

**СНИЖЕНИЕ КЛАССА ОПАСНОСТИ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ
ОТХОДОВ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ЛИКВИДАЦИИ
ПОСЛЕДСТВИЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НА ОБЪЕКТАХ ПО УНИЧТОЖЕНИЮ
ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ**

Исаев И.Н., Ларионов А.Н.

*Федеральное бюджетное учреждение «Федеральное управление по безопасному
хранению и уничтожению химического оружия при Министерстве промышленности и
торговли Российской Федерации», 115487 г. Москва, ул. Садовники 4а*

8-499-968-65-66 fubhuho-8@mil.ru

Резюме. В проведенном исследовании обоснована необходимость разработки и поиска новых технических решений по утилизации мышьяксодержащих сточных. Проведен анализ существующих методов и способов очистки от соединений мышьяка сточных вод образующихся на предприятиях различных отраслей народного хозяйства. Описана разработанная технологическая схема переработки мышьяксодержащих сточных вод, образованных в процессах, сопутствующих уничтожению кожно-нарывных отравляющих веществ.

Ключевые слова: мышьяк, сточные воды, утилизация.

**REDUCTION OF THE RISK CLASS OF ARSENIC-CONTAINING WATER WASTE IN
CARRYING OUT MEASURES TO ELIMINATE THE CONSEQUENCES OF
ACTIVITIES AT CHEMICAL WEAPONS DESTRUCTION FACILITIES**

Isaev I.N., Larionov A.N.

*Federal budget institution "Federal Office for the Safe Storage and Destruction of Chemical
Weapons under the Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation",
115487 Moscow, ul. Gardeners 4a*

Abstract. The study substantiates the need to develop and search for new technical solutions for the disposal of arsenic-containing waste. The analysis of existing methods and methods for purification of arsenic compounds from wastewater generated at enterprises of various sectors of the economy is carried out. The developed technological scheme for the processing of arsenic-containing wastes formed during the accompanying processes from the destruction of skin-vesicant toxic agents.

Key words: arsenic, waste water, disposal.

Введение.

В результате уничтожения химических боеприпасов, снаряженных ипритно-люизитными смесями и люизитом, на объектах по уничтожению химического оружия образовалось большое количество мышьяксодержащих сточных вод (МСВ). Проведение операций по промывке изделий определенными композициями органических и неорганических реагентов привело к образованию в сточных водах смеси ряда органических веществ с высокими температурами кипения, а также компонентов, обуславливающих высокое значение рН среды. В совокупности эти факторы не позволили внедрить общепринятые методы связывания мышьяка, а предопределили поиск методов и способов, направленных на снижение концентрации мышьяка для окончательной утилизации МСВ.

Основными критериями разработки приоритетных методов очистки среди возможных альтернативных вариантов являются: безопасность, экологическая чистота, техническое совершенство, ресурсоемкость, экономическая приемлемость, отработанность технологических процессов.

Переработка сточных вод является одной из важнейших задач, с которой сталкиваются подавляющее большинство предприятий цветной металлургии, химической промышленности, предприятий по уничтожению химического оружия и т.д. Состав сточных вод может быть различным, однако, в большинстве случаев, их слив в водоемы невозможен из-за превышения содержания токсичных примесей, а, в частности, мышьяка (III, V) по сравнению с нормируемыми показателями. Так в воде, поступающей на сооружения полной биологической очистки, ПДК элемента ограничиваются пределом 0,1 мг/л, в питьевой воде - 0,05 мг/л, а по требованиям Всемирной организации здравоохранения - 0,01 мг/л. Указанные обстоятельства определяют необходимость проведения мероприятий по доочистке сточных вод от примесей с целью уменьшения их концентраций до предельно допустимых значений [1].

Таким образом, разработка методов и способов очистки мышьяксодержащих сточных вод от соединений мышьяка является актуальным направлением исследования.

Цель работы: разработка безопасной технологии для переработки мышьяксодержащих промышленных сточных вод, образовавшихся на объектах по уничтожению химического оружия в ходе проведения технологических операций при детоксикации люизита и двойных смесей иприта и люизита.

Выбор рациональных методов и способов очистки сточных вод от мышьяка зависит во многом от выбора получения осадка, из которого мышьяк можно выделить для

дальнейшей утилизации, либо осадка, имеющего минимальную растворимость, для подготовки его к последующему захоронению.

Был проведен анализ известных методов и способов очистки сточных вод от соединений мышьяка результаты представлены в таблице № 1.

Таблица 1 - Методы очистки от мышьяксодержащих соединений сточных вод

Метод	Агент	Вид отхода	Эффективность очистки	Степень разработки
1	2	3	4	5
Сорбция	Цеолит	Сточные воды	Высокая степень адсорбции, избирательная ионообменная способность	Лабораторный метод
	Костяной уголь	Водные растворы	Выше, чем при использовании гидроксипатита и барита	Лабораторный метод
	Нанопористый сорбент	Сточные воды	Высокая эффективность, высокая сорбционная емкость	Лабораторный метод
	Sr (IV) хелатный полимерный комплекс (полимерная смола, насыщенная Sr (IV) и диэтилентриаминтетрауксусной кислотой)	Водные растворы	Высокая для оксоанионов слабых связанных кислот, незначительная для оксоанионов сильных кислот	Лабораторный метод
	FeAC - активированный уголь, насыщенный оксидом железа		Удаление As^{3+} max при pH=7, As^{5+} - чем ниже pH, тем эффективнее удаление. Эффективность FeAC в 100 раз выше по сравнению с ненасыщенным активированным углем.	Лабораторный метод
	Наночастицы диоксида циркония ZrO_2	Сточные Воды	Степень адсорбции ~98%.	Лабораторный метод
	Углеродистый сорбент совместно с железистой и железной солью	Сточные воды	Высокая. Полученный продукт является компактным, твердым (твердость возрастает со временем), негорючим, устойчивым к действию кислот и щелочей, полностью сохраняет форму, термически устойчив, не разрушается при $t > 500^\circ C$	Лабораторный метод
	Черная аморфная гидроокись железа, полученная гидролизом нитрата Fe с	Сточные воды	Адсорбционные характеристики приблизительно в три раза выше показателей для стандартной гидроокиси железа	Лабораторный метод

	аммиаком (3-FeO(OH))			
	Красный шлам – хвостовой продукт Байерского процесса очистки боксита.	Сточные воды	Удаление As ³⁺ при pH=7,6÷9, As ⁵⁺ - при pH=5,5÷ 6,0. Удаление As до 0,1 мг/л в промышленных сточных водах.	Лабораторный метод
	Видоизмененные отходы производства апельсинового сока (Фосфорсодержащий гель, насыщенный Fe ³⁺)	Водные растворы, сточные воды	Удаление As ³⁺ max = 0,91 моль/кг при pH=10, As ⁵⁺ - max = 0,94 моль/кг при pH=3,1.	Лабораторный метод
	Нанокристаллы типа akageneite (3-FeO(OH))	Разбавленные водные растворы	Очень высокая	Лабораторный метод
	Редкоземельные элементы (пористый кремнезем или порошкообразная окись алюминия, насыщенные солями лантана и иттрия)	Разбавленные растворы	Высокая	Лабораторный метод
	Гранулы хитозана, насыщенные молибдатами – MICB	Разбавленные растворы	Высокая для As ⁵⁺ . Используется для тонкой очистки от мышьяка	Лабораторный метод
	Лантан-насыщенный силикагель	Сточные воды	Удаление As ⁵⁺ > 99,9% при pH=7 при начальной концентрации 0,2 ммоль/л	Лабораторный метод
	Серый бентонит, модифицированный FeSO ₄ ·7H ₂ O, FeCl ₃ ·6H ₂ O	Сточные воды	Максимальная эффективность для As ⁵⁺ при pH=6-7	Лабораторный метод
Адсорбционная коллоидная флотация	Углерод, насыщенный медными опилками	Растворы, сточные воды	Удаление As ³⁺ max 74,9% при pH=12 при 30 °C и концентрации 100 мг/л	Лабораторный метод
	Оксид гидратированного железа (III)	Водные растворы	Удаление As ~96%.	Лабораторный метод
	Коллоидный гидроксид железа	Водные растворы	Высокая	Лабораторный метод
Биосорбция	Гидратированные железооксидные наночастицы	Водные растворы	Высокая	Лабораторный метод
	Химически модифицированная грибковая биомасса (P. Chrysodenum).	Сточные воды, разбавленные водные растворы	Высокая	Лабораторный метод
	Специфические грамм-	Разбавленные водные	Высокая	Лабораторный метод

	отрицательные бактерии	растворы		
	Перерабатывающие биосистемы (например, <i>Pistia Stratiotes</i> L.)	Водные растворы	Удаление As ~87,5% при pH=6,5.	Лабораторный метод
	Мышьепотребляющие водоросли	Сточные воды	Высокая эффективность, высокая сорбционная емкость	Лабораторный метод
	Болотные растения (водяной гиацинт)	Водные растворы	Низкая	Лабораторный метод
	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Сточные воды	Высокая	Лабораторный метод
Мембранные технологии	Функциональные микрофильтрационные мембраны	Водные растворы	As ⁵⁺ - 98%	Лабораторный метод
Электролиз	Специальные виды электродов	Сточные воды	Высокая	Промышленный метод
Плазмодуговой пиролиз	Высокотемпературный ионизированный газовый поток		Эффективность разрушения и удаления составляет 99,99999% и 99,999999%	Промышленный метод
Кальцинирование (обжиг)	Известковое молоко	Сточные воды	Извлечение As из кальцинированного продукта < 2,3 мг/л	Промышленный метод
Фиксация	Портландцемент	Твердые арсенидные отходы	Высокая	Промышленный метод

Методы осаждения мышьяка с использованием извести и солей железа (III) сравнительно дешевы, достаточно эффективны, в большинстве случаев обеспечивают очистку сточных вод до уровня санитарных норм и удовлетворительные свойства осадков при хранении, поэтому и получили наибольшее применение [2]. Указанные методы имеют несколько существенных недостатков:

1. Превышение ПДК мышьяка в растворах после известкования, поскольку образующийся осадок $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР=6,8·10⁻¹⁹) имеет относительно высокую растворимость - 0,618 мг/л (в пересчете на As). Более глубокая очистка от соединений мышьяка данным методом возможна при трёхстадийном проведении процесса и общем расходе CaO 100 г/л, что позволяет снизить содержание мышьяка до 0,01 – 0,03 мг/л.

2. Арсенат кальция относится к 1-2 классу опасности, что, наряду с его высокой растворимостью, может приводить к загрязнению природных водных бассейнов мышьяком при длительном хранении известковых осадков. Кроме того, было установлено, что карбонаты снижают стабильность арсенаткальциевого осадка в контакте с водной средой.

3. Перед осаждением необходима доподготовка сточной воды по pH до нейтральной среды.

4. Очищенные сточные воды не могут использоваться в оборотном водоснабжении вследствие загипсовывания трубопроводов.

Таким образом, разрабатываемый способ должен исключать вышеперечисленные недостатки. Исследования состава МСВ показывают, что сточная вода является высокоминерализованным раствором, содержащим соединения мышьяка в количестве до 2400 мг/л в анионной форме. Указанный вид жидких отходов имеет I класс опасности для окружающей среды.

МСВ представляют собой желтоватую жидкость с характерным запахом, свидетельствующим о наличии в этом виде отходов органических компонентов. Цветовая гамма сточной воды также обусловлена наличием органических веществ. Количество взвешенных частиц в состав МСВ минимально, что не требует их предварительного отделения от раствора методом фильтрации.

Установлено, что МСВ имеет плотность 1,056 г/см³ и значение водородного показателя 13,6 единиц. Столь высокий показатель pH среды обуславливает присутствие соединений мышьяка в анионной форме (арсенитов и арсенатов).

Проведены исследования по определению класса опасности МСВ. Исследуемый образец вызвал стопроцентную гибель *Ceriodaphnia affinis* и практически полное угнетение люминесценции *Escherichia coli* при концентрациях 100 – 1%; в этом же диапазоне токсическое воздействие на *Paramecium caudatum* столь велико, что не позволяет дать адекватную оценку токсичности пробы. При разведении образца в 1000 раз (0,1%) токсическое действие несколько ослабевает, но сохраняется для всех тест-организмов. Проба, разведенная в 10000 раз (0,01%) и 20000 раз (0,005%) не оказала негативного воздействия на *Ceriodaphnia affinis*, но осталась токсичной для *Paramecium caudatum* и *Escherichia coli*. Согласно требованиям нормативных документов, за окончательный результат принимается класс опасности, выявленный на тест-объекте, проявившем более высокую чувствительность к анализируемому отходу. Таким образом, проанализированный образец оказал токсическое действие на тест-объекты при разведении более чем в 10000 раз, что позволяет отнести его к I классу опасности – чрезвычайно опасные отходы по степени негативного воздействия на окружающую среду.

Определены физико-химические свойства МСВ, что позволило перейти к разработке безопасного способа утилизации МСВ, опытным путем в результате использования различных осадителей. Предложен способ извлечения соединений мышьяка из состава МСВ с применением в качестве осадителя растворимых соединений лантана. Принципиально важным является то обстоятельство, что процесс осаждения протекает в сильно щелочной среде без регулирования pH среды.

Процесс осаждения является гетерофазным, но кинетически достаточно быстрым, что позволяет рекомендовать его для извлечения соединений мышьяка из растворов, имеющих рН жидкой фазы $\geq 7,5$. Процесс является достаточно простым, включая фактически две операции - осаждение и фильтрацию.

Технологический процесс переработки промышленных МСВ на объектах по уничтожению химического оружия области включает в себя следующие технологические стадии:

реагентную очистку МСВ от соединений мышьяка;

капсулирование образующейся твердой фазы, содержащей соединения мышьяка в форме сульфидов;

утилизацию очищенной жидкой фазы со стадии реагентной очистки МСВ от соединений мышьяка путем ее направления для «затворения» в бетон твердой фазы реагентной очистки МСВ.

Описанный процесс испытан в рамках опытной установки (линии) на объекте по уничтожению химического оружия в пос. Мирный Кировской области. Технологически линия по реагентной очистке МСВ от соединений мышьяка укомплектована небольшим числом единиц оборудования. Установка состоит из двух составных частей: узла осаждения и узла фильтрации. Результаты опытных работ показали, что содержание соединений мышьяка после проведения очистки МСВ снижается до 40 мг/л, а класс опасности МСВ после очистки до III [3].

Литература

1. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. 367 с.
2. Демахин А.Г., Ларионов А.Н., Растегаев О.Ю. Разработка технологического процесса переработки мышьяксодержащих промышленных сточных вод на объекте по уничтожению химического оружия в пос. Мирный Кировской области, Отчет о НИР, шифр «Колос», заключительный. Саратов: ФГБУ «ГосНИИЭНП», 2016. 210 с.
3. Ларионов А.Н., Коваленко И.В., Исаев И.Н. Состояние вопроса об очистке сточных вод от мышьяксодержащих соединений / Доклады академии военных наук 2017 г. С. 45-51.

References

1. Kopylov N.I., Kaminskii Yu.D. // Mysh'yak.// Novosibirsk: Sib. univ. izd-vo, 2004. – 367 s [in Russian].
2. Demakhin A.G., Larionov A.N., Rastegaev O.Yu. Razrabotka tekhnologicheskogo protsesssa pererabotki mysh'yaksoderzhashchikh promyshlennykh stochnykh vod na ob"ekte po unichtozheniyu khimicheskogo oruzhiya v pos. Mirnyi Kirovskoi oblasti, Otchet o NIR, shifr «Kolos», zaklyuchitel'nyi. – Saratov: FGBU «GosNIIENP» 2016. 210 s [in Russian].
3. Larionov A.N., Kovalenko I.V., Isaev I.N. Sostoyanie voprosa ob ochistke stochnykh vod ot mysh'yaksoderzhashchikh soedinenii // Doklady akademii voennykh nauk 2017 g., 45-51 s [in Russian].