



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35581 (13) C2

(51) 7 C06D7/00, A62D3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ЗАРИНУ І ЗОМАНУ

(21) 94041992

(22) 11.04.1994

(24) 16.04.2001

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Овруцький Владислав Матвійович, Шумейко Володимир Миколайович, Бобкова Людмила Станіславівна, Колядич Олена Павлівна, Пантелеймонов Олександр Гаврилович, Огороднік Ірина Владиславівна, Левандовська Наталія Федорівна, Лузан Костянтин Вікторович, Овруцький Олексій Владиславович, Кожушко Галина Ільїнічна, Шумейко Олена Володимирівна

(73) Науково-виробниче товариство "Екорегіо-Еті" ЛТД

(56) Методы уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ. / В.А. Жданов, В.М. Кошелев, В.К. Новиков, А.А. Шувалов // Российский химический журнал. - 1993. - Т. 37. - № 3. - С. 22-25.

(57) 1. Способ обезвреживания зарина и зомана путем дегазации, **отличающийся** тем, что в качестве дегазирующего агента используют композицию, содержащую титан четыреххлористый и кре-

мний четыреххлористый в соотношении 1:(0,5-1,5), и процесс дегазации проводят при температуре 20-50°C с последующим взаимодействием реакционной массы с нуклеофильным реагентом при температуре 20-100°C и удалением избытка нуклеофильного реагента с выделением нетоксичных фосфортитанкремниевых смесей.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что по отношению зарина и зомана дегазирующую композицию используют в соотношении 1:(2-6).

3. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что дегазирующую композицию используют в среде аprotонного растворителя, например, гексана.

4. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что процесс дегазации зарина или зомана дегазирующей композицией проводят в течение 0,5-3 часов.

5. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что в качестве нуклеофильного реагента используют воду или смесь воды с алифатическим спиртом и процесс взаимодействия с нуклеофильным реагентом проводят в течение 1-3 часов.

Изобретение относится к способу уничтожения химического оружия из группы эфиров фторфосфонатов, а именно, зарина и зомана, позволяющему получение из них нетоксичных смесей, которые могут быть использованы в народном хозяйстве.

В настоящее время известны химические, термические и биологические методы уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ. В основе химических методов лежит щелочной гидролиз фторфосфонатов, окислительное хлорирование или алкоголиз. Термические методы основаны на сжигании отравляющих веществ с тяжелым жидким топливом при 1000-1100°C, на каталитическом сжигании в смеси с пропаном при 700-800°C, на сжигании в расплаве натрия углекислого и натрия сернистого, на сжигании в смеси с гелием на плазменной лабораторной установке или на термодеструкции при 500°C в боеприпасах, обладающих большим запасом прочности. Биологический метод уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ основан на использовании детоксицирующего фермента, вырабатываемого бактериями *E. coli* [1-3].

Указанные способы уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ имеют ряд существенных недостатков. Так, детоксикация фторфосфонатов растворами щелочей, гипохлоритами или газообразным хлором сопряжена с образованием большого количества сточных вод и коррозионных сред, что затрудняет ее использование при уничтожении больших количеств фосфорорганических отравляющих веществ. Сжигание отравляющих веществ обуславливает использование насосов для подачи веществ в камеру сгорания под давлением и сопровождается переводом фосфатов в аэрозольное и парообразное состояние, что в случае аварий может привести к выбросу этих соединений. Метод сжигания фторфосфонатов в расплаве солей щелочных металлов сложен в аппаратном отношении. Плазменный способ уничтожения отравляющих веществ пока проводится на лабораторных установках небольшой мощности. Пиролиз отравляющих веществ непосредственно в боеприпасах без их предварительного расснаряжения ограничен их количеством в каждом боеприпасе на уровне 10 кг. Биохимический метод уничтожения отравляющих ве-

ществ, как полагают, целесообразно использовать на станциях биохимической очистки сточных вод, содержащих лишь незначительные количества фосфорорганических соединений [1-4].

Прототипом предлагаемого способа может служить двухстадийный термохимический метод уничтожения зарина и зомана путем первоначальной дегазации отравляющих веществ моноэтаноломином с последующим сжиганием реакционной массы [1].

Двухстадийный термохимический метод уничтожения зарина и зомана не предусматривает использование продуктов дегазации в народном хозяйстве, а стадия сжигания реакционной массы является весьма неудовлетворительной ввиду большой энергос затрате и значительных выбросов в атмосферу продуктов сжигания [1].

Задачей изобретения является разработка экологически чистого способа получения из зарина и зомана при температуре 20-55°C с применением разработанной дегазирующей композиции нетоксичных смесей, которые могут быть использованы в народном хозяйстве.

Поставленная задача достигнута тем, что: для дегазации зарина и зомана используется дегазирующая композиция, содержащая в своем составе титан четыреххлористый и кремний четыреххлористый; зарин и зоман последовательно подвергают взаимодействию с дегазирующей композицией, затем с нуклеофильным реагентом, получая нетоксичные фосфортитанкремниевые смеси; выделенные фосфортитанкремниевые смеси ис-

пользуются в качестве глушителя при производстве глазурей и эмалей в керамической промышленности.

В патентных и научных источниках информации отсутствуют сведения об использовании композиций на основе титана четыреххлористого и кремния четыреххлористого в качестве средства уничтожения химического оружия и применении продуктов уничтожения зарина и зомана в качестве глушителя при получении глазурей и эмалей в керамической промышленности.

Для дегазации зарина и зомана предлагается дегазирующая композиция, содержащая титан четыреххлористый и кремний четыреххлористый в весовом соотношении 1:(1±0,5). Композиция используется без растворителя или может содержать в своем составе апротонный растворитель, например, гексан в количестве до 50% по отношению основных ингредиентов.

Дегазирующая композиция представляет собой раствор обеих компонентов. Она образует также раствор с апротонными растворителями такими, как бензол, толуол, дихлорэтан или гексан. Композиция не замерзает при температуре -70°C, а при нагревании выше 58°C из нее начинает отгоняться более легкокипящий компонент - кремний четыреххлористый. При длительном хранении в герметически закупоренной таре дегазирующая композиция не расслаивается и не теряет своей активности. Состав дегазирующей композиции и некоторые свойства ее ингредиентов приведены в таблице.

Таблица

Состав дегазирующей композиции и некоторые свойства ее ингредиентов

| Ингредиенты дегазирующей композиции | Весовое соотношение ингредиентов | Молярное соотношение ингредиентов | Температура кипения, °C | Температура плавления, °C |
|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Титан четыреххлористый | 1 | 1 | 136 | -104,5 |
| Кремний четыреххлористый | 0,5-1,5 | 0,56-1,67 | 57,6 | -70 |
| Гексан | 0-2,5 | 0-5,50 | 68,95 | -94 |

Предлагаемый способ получения из зарина и зомана нетоксичных смесей включает следующие операции: 1. К зарину или зоману в растворе гексана или без него прибавляют при размешивании за 5-10 мин. при температуре 0-58°C дегазирующую композицию из титана четыреххлористого и кремния четыреххлористого. Образующийся через 10-15 мин. твердый осадок продолжают перемешивать в растворе дегазирующей композиции при той же температуре еще 2-4 часа. Весь процесс проводят в реакторе, защищенном от влаги воздуха. 2. Раствор декантируют, осадок промывают гексаном. 3. К полученному осадку добавляют воду или водный раствор алифатического спирта и смесь размешивают 0,5-3 часа при температуре 20-100°C. 4. Из полученной смеси отгоняют при нагревании воду или водный спирт и выгружают продукт дегазации.

Выход продукта дегазации - фосфортитанкремниевой смеси - составляет 90-107% по отношению веса зарина или зомана. Продукты дега-

зации представляют собой светло-серые сыпучие порошки, они не плавятся при нагревании до 250°C, не дымят на воздухе и не обладают неприятным запахом. В воде смеси практически не растворяются. Фосфортитанкремниевые смеси не растворяются также в ацетоне, диоксане, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, уксусной кислоте, 1 н. растворах соляной и серной кислот, в 1 н. растворе натрия гидроксида.

В состав фосфортитанкремниевых смесей входит фосфор, титан, кремний, хлор, углерод, кислород и водород. Содержание этих элементов в смеси находится в относительно узком интервале значений: фосфор - 2,5±0,7 %, титан - 5,5±1,3 %, кремний - 3±0,2 %, хлор - 5±3 %, углерод - 15±5 %, водород 5,5±0,5 %. Фтор в фосфортитанкремниевых смесях отсутствует.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в состав фосфортитанкремниевых смесей входят вещества, содержащие P=O (1310, 1305 см⁻¹), P-O

(915, 800, 860 cm^{-1}) и Si-O (1075, 1055, 1045, 1020 cm^{-1}) связи [7].

Рентгеноструктурным анализом установлено, что в фосфортитанкремниевых смесях титан находится в виде двуокиси титана в форме анатаза, являющимися химически активным минералом, который эффективно используется в качестве глушителя в керамических глазурях и эмалях [8,9].

Фосфортитанкремниевый состав может полностью заменить в качестве глушителя диоксид циркония и двуокись титана при производстве глазурей и эмалей. В качестве глушителя фосфортитанкремниевые составы добавляют в шихту глазурей и эмалей в количестве 5-20%. Процесс обжига при получении глазурей и эмалей проводят при температуре 860-1040°C в течение 40 мин.

Глазурованные керамические покрытия, полученные с использованием в качестве глушителя фосфортитанкремниевых смесей, имеют желтую или кремовую окраску и отличаются хорошим разливом, отсутствием цека (трещин) и 80-90 %-ым блеском.

Высокое качество глазурей и эмалей керамических покрытий получается за счет того, что в состав фосфортитанкремниевых смесей входят соединения фосфора, которые в процессе обжига интенсифицируют кристаллизационную способность глазурей и эмалей [8, 9].

Фосфортитанкремниевые смеси по степени воздействия на живые организмы относятся к 4-му классу опасности, включающему малоопасные вещества. Токсичность фосфортитанкремниевых смесей, полученных при дегазации зарины и зомана, составляет соответственно 3002 ± 21 мг/кг мг/кг и 3126 ± 336 мг/кг (ЛД₅₀, per/os, крысы).

Пример 1. Получение из зарины фосфортитанкремниевой смеси.

К раствору 10 г зарины в 10 мл гексана прибавляют при 55°C за 5 мин. при размешивании 60 г дегазирующей композиции, содержащей 20 г титана четыреххлористого, 20 г кремния четыреххлористого и 20 г гексана. Через 10 мин. в растворе образуется твердое вещество. Смесью продолжают размешивать при 55°C 1 час, охлаждают до 20°C, жидкость декантируют, твердый, сыпучий продукт промывают гексаном и прибавляют к нему 40 мл воды. Смесью размешивают 2 часа при постепенном нагревании до 50°C, после чего водный раствор отгоняют в вакууме. Выход фосфортитанкремниевой смеси составляет 10,7 г.

Весь процесс проводят в реакторе, снабженном мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенными поглощающей склянкой с раствором едкого натра.

Пример 2. Получение из зомана фосфортитанкремниевой смеси. К раствору 20,5 г зомана в 120 мл гексана прибавляют дегазирующую композицию, содержащую 45 г титана четыреххлористого, 45 г кремния четыреххлористого и 80 г гексана, при размешивании за 10 мин. при 20°C. Смесью размешивают 2 часа, раствор декантируют, осадок промывают гексаном. К осадку прибавляют 25 мл изопропилового спирта и 10 мл воды и размешивают 3 часа при 20°C. Раствор водного спирта отгоняют в вакууме при нагревании на водяной бане и получают фосфортитанкремниевую смесь в количестве 21 г.

Пример 3. Получение глазурей с использованием фосфортитанкремниевой смеси после дегазации зарины.

Смешивают компоненты шихты, содержащие песок кварцевый (35%), глинозем (6,5%), оксид цинка (1,5%), барий углекислый (4,5%), кальций борнокислый (26%), натрий тетраборнокислый (18,5%), фосфортитанкремниевую смесь, полученную при дегазации зарины (8%), и фритуют при 1300°C в течение 30 мин. Расплав выливают в холодную воду, сушат и измельчают в шаровой мельнице мокрого помола с добавлением 5% глины и просеивают через сито, содержащее 10000 отверстий на 1 cm^2 , получая глазурный шликер, имеющий плотность 1,5 г/см^3 . Керамические плитки глазурили методом полива и обжигали при 1000°C в течение 40 мин.

Полученное глазурованное покрытие имеет кремовый цвет, 85%-ый блеск и характеризуется хорошим разливом и отсутствием цека. Блеск полученного покрытия (85%) более интенсивен (85%), чем блеск контрольного образца (60%), полученного из шихты, в состав которой в качестве глушителя входит 8% оксида циркония.

Пример 4. Получение глазурей с использованием фосфортитанкремниевой смеси после дегазации зомана.

Приготовление шихты и получение глазури проводят аналогично метода приведенного в примере 3. Глазурованное покрытие имеет кремовый цвет, 90%-ый блеск и характеризуется хорошим разливом и отсутствием цека.

Пример 5. Получение покровной эмали для стали с использованием фосфортитанкремниевой смеси после дегазации зарины.

Смешивают компоненты шихты, содержащие песок кварцевый (33%), креолит (8%), натрий тетраборнокислый (32,5%), калийную селитру (4,4%), глинозем (0,5%), тринатрий фосфат (7%), окись магния (1,3%), окись кобальта (0,002%) и фосфортитанкремниевую смесь, полученную после дегазации зарины (13,3%), и фритуют при 1300°C в течение 30 мин. Расплав выливают в воду, сушат и измельчают в шаровой мельнице мокрого помола, просеивают через сито, содержащее 10000 отверстий на 1 cm^2 , получая шликер эмали, имеющего плотность 1,7 г/см^3 . Предварительно загрузочные стальные полосы покрывают методом пульверизации покровной эмалью и обжигают при 860°C в течение 40 мин.

Полученное эмалированное покрытие имеет белый цвет, 80%-ый блеск и характеризуется хорошим разливом и отсутствием цека. Блеск полученного покрытия (80%) более интенсивен, чем блеск контрольного образца (55%), полученного из эмали, в состав которой в качестве глушителя входит оксид титана в количестве 13,3%.

Пример 6. Получение покровной эмали для стали с использованием фосфортитанкремниевой смеси после дегазации зомана.

Приготовление шихты и получение эмали проводят аналогично метода, приведенного в примере 5. Эмалированное покрытие имеет белый цвет, 85%-ый блеск и характеризуется хорошим разливом и отсутствием цека.

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Методы уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ. / В.А. Жданов, В.М. Кошелев, В.К. Новиков, А.А. Шувалов // Российский хим. журнал. - 1993. - Т. 37. - № 3. - С. 22-25.

2. Безопасное уничтожение высокотоксичных веществ. / С. Бекер, Р. Дерре, Е. Штельт // Российский хим. журнал. - 1993. - Т. 37. - № 3. - С. 29-33.

3. Биотехнологические подходы к проблеме детоксикации отравляющих веществ. / А.Т. Харченко, В.И. Мяких, Ю.И. Остроумов, И.Б. Евсафьев, Н.В. Завьялов // Журн. Всесоюзного хим. общ. им. Д.И. Менделеева. - 1991. - Т. 36. - № 2. - С. 178-180.

4. Удальцова Г.Ю., Танкович Н.А., Лянгасов Л.П. Программа США по уничтожению химического оружия. - Российский хим. журнал. - 1993. - Т. 37. - № 3. - С. 17-22.

5. Применение микроорганизмов для деструкции опасных веществ, загрязняющих окружающую среду. / А.Т. Харченко, В.И. Мяких, Ю.И. Остроумов, И.Б. Евстафьев, В.И. Холстов, Н.В. Завьялова, В.Н. Непокрытый. // Российский хим. журнал. - 1993. - Т. 37. - № 3. - С. 40-43.

6. Проблемы утилизации химического оружия. Уничтожать или перерабатывать. / И.Б. Евстафьев, И.Н. Кротович, В.Ф. Войницкий, В.П. Белолипецкий // Журнал Всесоюзного хим. общ. им. Д.И. Менделеева. - 1991. - Т. 36. - № 1. - С. 95-97.

7. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. - М.: Мир, 1977. - 590 с.

8. Пепцольд А. Эмаль. - М.: Металлургиздат, 1958. - 512 с.

9. Сиражиддинов И.А. Иркаходжаева А.П. Глушенные титансодержащие глазури. - Ташкент: Фак., 1988. - 128 с.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
