

На основании проведённых работ ФГУП «ГосНИИОХТ» в соответствии с действующими нормами были разработаны «Исходные данные на проектирование производства по уничтожению химических боеприпасов, снаряжённых люизитом, в пос. Кизнер Удмуртской Республики».

Литература

1. Открытый электронный журнал «Химическое разоружение». <http://chemdisarm.ru>.
2. Уткин А.Ю., Холодова В.А., Чеботаев В.В., Куткин А.В., Костикова Н.А. Химия и технология уничтожения «вязкого» люизита // Рос. хим. ж. 2007. Т. LI. № 2. С. 19–23.
3. Куткин А.В., Холодова В.А., Чеботаев В.В., Костикова Н.А., Уткин А.Ю. Особенности технологии уни-

чтожения вязкого люизита на объекте по уничтожению химического оружия в г. Кизнер Удмуртской Республики // «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия»: Тез. докл. 3-й научно-практ. конф. М. 2006. С. 54.

4. Ратушенко В.Г. Основные принципы и технические решения обеспечения безопасности при расснаряжении химических боеприпасов на объектах по уничтожению химического оружия // «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия»: Тез. докл. 1-й научно-практ. конф. М. 2003. С. 18.

5. Ратушенко В.Г. Технология расснаряжения боеприпасов с отравляющими веществами // Третьи публичные слушания по проблеме уничтожения химического оружия: Тез. докл. Курган. 1997. С. 65.

УДК 547.1-315; 66.094.49; 66.091.4

Исследование химических процессов, протекающих при взаимодействии люизита и трёххлористого мышьяка с рецептурами на основе алкоголятов щелочных металлов

© 2011. А. В. Куткин, к.х.н., в.н.с., С. А. Сухоцкая, н.с., В. А. Семёнова, м.н.с., И. И. Сизов, м.н.с., Н. А. Костикова, к.х.н., нач. отдела, М. В. Корольков, нач. отделения, В. Б. Кондратьев, д.т.н., ген. директор, Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, e-mail: dir@gosniiocht.ru

Установлено, что основные компоненты технического люизита вступают во взаимодействие с изобутилатом калия с образованием в качестве основного продукта триизобутоксиарсина. Изучена стабильность и острая токсичность образующихся реакционных масс. Реакция люизита с изобутилатом калия положена в основу технологии уничтожения артиллерийских химических боеприпасов калибра 122 мм и 152 мм в снаряжении люизитом, разработанной ФГУП «ГосНИИОХТ» и реализуемой на объекте по хранению и уничтожению химического оружия в пос. Кизнер Удмуртской Республики.

It was stated that the main components of technical lewisite interacting with potassium izobutylate give triizobutoxyarsenite as the main product. The stability and toxicity of the reaction mass formed is studied. The reaction between lewisite and potassium izobutylate became the basis of the destruction technology of artillery munitions (122 mm and 152 mm calibre) equipped with lewisite. This technology was developed in «GosNIIOKHT» and is realized at the chemical weapon storage and destruction object in Kizner, Udmurtiya.

Ключевые слова: люизит, триизобутоксиарсин, детоксикация, дегазация, токсичность

Key words: lewisite, triizobutoxyarsenite, detoxication, decontamination, toxicity

Люизит, хранившийся на объектах в г. Камбарка Удмуртской Республики и пос. Горный Саратовской области, был уни-

чтожен с использованием технологии щелочного гидролиза [1] в периодическом ёмкостном реакторе (пос. Горный) или непрерыв-

ных реакторах-смесителях струйного типа (г. Камбарка). В качестве реагента использовался 20%-ный водный раствор гидроксида натрия, процесс проводился при температуре около 100 °С.

Отличие люизита, хранящегося в пос. Кизнер Удмуртской Республики, состоит в том, что в его состав входят полимерные примеси, обуславливающие высокую вязкость и гидрофобность. Именно эти свойства определяют неприменимость для детоксикации люизита водных сред (например, раствора гидроксида натрия), вызывающих коагуляцию примесей, что приводит к образованию труднорастворимых полимерных конгломератов и нетранспортируемых реакционных масс.

По этой же причине для детоксикации люизита, содержащего полимерные примеси, не может быть использована смесь моноэтаноламина и этиленгликоля, успешно зарекомендовавшая себя при уничтожении ипритно-люизитных смесей на объекте по уничтожению химического оружия (ХО) в пос. Горный Саратовской области.

Данное обстоятельство вызывает необходимость поиска новых дегазирующих агентов для люизита, имеющего повышенную вязкость и гидрофобность. На основании проведенных в ФГУН «ГосНИИОХТ» теоретических и экспериментальных исследований установлено, что лучшими дегазирующими свойствами для детоксикации люизита, эвакуированного из боеприпасов, обладает рецептура РД-4М, удовлетворяющая всем нормам и требованиям. Таким образом, для разработки технологии детоксикации люизита и рекомендации рецептуры РД-4М для промышленной реализации на объекте по хранению и уничтожению ХО в пос. Кизнер Удмуртской Республики стояла задача установления продуктов детоксикации люизита и определения их острой токсичности наряду с токсичностью самой реакционной массы.

Для исследования химических процессов, протекающих при взаимодействии компонентов технического люизита с рецептурами на основе алкоголятов щелочных металлов, в частности РД-4М, использовался реальный люизит, эвакуированный из артиллерийских боеприпасов объекта по хранению в пос. Кизнер Удмуртской Республики. Усреднённый состав люизита следующий: α-люизит (2-хлорвинилдихлорарсин) – 79,88%; β-люизит (2,2'-дихлордивинилхлорарсин) – 9,97%; трёххлористый мышьяк – 8,67%; примеси – 1,48%.

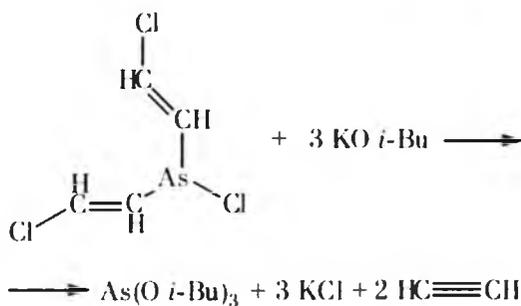
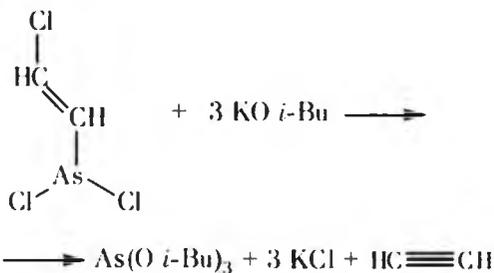
Известно [2 – 4], что галогенарсины, в частности трёххлористый мышьяк, взаимодействуют со спиртовыми растворами алкоголятов щелочных металлов с получением триалкиларсенидов в соответствии со схемой:



Было исследовано взаимодействие основных компонентов технического люизита с изобутилатом калия, входящим в состав рецептуры РД-4М и являющимся основным детоксикационным агентом. Так, при реакции трёххлористого мышьяка с небольшим избытком изобутилата калия или натрия в растворе изобутилового спирта при умеренных температурах (около 50 °С) количественно образуется триизобутоксидарсин:



Аналогичным образом с изобутилатом калия реагируют α- и β-люизит с выделением соответствующего количества ацетилена в соответствии со схемой:



Процесс проводят при умеренной температуре (50–80 °С) и соотношении люизита и алкоголята 1:3,6 в течение 2–3 ч. Для препаративного выделения триизобутоксидарсина реакционную массу фильтруют от хлористого калия и перегоняют под вакуумом ($T_{\text{кип}} = 99\text{--}100$ °С при 2 мм. рт. ст.). Строение полученного соединения подтверждено данными хроматомасс-спектрометрии и данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

Показано, что независимо от соотношения компонентов в техническом люизите основным продуктом реакции является триизобутоксирсин, а полимерные примеси, обладающие хорошей растворимостью в изобутиловом спирте, не оказывают существенного влияния на проведение процесса. Остаточное содержание люизита, трёххлористого мышьяка, α - и β -люизита в получаемой массе не превышает $5 \cdot 10^{-2}\%$.

Детоксикацию технического люизита рецептурой РД-4М проводили при температуре $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч и в весовом соотношении технический люизит : РД-4М = 1,0 : 7,0.

Полученная реакционная масса представляет собой жидкую, подвижную смесь чёрного цвета с остаточным содержанием люизита не более $5 \times 10^{-2}\%$. При проведении детоксикации выделяющийся хлористый калий равномерно распределяется в реакционной массе с образованием стабильной суспензии, сохраняющей свою устойчивость в течение длительного времени (более 2 лет). Стабильность получаемых масс сохраняется и после проведения ускоренных климатических испытаний.

Токсикологические исследования острой токсичности триизобутоксирсина и получаемых реакционных масс проводили на беспородных белых крысах-самцах, массой 180–220 г. Исследуемые образцы вводили крысам внутрижелудочно натошак через зонд в нативном виде. Кожно-резорбтивное действие изучали в соответствии с методическими указаниями [5]. Установлено, что острая токсичность реакционной массы, полученной в результате детоксикации люизита рецептурой РД-4М, при внутрижелудочном введении составила $LD_{50} = 1329,7$ мг/кг, а при накожной аппликации $LD_{50} = 1032,5$ мг/кг. По показателям острой токсичности, полученным при внутрижелудочном введении и накожной аппликации, реакционная масса от-

носится к 3 классу опасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76. Аналогичные результаты получены и при исследовании острой токсичности триизобутоксирсина.

Таким образом, использование рецептуры РД-4М для детоксикации технического люизита, содержащего полимерные примеси, обеспечит его безопасное уничтожение с образованием подвижной транспортабельной реакционной массы, относящейся к 3 классу опасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76. Предложенная дегазирующая рецептура РД-4М для детоксикации технического люизита на основе изобутилата калия была положена в основу технологии уничтожения артиллерийских химических боеприпасов калибра 122 мм и 152 мм, разработанной ФГУП «ГосНИИОХТ» и реализуемой на объекте по хранению и уничтожению ХО в пос. Кизнер Удмуртской Республики.

Литература

1. Открытый электронный журнал «Химическое разоружение». <http://chemdisarm.ru>.
2. Уткин А.Ю., Холодова В.А., Чеботаев В.В., Куткин А.В., Костинова Н.А. Химия и технология уничтожения «вязкого» люизита // Рос. хим. ж. 2007. Т. LI. № 2. С. 19–23.
3. Pearson G.S., Magee R.S. Critical evaluation of proven chemical weapon destruction technologies. IUPAC Technical Report // Pure and Applied Chemistry. 2002. V. 74. № 2. P. 187–316.
4. Сток Т. Технологии уничтожения химического оружия: возможности их использования в российских условиях // Уничтожение химического оружия в России: политические, правовые и технические аспекты. М. 1997. С. 72.
5. Оценка воздействия вредных химических соединений на кожные покровы и обоснование предельно допустимых уровней загрязнения кожи // Методические указания № 2102-79. Москва. 1980.