

**Процесс капсулирования водного раствора фторида калия,
полученного при разделении реакционной массы,
образовавшейся в результате детоксикации рецептуры ВР-55
дегазирующей рецептурой РД-4М**

© 2015. А. Ю. Кармишин, к.т.н., начальник, Т. В. Воробьёв, к.х.н.,
начальник управления, Е. А. Василькова, н.с., И. В. Палагина, н.с.,

Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,
e-mail: fubhuho@mail.ru

Материал данной статьи включает описание технологического процесса разделения реакционной массы, образовавшейся при детоксикации ВР-55 дегазирующей рецептурой РД-4М, и обоснование метода извлечения высокотоксичного фторида калия из водно-солевого слоя для предотвращения его негативного воздействия на оборудование в процессе высокотемпературной переработки реакционной массы. Извлечение фторида калия из водно-солевого слоя происходит в две стадии. На первой стадии происходит его осаждение гипсом во фторид кальция. На второй стадии происходит капсулирование образовавшегося осадка цементом. Образующиеся бетонные блоки направляются на площадку временного хранения. Процесс переработки водно-солевых смесей на основе фторида калия, полученного при разделении реакционных масс, образовавшихся в результате детоксикации рецептуры ВР-55, в настоящее время реализуется в рамках опытно-промышленных испытаний на объектах по уничтожению химического оружия «Марадьковский» Кировской области и «Леонидовка» Пензенской области.

The article describes the process of separation of the reaction mixture resulting from detoxification of ВР-55 with the degassing compound RD-4M. It also includes justification of the method of extraction of highly toxic potassium fluoride from the water-salt layer in order to prevent its negative effects on the equipment during high temperature processing of the reaction mass. Extraction of potassium fluoride from the aqueous salt layer occurs in two stages. At the first step it is precipitated with gypsum in calcium fluoride. At the second stage the precipitation formed is encapsulated with cement. The resulting concrete blocks are sent to the temporary storage site. Processing water-salt mixtures with potassium fluoride, resulting from separation of the reaction mass formed as a result of detoxification the compound ВР-55 is currently being implemented in the framework of pilot tests at the two chemical weapons destruction plants: «Maradykovsky» in Kirov region and «Leonidovka» in Penza region.

Ключевые слова: реакционные массы, высокотемпературная переработка,
водно-солевой слой, капсулирование.

Keywords: reaction mass, high-temperature processing,
water-salt layer, encapsulation.

На объектах по уничтожению химического оружия для уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ принята двухстадийная технология. На первом этапе происходит детоксикация отравляющего вещества, на втором – переработка реакционных масс (РМ).

Однако при детоксикации ВР-55 дегазирующей рецептурой РД-4М образуется РМ, в которой содержится большое количество фторида калия. Фторид калия является высокоагрессивным и токсичным веществом 2 класса опасности.

В процессе высокотемпературной переработки этой РМ происходят такие негативные явления, как:

- преждевременное разрушение футеровочного материала внутренней камеры установки термического обезвреживания жидких отходов;
- периодическая забивка солевыми отложениями коммуникаций и форсунок подачи РМ [4].

Поэтому появилась необходимость разработки процесса разделения РМ на органический и неорганический слои.

Разработанный процесс заключается в разделении РМ на органический слой, который собирается в накопительную ёмкость и затем подаётся в печное отделение объекта по уничтожению химического оружия на установку термического обезвреживания жидких отходов, и на водный раствор фторида калия

(водносолевая смесь – ВСС), который передаётся на установку по переработке ВСС для капсулирования [2–4].

Таблица 1

Состав водно-солевой смеси фторида калия

Вещество	Содержание вещества, % (масс.)
Вода	55,85
Калия фторид	34,77
Калия гидроксид	6,05
Калия карбонат	2,05
Пинаколиновый спирт	0,08
Изобутиловый спирт	0,57
N-метил-2 пирролидон	0,55
Эфир метилфосфоновый кислоты, суммарно	0,0024
Трибутиламин	0,04
Дизельное топливо	0,03
Зоман	$6,11 \cdot 10^{-6}$

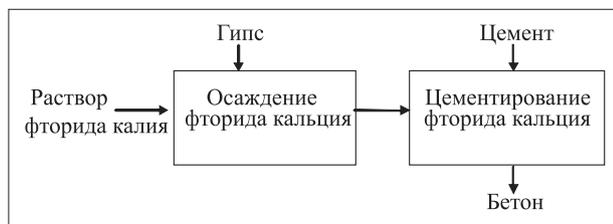


Рис. 1. Схема процесса капсулирования.

Состав водно-солевой смеси приведён в таблице 1.

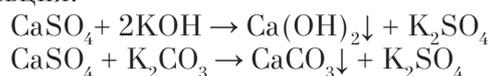
Процесс капсулирования состоит из двух стадий (рисунок 1):

На первой стадии происходит осаждение фторида кальция.

В раствор водносолевой смеси фторида калия добавляется гипс (алебастр $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) с целью осаждения фтора в виде фторида кальция по реакции:



Одновременно протекают реакции гипса с присутствующими в растворе едким калием и карбонатом калия с образованием сульфата калия, гидроксида кальция и карбоната кальция:



При интенсивном перемешивании в течение 60 мин. образуется суспензия фторида кальция в растворе калия сульфата. Процесс сопровождается незначительным тепловым эффектом; реакционная смесь нагревается до 60–70°C.

Полнота осаждения фторида калия гипсом контролируется экспресс-анализом водной фазы на содержание фторид-ионов.

На второй стадии капсулирования (цементирования) в полученную суспензию фторида

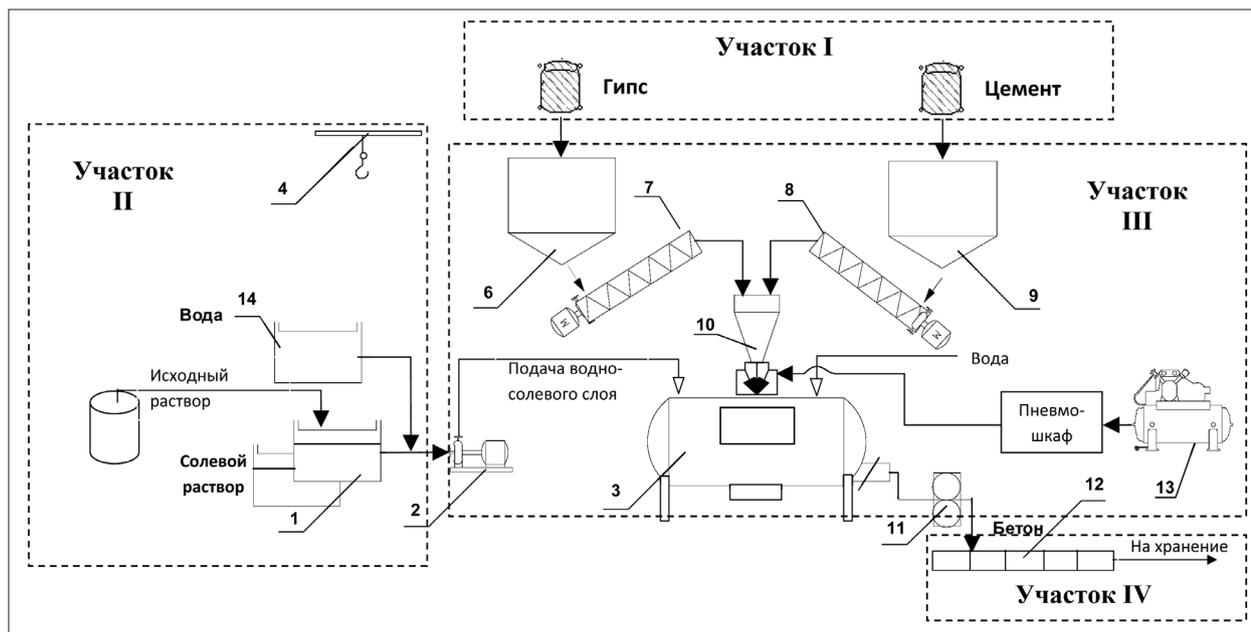


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки ВСС.

- 1 – расходная ёмкость с фторидом калия; 2 – дозировочный насос;
- 3 – смеситель СЛБ-ПЛ-1000 ДЕЛЬТА; 4 – кран-балка; 5 – мешок с гипсом или цементом «биг-бен»;
- 6, 9 – станция растаривания МКР типа «Биг-Бэг» с приёмным бункером;
- 7-8 – винтовой конвейер ВК-219-8000; 10 – бункер дозатор для гипса и цемента объёмом 0,8 м³;
- 11 – винтовой (героторный) растворонасос СОСНА 4,6.500; 12 – установка для производства строительных блоков СТРОМ-2; 13 – компрессор; 14 – ёмкость с водой.

Таблица 2

Характеристика бетонных блоков

№ п/п	Показатель, ед. изм.	Значение показателя	№ п/п	Показатель, ед. изм.	Значение показателя
1	Внешний вид	Твёрдое вещество серого цвета	6	Массовая доля компонентов, %: – фторид кальция – сульфат калия – кристаллогидраты силикатов и алюмоферросиликатов кальция	9-11 24-26 63-67
2	Плотность, кг/м ³	1700-1900			
3	Вымываемость с поверхности, %, не более	0,1	7	Класс опасности: – для окружающей природной среды – для человека	IV III
4	Прочность на сжатие, МПа (кг/см ²)	8,0-12,0 (80-120)	8	Размеры бетонных блоков, мм	500x600x400
5	Водопоглощение, %, не более	0,16	9	Масса бетонных блоков, кг	250

кальция добавляется цемент. Через 10 мин. цементная смесь выливается из смесителя в формы. При затвердевании цементного раствора происходит капсулирование суспензии фторида кальция в бетон. Образующиеся бетонные блоки через сутки выгружаются из форм и направляются на площадку временного хранения.

Переработка водносолевой смеси фторида калия осуществляется на установке по переработке ВСС [3], принципиальная технологическая схема которой приведена на рисунке 2.

Бетонные блоки, полученные в процессе переработки ВСС, по результатам биотестирования относятся к отходам четвёртого класса опасности для окружающей природной среды и к третьему классу опасности для человека (умеренноопасные) (табл. 2).

Основными критериями качественной переработки ВСС методом капсулирования с использованием гипса и цемента являются:

- полнота нейтрализации фторида калия в нерастворимый в воде фторид кальция гипсом. Это обеспечивает получение продукта (бетона) с минимальной токсической опасностью;

- оптимальное соотношение компонентов бетона: вода : раствор фторида калия : гипс : цемент = 0,2 : 1 : 0,58 : 0,6. Этим обеспечивается максимальная устойчивость бетона и реализуется принцип минимизации воздействия на окружающую природную среду и здоровье человека.

Данный технологический процесс переработки ВСС, полученного при разделении РМ,

образовавшейся в результате детоксикации рецептуры ВР-55 дегазирующей рецептурой РД-4М, в настоящее время реализуется на объектах по уничтожению химического оружия «Марадыковский» (пгт. Мирный Кировской области) и «Леонидовка» (пос. Леонидовка Пензенской области) в рамках проведения опытно-промышленных испытаний.

Литература

1. Технический отчёт о проведении опытно-промышленных испытаний технического решения по выделению фторида калия из реакционной массы, полученной при детоксикации зомана вязкого рецептурой РД-4. М. ФУ БХУХО. 2012. 56 с.
2. Отчёт о научно-исследовательской работе «Разработка и создание экспериментальной мобильной установки переработки водного раствора фторида калия, образовавшегося при выделении неорганических веществ из реакционной массы от уничтожения ВР-55 рецептурой РД-4М», ООО «ТехЭкоПлазма». М. 2012. 141 с.
3. «Исходные данные на технологический процесс переработки водного раствора фторида калия, образовавшегося при выделении неорганических веществ из реакционной массы от уничтожения ВР-55 рецептурой РД-4М», ООО «ТехЭкоПлазма». М. 2012 г. 67 с.
4. Научно-технический отчёт о работе «Поддержание заданных технологических параметров в ходе эксплуатации объекта по уничтожению химического оружия «Леонидовка» пос. Леонидовка Пензенской области», ОАО НПП «Химмаш-Старт». Пенза. 2014 г. 200 с.