

УДК 623.459.44.8

Химия и технология уничтожения «вязкого» люизита

А. Ю. Уткин, В. А. Холодова, В. В. Чеботаев, А. В. Куткин, Н. А. Костикова

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии»

Одним из стойких боевых отравляющих веществ, долгие годы нарабатываемых как потенциальное химическое оружие (ХО) в ряде стран, в том числе и в СССР, является люизит.

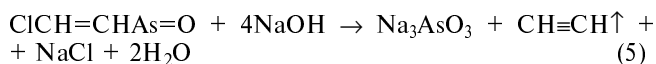
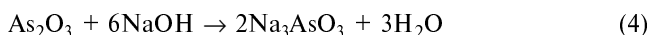
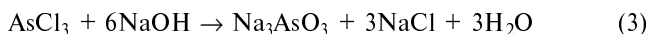
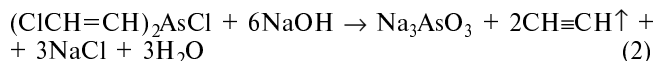
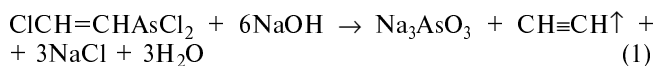
Люизит (β -хлорвинилдихлорарсин) — отравляющее вещество первого поколения, обладающее общеядовитым и кожно-нарывным действием. Техническому люизиту присуще, кроме того, раздражающее действие на слизистые оболочки и органы дыхания.

Технический люизит представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров β -хлорвинилдихлорарсина (так называемый α -люизит), бис(β -хлорвинил)хлорарсина (β -люизит) и трихлорида мышьяка. Это тяжелая, почти в два раза тяжелее воды, маслянистая, темно-бурая жидкость с характерным резким запахом.

На момент подписания Федерального закона № 138-ФЗ (о ратификации Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении) люизит хранился на трех химических арсеналах на территории России: в п. Горный Саратовской области, в г. Камбарке и г. Кизнере Удмуртской Республики [1, 2].

Люизит, хранившийся в емкостях на арсенале в п. Горный, составлял 0,6% от общих запасов отравляющих веществ в Российской Федерации (3,8% от запасов люизита), или 246 тонн. Для ликвидации этих запасов люизита на объекте по уничтожению ХО в п. Горный была использована технология щелочного гидролиза [3], которая показала в период эксплуатации объекта (2003—2005 гг.) надежность, безопасность и высокую эффективность.

Процесс гидролиза технического люизита осуществляется 20%-ным водным раствором гидроксида натрия:



(В смолообразных остатках, присутствующих в исходном люизите, было установлено наличие хлорвиниларсиноксида и оксида мышьяка.)

При построении математической модели процесса взаимодействия люизита со щелочью в основу были положены реакции (1) и (4).

Взаимодействие люизита со щелочью сопровождается выделением большого количества тепла, 190,4 кДж/моль. Остаточные концентрации люизита в конечных реакционных массах не превышали уровня $10^{-3}\%$, т.е. предельной чувствительности используемого метода определения (газожидкостная хроматография).

Процесс гидролиза проводился периодическим способом в двух последовательно установленных аппаратах: в реакторе гидролиза при 95—105 °С и в реакторе-дозревателе при 90—98 °С.

Реактор гидролиза люизита — аппарат емкостного типа (0,35 м³), не имеет нижнего слива, снабжен пропеллерной трехлопастной мешалкой (600 об/мин) с магнитным приводом и гладкой рубашкой, в которую поочередно подают пар (0,4 МПа) для подогрева раствора щелочи и заоложенную воду (+5 °С) для отвода тепла и охлаждения реакционной массы.

Технологический процесс осуществляется следующим образом. В реактор гидролиза загружают требуемое количество 20%-ного водного раствора гидроксида натрия, внутреннее пространство реактора продувают азотом и раствор щелочи нагревают до 80 °С при работающей мешалке. Затем в реактор вводят дозированное количество люизита при работающей мешалке и реакционную массу выдерживают при температуре 95—105 °С в течение 0,5 ч при отводе тепла реакции. По окончании этой операции реакционную массу охлаждают до 60 °С и рубашку реактора освобождают от заоложенной воды. Реакционную массу выгружают в реактор-дозреватель.

Реакторы-дозреватели — емкостные аппараты (2 м³ каждый), не имеют нижнего слива, снабжены гладкой приварной рубашкой, в которую поочередно подают пар (0,4 МПа) и заоложенную воду (+5 °С). Перемешивание содержимого в реакторах-дозревателях осуществляется турбинными мешалками открытого типа с магнитными герметичными приводами. Один дозреватель рассчитан на прием реакционной массы от шести операций, проведенных в реакторе гидролиза.

Перед подачей реакционной массы в реактор-дозреватель его внутреннее пространство продувают азотом и затем вводят порцию реакционной массы. Отбирают пробу для определения полноты детоксикации люизита. Реакционную массу нагревают до температуры 95—98 °С и при работающей мешалке выдерживают ее в реакторе 1 ч. Снова отбирают пробу для определения полноты детоксикации люизита. Далее реакционную массу охлаждают до 70 °С и путем перекачивания азотом через теплообменник ее выгружают в емкость для временного хранения.

В процессе дозирования люизита и дозревания реакционной массы в реактор постоянно подают азот,

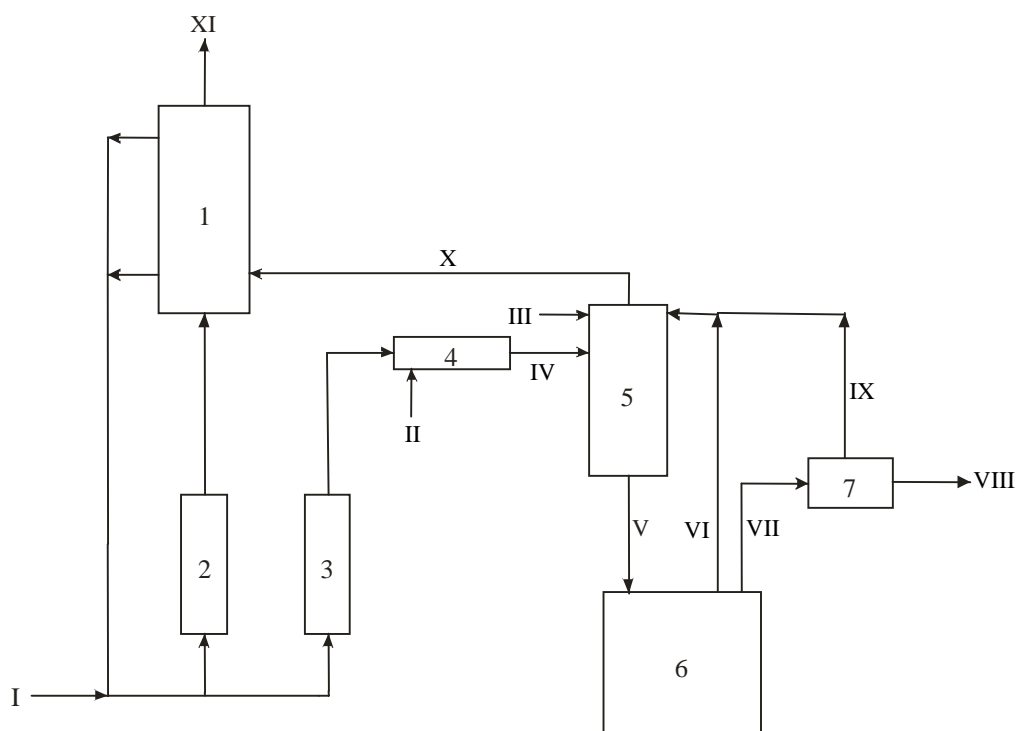


Рис. 1 Принципиальная технологическая схема гидролиза люизита:

1 — абсорбер; 2 — теплообменник для охлаждения раствора гидроксида натрия; 3 — теплообменник для подогрева раствора гидроксида натрия; 4 — струйный реактор; 5 — сепаратор; 6 — емкостной дозреватель; 7 — емкостной дозреватель «идеального» вытеснения.

Материальные потоки: I — раствор гидроксида натрия; II — люизит; III — азот; IV — реакционная смесь; V — реакционная смесь в дозреватель; VI — парогазовая смесь; VII — реакционная смесь в дозреватель «идеального» вытеснения; VIII — реакционная масса на переработку; IX — парогазовая смесь из реактора «идеального» вытеснения; X — парогазовая смесь в абсорбер; XI — абгазы на термообезвреживание

что позволяет исключить образование взрывоопасных смесей ацетилена, выделяющегося при взаимодействии отравляющего вещества со щелочью.

На последней технологической стадии реакционную массу подвергают выпариванию. Полученная суспензия фильтруется и промывается. Влажная кристаллическая масса, содержащая арсенит натрия и хлорид натрия, подвергается дальнейшей переработке [4].

Непрерывная схема детоксикации люизита (рис. 1) реализована на объекте по уничтожению ХО в г. Камбарке [15]. Процесс гидролиза происходит в реакторах-смесителях струйного типа. Подача в реактор и смешение жидких компонентов (люизит и 20%-ный водный раствор щелочи) осуществляется с помощью форсунки. По внутреннему ее тракту подается технический люизит. На выходе из форсунки поток люизита закручивается специальным завихрителем и в виде тонкой пленки вводится в реакционное пространство. Раствор щелочи поступает по цилиндрическому каналу форсунки, расположенному коаксиально с внутренней трубой.

На выходе из форсунки два параллельно движущихся потока — люизита и раствора щелочи — интенсивно перемешиваются и вступают в реакцию гидролиза с выделением тепла и газовой фазы (ацетилен и водяной пар). Проточная часть струйного реактора постепенно расширяется, что обеспечивает постоян-

ную скорость движения жидкой и газовой фаз. Длина и диаметр реактора, определяющие скорость движения фаз, подобраны таким образом, чтобы превращение исходного количества люизита достигало не менее 90%.

Далее реакционная смесь поступает в сепаратор для разделения жидкой и газовой фаз. Газовая фаза, содержащая ацетилен, водяной пар и следы люизита и мышьяка, направляется в абсорбер. На выходе из сепаратора в парогазовую смесь вводится азот для флегментирования ацетилена.

Абсорбер представляет собой аппарат колонного типа. В нижнюю его часть поступает на очистку газовая смесь ацетилена и пара из сепаратора, снизу аппарата подается раствор NaOH в качестве орошающей жидкости при температуре 10 °С. Очищенный газ выводится из абсорбера на переработку и, пройдя угольный фильтр, поступает на сжигание, отходящие газы выбрасываются в атмосферу. Отработанный раствор NaOH с температурой 41 °С смешивается со свежим гидроксидом натрия и направляется на орошение абсорбера и в струйный реактор.

Жидкая фаза реакционной смеси из сепаратора подается в емкостной дозреватель, где заканчивается гидролиз люизита. Газовая смесь (ацетилен и пары воды) из дозревателей направляется в газожидкостный сепаратор, разбавляется азотом и затем поступает в абсорбер.

Полученная реакционная масса далее подвергается упариванию в грануляторной установке до выделения гидролизного арсенита натрия (с примесью хлорида натрия), который в дальнейшем предполагается перерабатывать для получения мышьяксодержащей товарной продукции [6–8].

В 2005 г. при пробном пуске первого комплекса объекта в г. Камбарке было уничтожено 1741 кг люизита, а 1 марта 2006 г. началось плановое уничтожение этого отравляющего вещества. Ликвидация всего запаса химических боеприпасов на арсенале в г. Камбарке, снаряженных люизитом, должна быть завершена к 2010 году [1].

Методы, применяемые для уничтожения жидкого люизита на производствах в п. Горный и г. Камбарке, непригодны для уничтожения его вязкой рецептуры по той причине, что водные среды вызывают коагуляцию полиметилметакрилата, добавляемого в качестве загустителя к техническому люизиту, с образованием нетранспортабельных реакционных масс [9].

Запасы «вязкого» люизита хранятся на арсенале в г. Кизнере в корпусах артиллерийских боеприпасов, что вызывает необходимость последующей дегазации корпусов. В общей сложности в г. Кизнере хранится немногим более 129 т вязкой рецептуры люизита [1, 2].

Для детоксикации «вязкого» люизита нами предложена дегазирующая рецептура, включающая моноэтаноламин (содержание основного вещества 97,0%) и этиленгликоль (содержание основного вещества 99,6%) в четыреххлористом углероде. Детоксикация «вязкого» люизита протекает при температуре 80–90 °С в течение 2,0–2,5 ч при массовом соотношении реагентов люизит : CCl₄ : моноэтаноламин : этиленгликоль = 1 : 2 : 1,6 : 1,4. Суммарный тепловой эффект при соблюдении этого соотношения реагентов составляет 863,6 Дж/г отравляющего вещества [9].

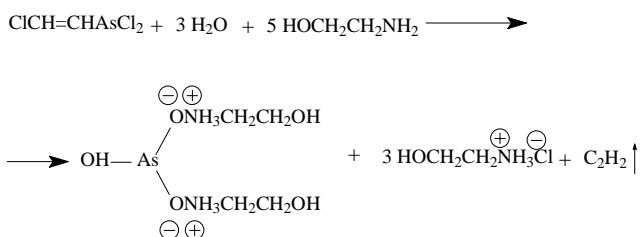
Для дегазации корпусов боеприпасов и технологического оборудования рекомендован 5%-ный раствор (по активному хлору) дихлорамида бензолсульфокислоты в четыреххлористом углероде.

В проводимых работах использовался реальный «вязкий» люизит, эвакуированный из артиллерийских боеприпасов. Усредненный состав продукта:

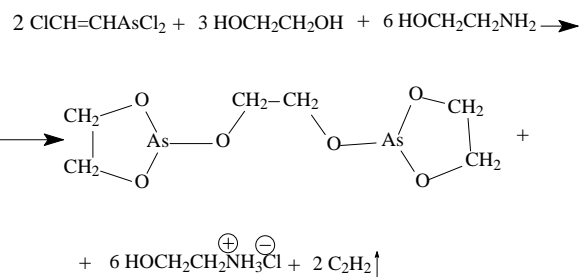
	массовая доля, %
α-люизит	79,88
β-люизит	9,97
трихлорид мышьяка	8,67
полиметилметакрилат	1,48

При детоксикации «вязкого» люизита при обработке указанной рецептурой протекают следующие реакции:

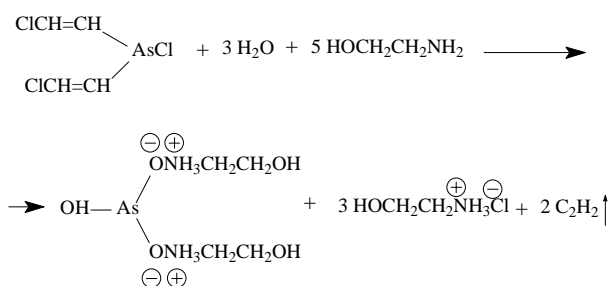
реакция α-люизита с моноэтанололамином:



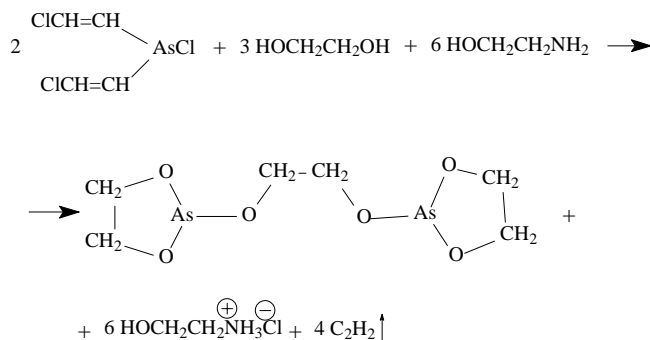
реакция α-люизита с этиленгликолем:



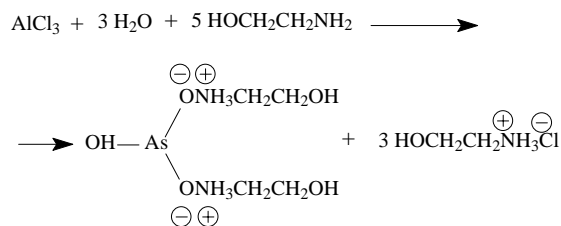
реакция β-люизита с моноэтанололамином:



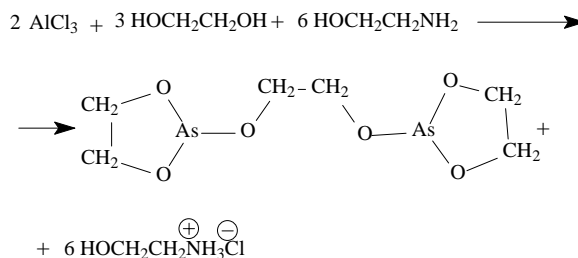
реакция β-люизита с этиленгликолем:



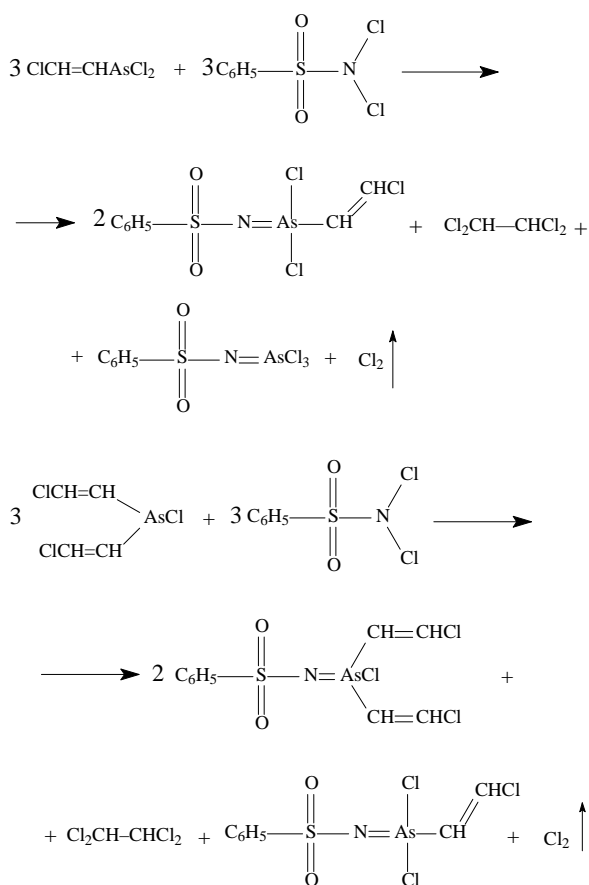
реакция трихлорида мышьяка с моноэтанололамином:



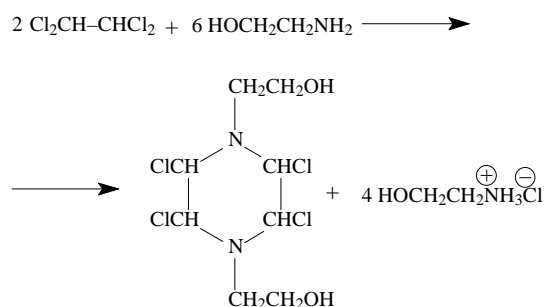
реакция трихлорида мышьяка с этиленгликолем:



При дегазации корпусов боеприпасов раствором дихлорамида бензолсульфокислоты в четыреххлористом углеводе протекают следующие реакции:



Выделяющийся тетрахлорэтан в процессе смешения дегазирующих и отработанных растворов может вступать во взаимодействие с моноэтаноламином, образуя 1,4-бис(2-гидроксиэтил)-2,3,5,6-тетрахлорпиперазин:



Раствор дихлорамида бензолсульфокислоты в четыреххлористом углеводе не только обеспечивает необходимую полноту детоксикации люизита, но и позволяет исключить стадию промывки боеприпаса водой, что приводит к значительному сокращению сточных вод, зараженных соединениями мышьяка.

Надо сказать, что при разработке данной технологии уничтожения «вязкого» люизита с использованием в качестве дегазирующей рецептуры смеси моноэтаноламина и этиленгликоля в четыреххлористом углеводе

возникли некоторые проблемы, связанные именно с применением этого растворителя. Выбор четыреххлористого углевода для дегазирующей рецептуры в качестве растворителя обоснован его хорошей способностью растворять заполимеризованные остатки люизита, находящиеся в боеприпасах [10].

Возникало опасение, что четыреххлористый углевод может оказаться в отходах и отходящих газах производства, а также возможно образование диоксинов при термическом разложении CCl_4 .

Как известно, Монреальский протокол (1987 год) вводит строгие ограничения на использование фторхлоруглеводородов в аэрозольных упаковках в целях защиты озонового слоя от разрушения. Согласно данным [11], основной вклад в поступление четыреххлористого углевода в атмосферу вносит использование его в аэрозольных упаковках, при пожаротушении, для обезжиривания металлов, извлечения металлов из руд и получения фумигантов. Разработанная технология детоксикации люизита практически исключает попадание CCl_4 в атмосферу.

Технологический процесс уничтожения артиллерийских боеприпасов, снаряженных «вязким» люизитом, включает следующие основные стадии: расснаряжение боеприпасов; обработку корпусов боеприпасов; химическую детоксикацию отравляющего вещества; битумирование получаемой реакционной массы. Кроме того, в технологический процесс уничтожения артиллерийских боеприпасов входят стадии улавливания и очистки дымовых газов, обработки сточных вод [12], очистки абгазов и вентиляционных выбросов, утилизации твердых и жидких отходов производства.

Конечные битумные массы, направляемые на полигон захоронения, относятся к 3—4 классам опасности и характеризуются как умеренно- или слабоопасные материалы (4 класс опасности — эта самая безопасная категория, определяемая российскими стандартами, Российский государственный стандарт 12.1.007-76).

Завершающими операциями процесса уничтожения химических боеприпасов являются термодегазация остаточных количеств отравляющих веществ, сохранившихся в микропорах и лакокрасочном покрытии корпусов, и приведение корпусов в состояние, исключающее возможность их повторного использования как химического оружия, а также уничтожение всех твердых и жидких отходов. Для этого корпуса боеприпасов и отходов подвергают термической обработке.

Разработанная ФГУП «ГосНИИОХТ» технология (рис. 2) обеспечивает высокотемпературную огневую обработку отходов в печи и камере дожигания, резкое охлаждение дымовых газов в башне-охладителе и улавливание хлороводорода из дымовых газов [11].

В камере дожигания заканчивается полное сгорание хлорсодержащих отходов до хлороводорода, а башне-охладителе происходит полное улавливание хлороводорода [11].

Образование диоксинов при термическом разложении CCl_4 практически исключается ввиду небольшого его количества в отходах, направляемых в печь, и за счет резкого охлаждения отходящих газов и дополнительной их обработки в щелочных абсорберах и контактно-аппарате. Эти меры гарантируют отсутствие диоксиновых примесей в газовых выбросах.

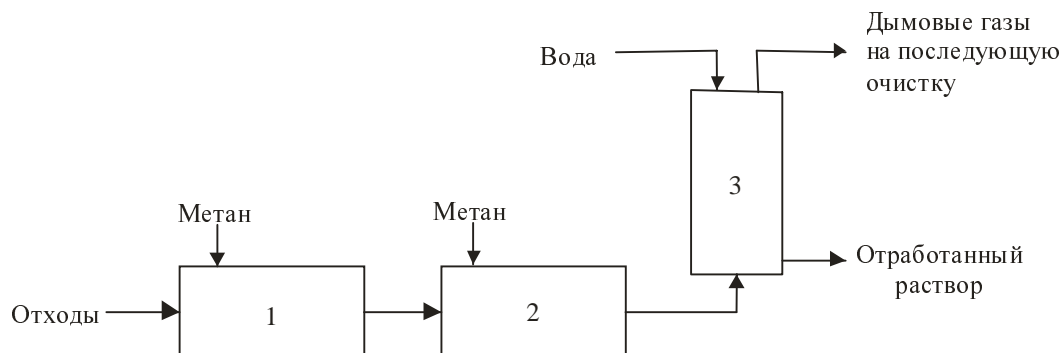


Рис. 2. Схема установки огневого обезвреживания отходов:

1 — печь; 2 — камера дожига (1000—1100 °С); 3 — башня-охладитель (110—90 °С)

Таким образом, есть все основания утверждать, что разработанная технология детоксикации загущенного люизита обеспечивает эффективное уничтожение боеприпасов, снаряженных люизитом, с соблюдением всех мер по охране окружающей среды и технике безопасности [13—17].

На основании проведенных работ ФГУП «ГосНИИОХТ» в соответствии с действующими нормами [18] были разработаны «Исходные данные на проектирование производства по уничтожению химических боеприпасов, снаряженных вязким люизитом, в г. Кизнер Удмуртской Республики».

ЛИТЕРАТУРА

- Открытый электронный журнал «Химическое разоружение». <http://www.chemicaldisarmament.ru/>
- Чимишкян А.Л. Россия на пути к химической демилитаризации. Уничтожение химического оружия в России: политические, правовые и технические аспекты. Москва, 1997, 39 с.
- Петрунин В.А., Баранов Ю.И., Кузнецов Б.А. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1995, т. 39, № 4, с. 15.
- Капашин В.П., Назаров В.Д., Безруков Г.Н. В сб.: Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. М.: ВИНТИ РАН, 2005, вып. 5, с. 35.
- Кузнецов А.Н., Сильнягин О.А., Хохлов Р.В., Казаков П.В., Афанасьев В.В., Головков В.Ф., Богоявленская Ю.С. Проблемы уничтожения и утилизации ОМП, 2006, № 1(2), с. 14.
- Белов Ю.А., Никифоров Г.Е., Хохлов Р.В., Сильнягин О.А., Ветчинников В.А., Казаков П.В., Афанасьев В.В., Головков В.Ф., Елев Ю.А. Там же, 2006, № 1(2), с. 16.
- Федоров В.А. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1994, т. 38, № 2, с. 25.
- Федоров В.А., Жуков Э.Г., Потолов Н.А., Кучинский Е.В., Николашин С.В., Холстов В.И. В сб.: Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. М.: ВИНТИ РАН, 2005, вып. 6, с. 167.
- Куткин А.В., Холодова В.А., Чеботаев В.В., Костикова Н.А., Уткин А.Ю. III Научно-практ. конф. «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия». Москва, 2006, с. 54.
- Куткин А.В., Холодова В.А., Чеботаев В.В., Костикова Н.А., Уткин А.Ю. III Научно-практ. конф. «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия». Москва, 2006, с. 272.
- Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. М.: Химия, 1991.
- Петров В.Г., Трубочев А.В., Ковязина О.А. В сб.: Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. М.: ВИНТИ РАН, 2005, вып. 6, с. 163.
- Общественный форум-диалог «Выполнение Россией Конвенции по запрещению химического оружия: состояние и перспективы к концу 2001 года». Москва, ООО «Агентство Ракурс Продакшн», 2002, 163 с.
- Общественный форум-диалог «Выполнение Россией Конвенции по запрещению химического оружия: состояние и перспективы к концу 2002 года». Москва, ООО «Агентство Ракурс Продакшн», 2003, 180 с.
- Общественный форум-диалог «Выполнение Россией Конвенции по запрещению химического оружия: состояние и перспективы к концу 2003 года». Москва, ООО «Агентство Ракурс Продакшн», 2004, 204 с.
- Общественный форум-диалог «Выполнение Россией Конвенции по запрещению химического оружия: состояние и перспективы к концу 2004 года». Москва, ООО «Агентство Ракурс Продакшн», 2005, 211 с.
- Общественный форум-диалог «Выполнение Россией Конвенции по запрещению химического оружия: состояние и перспективы к концу 2005 года». Москва, ООО «Агентство Ракурс Продакшн», 2006, 223 с.
- Нормы по проектированию и эксплуатации производств по уничтожению химического оружия. Комитет Российской Федерации по химической и нефтехимической промышленности, Министерство обороны Российской Федерации. Москва, 1995.