of removal of



arsenic (V) from the system, which can contaminate the final product.

Key words: reaction masses, sodium arsenite hydrolysis, technology of processing, arsenic, arsenic oxide (III).

В настоящее время на ФКП «Горный» находится 12500 т реакционных масс люизита, полученных на объекте по уничтожению химического оружия (ХО) в г. Камбарка (Удмуртская Республика) по ТУ 2622-159-0487202-2005, которые хранятся в форме сухих солей, имеющих тривиальное название «арсенит натрия гидролизный» (АНГ).

Для успешного завершения процесса уничтожения ХО необходимо разработать и реализовать технические решения по экологически и технологически безопасным способам переработки АНГ с получением востребованной мышьяксодержащей продукции.

Указанные реакционные массы являются концентратом солей мышьяка (III) и (V) и хлорида натрия [1]. Данный концентрат, в силу наличия незначительного количества примесей металлов, является отличным сырьем для получения различных востребованных соединений мышьяка.

Анализ рынка таких соединений показывает, что наиболее востребованной продукцией является оксид мышьяка (III) и элементный мышьяк [2]. Именно поэтому большинство разработанных способов переработки реакционных масс люизита было направлено на получение указанных продуктов [3–10].

Рассмотрение и сравнение методов получения элементного мышьяка путем электролиза [3–4], применение различных восстановителей в ходе реализации «мокрых» способов [5–7] отражают сложность процессов, особенно на стадии сушки получаемого мышьяка, наличия широкого спектра отходов, образующихся в значительных количествах и требующих дополнительных решений по их утилизации. В силу этого мы рекомендуем проводить получение элементного мышьяка путем восстановления «белого» мышьяка углеродом или оксидом углерода (II) на базе классических способов и стандартного оборудования [2].

Вышеизложенное, наряду с широкой областью применения оксида мышьяка (III), акцентирует внимание на тех технологиях переработки АНГ, которые направлены на получение именно этого продукта [8–10]. В настоящее время в России не производится даже технический оксид мышьяка, не говоря о рафинированной продукции, производимой в СССР объемом до 2000 т/год.

Производственные возможности ФКП «Горный» могут обеспечить потребности страны в

чистой и особо чистой продукции для стекольной отрасли и особенно при получении специальных оптических стекол и оптоволоконной продукции.

Нами были разработаны различные схемы переработки АНГ с получением технического оксида мышьяка [10–12], а также методы и аппаратура его очистки [13–14].

Среди них выделим процесс, обеспечивающий высокую экологическую безопасность его проведения в рамках замкнутого технологического цикла по соединениям мышьяка [15–16].

Однако испытание данной схемы процесса на пилотной установке на объекте «Горный» выявило ряд существенных затруднений при проведении отдельных операций. Так, проведение процессов растворения АНГ в кислых растворах приводило к выпадению в твердую фазу больших количеств хлорида натрия, что создавало значительные трудности при последующей операции отделения «нерастворимых в воде веществ» (бентонитовой глины) путем фильтрации.

Указанное обстоятельство потребовало изменения общей схемы при сохранении базовых принципов, обеспечивающих реализацию техпроцесса и охрану окружающей среды:

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

Эта схема процесса, отвечающая требованиям всех постановочных задач по переработке АНГ при гарантии качества получаемой продукции, приведена на рисунке.

Со склада хранения АНГ подается в узел растаривания и растворения, где сухие соли сначала растариваются затем смешиваются на первом цикле с водой, а на последующих – с промывными водами основного технологического цикла, с образованием гетерогенной системы состава «водный раствор мышьяксодержащих соединений – нерастворимые в воде вещества». Для завершения процесса растворения основных компонентов (соединения мышьяка и хлорид натрия) достаточно 1 ч.

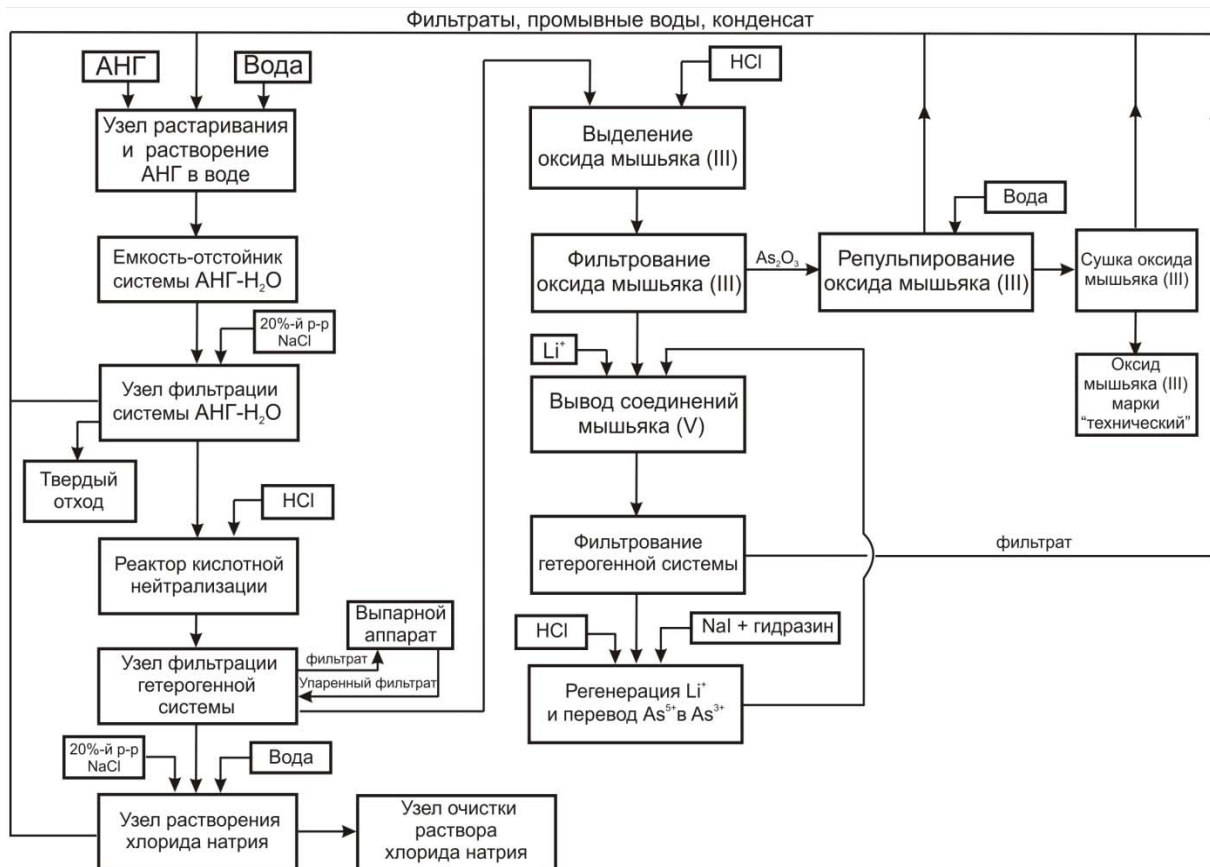


Рис. 1. Общая схема процесса переработки АНГ в товарную продукцию

Сформированная гетерогенная система перекачивается в отстойник, обеспечивающий коагуляцию «нерастворимых в воде веществ» в нижней зоне и образование раствора основных компонентов. Раствор после осветления направляется на фильтр, для отделения мелкодисперсных примесей и далее в реактор для выделения хлорида натрия. После этого на фильтр направляется осевшая бентонитовая глина, которая после отделения оставшегося фильтрата промывается 20%-м раствором хлорида натрия от остаточных количеств соединения мышьяка. Паста отфильтрованной глины собирается в бункере-приемнике и далее направляется на полигон для захоронения как отход 4-го класса опасности. Промывные воды поступают на следующий цикл растворения АНГ.

Полученный фильтрат, фактически представляющий собой водный раствор арсенита, арсената и хлорида натрия, поступает в реактор кислотной нейтрализации. В этом реакторе к фильтрату, имеющему $\text{pH} \geq 11$, порциями подается концентрированная соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) до достижения $\text{pH} 8,0\text{--}9,0$.

В реакторе протекают следующие основные реакции:



Подкисление системы до указанных значений pH приводит к ряду положительных сторон:

- возникновение существенного различия в величинах растворимости образующихся кислых солей мышьяка и хлорида натрия, приводящее к выделению последнего из системы в твердом состоянии, позволяя значительно упрощать состав гомогенного раствора за счет высаливающего эффекта мышьяксодержащих солей;

- уменьшение компонентности системы за счет нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой;

- уменьшение объема раствора;

- снижение количеств соляной кислоты на дальнейшем этапе перевода мышьяксодержащих солей в оксид мышьяка.

Введение оптимальных количеств соляной кислоты не дает возможность арсениту и арсенату натрия достигать значений своей раство-



римости, в то же время поддерживая наличие в системе поваренной соли на уровне 15–19%. При этих условиях значительная часть хлорида натрия (35–65%) выделяется из состава системы в виде твердой фазы, чем и обуславливается высокая эффективность первичного разделения АНГ на базовые компоненты.

Основным преимуществом изложенного подхода является его универсальность и простота проведения операций технологического процесса. Подход не требует точного учета состава АНГ, что актуально по причине его непостоянства, алгоритма норм расхода компонентов. Единственным параметром, который нужно контролировать, является рН системы (8,0–9,0).

Нейтрализация системы до заданной величины рН и дальнейшее перемешивание проводят в течение 1,5–2,0 часов. Далее формирующуюся композицию фильтруют. Полученный после описанной операции фильтрат направляется в выпарной аппарат для удаления излишков воды, с целью повышения концентрации мышьяксо-держущих соединений (25–30%) и выделения из системы дополнительных количеств хлористого натрия. Образующуюся гетерогенную систему отделяют на фильтровальном аппарате.

Отделенный на фильтре осадок – хлорид натрия, содержащий некоторое количество адсорбированных соединений мышьяка, промывается несколькими порциями 20%-го раствора хлорида натрия, после чего промывные воды также поступают на операцию растворения АНГ. Отмытый хлорид натрия растворяется в определенном количестве воды с образованием 20%-го раствора, который затем поступает на операцию очистки от соединений мышьяка реагентными и адсорбционными методами с последующим выпариванием и сушкой и получением в итоге в качестве товарного продукта хлористого натрия марки «промышленный», который может быть применим как сырье в хлорной промышленности или для получения жидкостей глушения в нефтяной и газовой отраслях. Образующийся водный конденсат используется для приготовления всех необходимых растворов, для промывки осадков в технологических операциях, для растворения сухих солей на начальной стадии процесса.

Насыщенный по соединениям мышьяка фильтрат поступает на операцию выделения оксида мышьяка (III) в реактор, аналогичный тому, который использовался на операции растворения АНГ. На этой стадии в систему вносится концентрированная соляная кислота до достижения

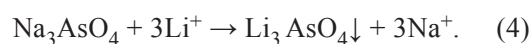
величины рН $6,0 \pm 0,2$, при этом в реакторе протекает следующая реакция:



Известно, что процесс осаждения As_2O_3 из разбавленных и умеренных по концентрации растворов кинетически протекает очень медленно – в течение 8–16 ч. При разработанных нами условиях процесс осаждения оксида мышьяка начинается практически сразу после добавления реагентов и кинетически протекает в течение 1,0–1,5 ч при перемешивании системы и температуре окружающей среды.

Образующаяся суспензия из реактора направляется на отделение твердой фазы, которая затем подвергается репульпированию в воде для удаления окклюзированной поваренной соли, с получением оксида мышьяка (III) марки «технический».

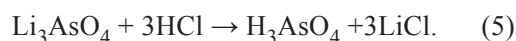
Фильтрат, полученный после процесса выделения оксида мышьяка, содержит в своем составе наряду с определенным количеством растворенных соединений мышьяка (III), также и соединения мышьяка (V), которые в дальнейшем могут загрязнить конечный продукт. Было установлено, что вывод указанных соединений из состава системы возможен путем перевода их в труднорастворимое соединение с использованием в качестве осадителя иона лития. При его действии на щелочные растворы с наличием арсенат-ионов происходит осаждение арсената лития:



Для ускорения реакции и формирования осадка в форме более удобной для фильтрования процесс проводят при нагревании до 50–70°C в течение 1–1,5 ч.

Уникальность данного осадителя в том, что он осаждает только арсенат-ионы, сохраняя при этом арсенит-ионы в растворенном состоянии.

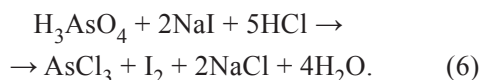
Осадок арсената лития, отделенный от раствора путем фильтрования, далее закисляется соляной кислотой:



Поскольку мышьяковая кислота обладает достаточно сильными окислительными свойствами, восстанавливаясь в кислой среде до мышьяковистой кислоты, то необходимо подобрать удобный восстановитель, который, с одной стороны, обеспечивал бы достаточную полноту прохождения процесса, а с другой – не загрязнял бы состав всей системы продуктами окисления.

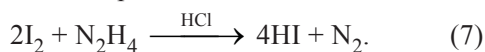


С первой точки зрения очень удобным восстановителем может быть иодид натрия, который в кислой среде восстанавливает мышьяковую кислоту по реакции:



Однако в качестве одного из продуктов реакции выделяется иод, причем в больших количествах, что будет приводить к загрязнению системы.

Для нивелирования указанного недостатка (загрязнения системы иодом) при использовании в качестве восстановителя иодида натрия была выдвинута идея применения комбинированного восстановителя – иодида натрия с солянокислым гидразином. Второй восстановитель в силу своих окислительно-восстановительных свойств не может восстанавливать мышьяковую кислоту, но может переводить образующийся в системе иод до иодида по реакции:



Тем самым в системе создаются условия повторного возврата в реакцию систему иодионов, восстанавливающих новые количества соединений мышьяка (V). Установленный факт позволяет понизить начальную концентрацию иодида натрия, который без гидразина должен быть введен в систему в количестве необходимом на полное восстановление мышьяковой кислоты по реакции (6). С участием же второго восстановителя количество иодида берется в 10–500 раз меньше, причем меньшая концентрационная граница вводимого восстановителя фактически обуславливается только скоростью процесса. Так, при введении NaI в количестве менее 0,2 мас. % от того, которое необходимо на полное восстановление As (V), время процесса восстановления начинает превышать три часа, что неудобно в технологическом плане. Таким образом, введение в систему второго восстановителя позволяет минимизировать количество первого (иодида), который фактически начинает выполнять функции катализатора, обеспечивая необходимую скорость процесса. Полученная после восстановления система, содержащая регенерированный хлорид лития, вновь направляется на операцию осаждения арсенат-ионов, тем самым обеспечивается замкнутый цикл по достаточно дорогому реагенту-осадителю – хлориду лития.

Разработанный подход переработки АНГ, образующегося при щелочной детоксикации

люизита, был протестирован на пилотной установке и позволил получить оксид мышьяка (III) марки «технический», с содержанием основного вещества на уровне 97,0 мас. %, который, в свою очередь, может служить сырьем для получения продуктов более высокой степени чистоты, используемых в различных высокотехнологичных отраслях промышленности.

Список литературы

1. Демахин А. Г., Акчурин С. В., Растегаев О. Ю., Ченцов А. М., Рыжков А. В., Малишевский А. О. Физико-химические свойства образцов промышленных партий «арсенита натрия гидролизного» // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 3. С. 81–86.
2. Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. Мышьяк / под ред. Г. А. Толстикова. Новосибирск: Сиб. универ. изд-во, 2004. 367 с.
3. Пат. 2009276 Российская Федерация, МПК С1 С25С5/02. Способ получения тонкодисперсного порошка элементного мышьяка путем электролиза водно-щелочных растворов его соединений / Петрунин В. А. и др.; заявитель Петрунин В. А., патентообладатель Баранов Ю. И. № 5035609/02; заявл. 02.04.1992; опубл. 15.03.1994. 3 с.
4. Петрунин В. А., Баранов Ю. И., Кузнецов Б. А., Русанов В. М., Горский В. Г., Швырев Б. В., Смирягина Т. Г., Сохадзе Л. А., Превезенцев Ю. В., Гореленко С. В. Математическое моделирование процесса щелочного гидролиза люизита // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1995. Т. 39, вып. 4. С. 15–16.
5. Отчет ФГУП «ГосНИИОХТ» Исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки по переработке реакционных масс, получающихся при уничтожении люизита. М., 2005. 385 с.
6. Демахин А. Г., Елисеев Д. А., Кузнецов Н. Н., Олискевич В. В. Способ переработки продуктов щелочного гидролиза люизита в элементный мышьяк и хлорид натрия // Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты: сб. науч. тр. 2009. Вып. 12. С. 22–24.
7. Чулис В. Н., Растегаев О. Ю., Шевченко А. В. Приоритетные направления репрофилирования объектов по уничтожению химического оружия: пример перспективного развития производства по переработке мышьяксодержащих реакционных масс и отходов на объекте «Горный» // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2010. Т. 44, вып. 4. С. 125–129.
8. Пат. 2192297 Российская Федерация, МПК С1 А62D3/00, С01G28/00. Способ переработки реакционных масс, образующихся в процессе детоксикации люизита / Демахин А. Г. и др.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П. №2001128698/12; заявл. 25.10.2001; опубл. 10.11.2002. 3 с.
9. Пат. 2198707 Российская Федерация, МПК С1 А62D3/00. Способ переработки продуктов детокси-



- кации люизита / Демахин А. Г., Севостьянов В. П., Радюшкин Ю. Г.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П. № 2001133997/12; заявл. 13.12.2001; опубл. 20.02.2003. 3 с.
10. Демахин А. Г., Олискевич В. В., Шуйский Г. Н., Коцарев В. В., Сильнягин О. А., Кузнецов А. Н. Рекуперация реакционных масс процесса детоксикации люизита // Проблема уничтожения и утилизации ОМП. 2005. № 1. С. 18–24.
11. Демахин А. Г., Олискевич В. В., Сильнягин О. А., Шевченко А. В., Никифоров Г. Е. Технологические аспекты переработки реакционных масс, получаемых при детоксикации люизита, в мышьяксодержащую товарную продукцию // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2007. Т. 41, вып. 2. С. 29–31.
12. Демахин А. Г., Олискевич В. В., Сильнягин О. А., Рамазанов К. Р. Процесс получения технического и рафинированного оксида мышьяка // Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты : сб. науч. тр. 2006. Вып. 6. С. 88–91.
13. Пат. 2232719 Российская Федерация, МПК 7 C01G28/00, C01B13/14. Способ получения оксида мышьяка особой чистоты / Демахин А. Г. и др.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П., Косенко С. И. № 2001133998/15; заявл. 13.12.2001; опубл. 20.07.2004. 3 с.
14. Пат. 2163889 Российская Федерация, МПК 7 C01G28/00, C22B30/04. Способ получения оксида мышьяка / Демахин А. Г. и др.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, Демахин А. Г., Наливайко А. И., Косенко С. И., патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П., Косенко С. И. № 2000104661/02; заявл. 24.02.2000; опубл. 10.03.2001. 3 с.
15. Елисеев Д. А., Демахин А. Г., Чупис В. Н., Олискевич В. В. Процесс переработки продукта детоксикации люизита – арсенита натрия гидролизного в аспекте охраны окружающей среды и экологической безопасности // Теоретическая и прикладная экология. 2008. Т. 4, № 4. С. 103–106.
16. Демахин А. Г., Елисеев Д. А., Кузнецов Н. Н. Физико-химические основы процесса рекуперации продуктов детоксикации люизита в товарную продукцию // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2010. Т. 44, вып. 4. С. 122–125.

УДК 541.183

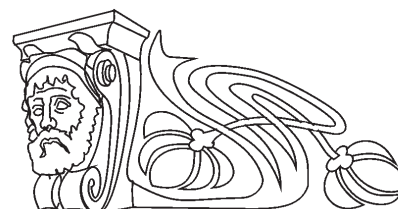
СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИГИДРОКСОКАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА (III) И АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ»

Д. Н. Комов, Н. В. Никитина, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет
E-mail: kazarinovia@mail.ru

Проведено модифицирование природного бентонита полигидрооксикационными железа (III) и алюминия методом «золь-гель». Установлено, что модифицирование природного бентонита полигидрооксикационными железа (III) и алюминия приводит к изменению его химического состава, структурных и сорбционных свойств. Показано, что модифицированные сорбенты являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5–6.0 нм. Величина удельной поверхности сорбентов зависит от способа модифицирования и количества вводимого модифицирующего компонента (железа (III) или алюминия). Изучена сорбционная способность исследуемых сорбентов по отношению к перманганат-анионам. Установлено, что по форме изотермы адсорбции в этом случае имеют вид изотермы Ленгмюра. Показано, что модифицирование бентонита полигидрооксикационными железа (III) и алюминия приводит к существенному повышению сорбционной емкости по отношению к перманганат-ионам.

Ключевые слова: бентонит, наносорбент, пористая структура, удельная поверхность, сорбция перманганат-иона, полигидрооксикации.



Sorbents Based on Natural Bentonites Modified with Iron (III) and Aluminum Polyhydroxocations by the Sol-Gel Method

D. N. Komov, N. V. Nikitina, I. A. Kazarinov

Natural bentonite was modified with iron (III) and aluminum polyhydroxocations by the sol-gel technique. This modification of natural bentonite has been found to cause changes in its chemical composition, structural and sorption properties. The modified sorbents are fine-porous (nanostructured) objects with the predominance of 1.5–6.0 nm pore size. The specific surface area of our sorbents depends on the method of modification and the amount of the modifying component introduced (iron (III) or aluminum). The sorption capacity of the sorbents for permanganate anions was studied. The adsorption isotherms in this case are like Langmuir's one by shape. The modification of bentonite with iron (III) and aluminum polyhydroxocations causes a significant increase in its sorption capacity for permanganate ions.

Key words: bentonite, nanosorbent, pore structure, surface area, permanganate ion sorption, polyhydroxocations.