

Универсальная рецептура для обезвреживания в ходе ликвидации последствий деятельности объектов по хранению и уничтожению химического оружия

© 2015. А. Ю. Кармишин, к.т.н., начальник центра,
Т. В. Воробьёв, к.х.н., начальник управления,
А. С. Лякин, к.т.н., начальник отдела,
И. Н. Исаев, к.х.н., начальник отдела, В. Л. Рудь, к.х.н., с.н.с.,
Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,
e-mail: wlrud2010@mail.ru

В статье отражены исторические вехи разработки и совершенствования рецептур для дегазации (обеззараживания) различных объектов в системе МО РФ и МЧС РФ. К началу химического разоружения в России на снабжении находились моно- и полидегазирующие рецептуры, а также би- и полифункциональные композиции.

В процессе вывода объектов по хранению и уничтожению химического оружия из эксплуатации и ликвидации последствий их деятельности для обеспечения безопасности работающего персонала и защиты окружающей среды специалистами отдано предпочтение полидегазирующим (бифункциональным) рецептурам: были рекомендованы в основном перекисно-щелочные системы. Они эффективны как для обезвреживания (дегазации) отравляющих веществ, так и продуктов их детоксикации.

С целью сокращения перечня используемых рецептур предложен принципиальный алгоритм разработки композиции универсальной водной рецептуры обезвреживания и оптимизации её состава при решении различных задач на объектах химического разоружения в ходе ликвидации последствий их деятельности.

The article describes historical milestones of development and improvement of compounds for decontamination (disinfection) of various plants in the system of the Russian Defense Ministry and the Emergency Situations Ministry. By the beginning of chemical disarmament in Russia mono- and poly-degassing compounds were used, as well as bi- and multifunctional compositions.

In the process of decommissioning of chemical weapons storage and destruction plants and liquidating the results of their operation, poly-degassing (bifunctional) compounds were preferred, mainly peroxide-alkali systems were recommended to ensure safety of employees and environmental protection. They are effective both for decontamination (decontamination) of toxic substances and products of their detoxification.

In order to reduce the list of compounds a special algorithm is used of universal water compound for decontamination and optimization of its composition. It is good for solving various tasks at the chemical disarmament plants in the process elimination of the consequences of their activities.

Ключевые слова: объект по хранению и уничтожению химического оружия, экологическая безопасность, обезвреживание, детоксикация, полидегазирующая рецептура, бифункциональная рецептура.

Keywords: chemical weapons storage and destruction plants, ecological safety, deactivation, detoxification, poly-degassing formula, bi-functional formula.

Введение

Для обеспечения безопасности работающего персонала объектов по хранению и уничтожению химического оружия (ОХУХО) в процессе их функционирования по назначению, а также вывода из эксплуатации и ликвидации последствий деятельности требуется использование эффективных (высокореакционноспособных, безопасных для персонала, экологически безвредных, желательна поли-

дегазирующих (ПДР), экономически мало-затратных, доступных) обезвреживающих рецептур [1].

Краткий экскурс в историю создания рецептур для специальной обработки (обезвреживания, обеззараживания)

На момент развёртывания работ по химическому разоружению в России на снабжении в МО РФ и МЧС РФ находились

**ЗАВЕРШЕНО УНИЧОЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ
НА 6 РОССИЙСКИХ ОБЪЕКТАХ**



ЗАВЕРШЕНО УНИЧТОЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ НА 6 РОССИЙСКИХ ОБЪЕКТАХ

г. ПОЧЕП
Брянская область
ФОВ в авиационных боеприпасах
7 498,2 тонн



п. МАРАДЫКОВСКИЙ
Кировская область
ФОВ и ипритно-люизитные смеси в авиационных боеприпасах
6 890,1 тонн



г. КАМБАРКА
Удмуртская Республика
Люизит в цистернах
6 349,0 тонн



п. ЛЕОНИДОВКА
Пензенская область
ФОВ в авиационных боеприпасах
6 884,7 тонн



п. ГОРНЫЙ
Саратовская область
Иприт, люизит, смеси в бочках и цистернах
1142,0 тонн



г. ЩУЧЬЕ
Курганская область
ФОВ в боеприпасах ствольной и реактивной артиллерии и БЧ ракет
5 456,6 тонн



Действующий объект уничтожения химического оружия в п. Кизнер Удмуртской Республики

в соответствии с классификацией по функциональной принадлежности и принципу действия) (рис. 1):

– монодегазирующие рецептуры (ДР-1, ДР-2бщ, ДР-2аш, щелочные растворы (NaOH, Na₂S) и др.);

– полидегазирующие рецептуры (РСДП, ВПР-1, ПДР «Макс», комплекты ПДР «Макс-2», РД-2, (РД), РДА, водные растворы гипохлоритов кальция, водные моющие растворы, растворители и др.);

– бифункциональные композиции (ВПР-1, ПДР «Макс», комплекты ПДР «Макс-2», водные растворы гипохлоритов кальция и др.);

– полифункциональные композиции (водные растворы препаратов СОА, СН-50, СН-50У и др.).

По характеру среды дегазирующие рецептуры (растворы) подразделяются на водные, водно-органические и неводные (сольвентные).

Монодегазирующими рецептурами считаются системы на основе воды или органического растворителя для результативной дегазации отравляющих веществ (ОВ) одного типа (или фосфорорганических ОВ,

или кожно-нарывных ОВ) или же ОВ одного наименования.

Полидегазирующими рецептурами называются водные или неводные (сольвентные) рецептуры, которые одновременно, с высокой результативностью дегазируют все классические (унитарные) ОВ и большинство аварийно химически опасных веществ (АХОВ).

Бифункциональные композиции (БФР) – многокомпонентные системы, растворимые в воде или водно-органической среде для одновременной и результативной дегазации (обезвреживания) ОВ (АХОВ) и дезинфекции микроорганизмов в неспоровой и споровой формах существования (данное определение словосочетания принято у специалистов войск радиационной, химической и биологической (РХБ) защиты).

Являясь одновременно и ПДР, и БФР, водные растворы гипохлоритов кальция (гипохлоритные системы окислительно-хлорирующего действия с «активным» хлором) в зависимости от выполняемой задачи имеют уникальное свойство менять свою реакционную способность в отношении ОВ (ви-экс, зарина, зомана, иприта) при изме-

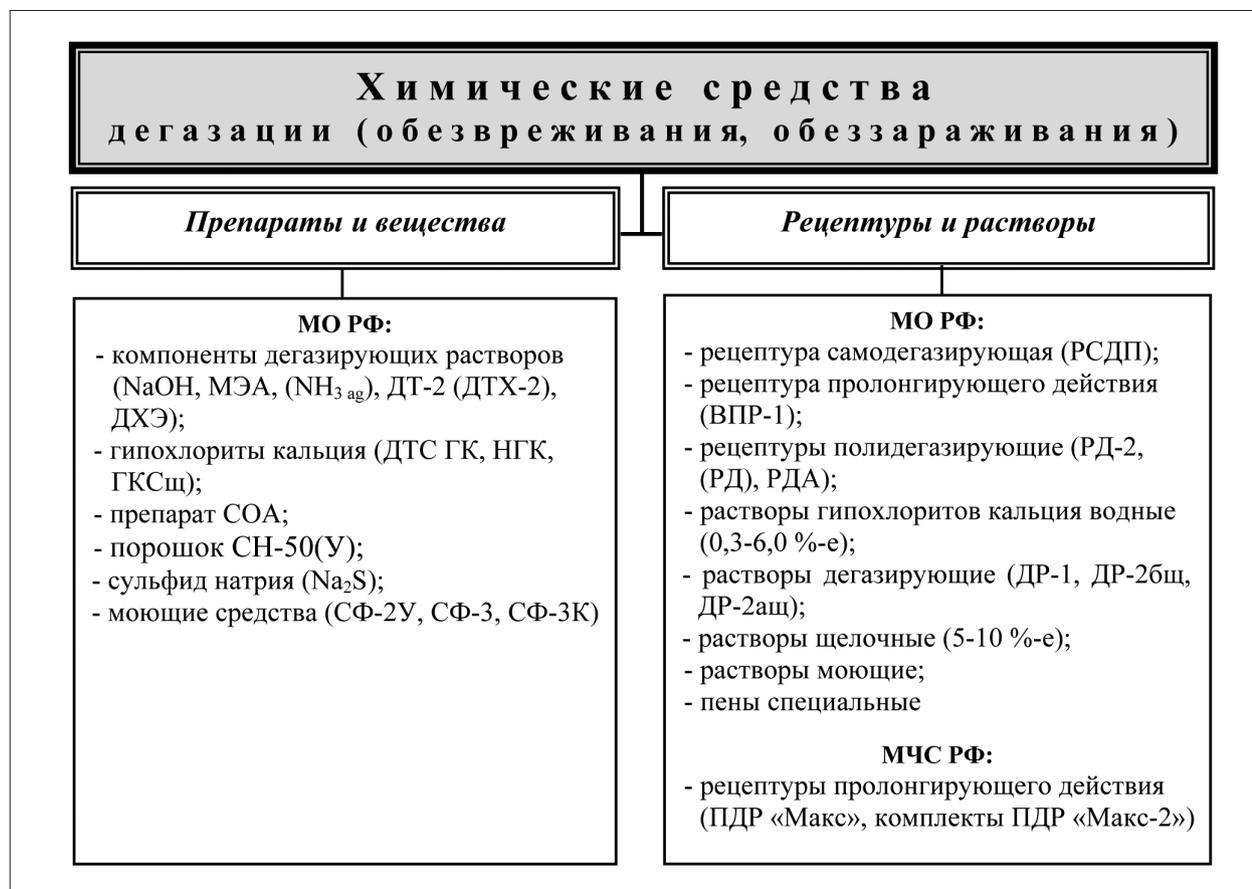


Рис. 1. Химические средства дегазации (обеззараживания) отравляющих веществ.

нении pH среды, то есть реакционной способностью гипохлоритной системы можно управлять, меняя pH [1, 2].

Так, в сильноокислой среде (при pH от 0 до 2,5) в растворе присутствуют очень сильные окислители ($[\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cl}_2\text{O}]$). При pH от 2,5 до 8,0 в системе превалирует концентрация хлорноватистой кислоты ($[\text{HOCl}]$) – окислителя «средней силы». При $\text{pH} \geq 8,0$ в растворе присутствует в основном мало-реакционный гипохлорит-анион ($[\text{OCl}^-]$).

Полифункциональные композиции – водные или водно-органические многокомпонентные системы, предназначенные для результативной дегазации, дезактивации и дезинфекции одновременно.

Рецептуры специальной обработки войсковых объектов подразделяются на жидкие и твердые; водные и неводные (сольвентные); нуклеофильного и (или)

окислительно-хлорирующего действия; моно-, бифункциональные и полифункциональные рецептуры; композиции, формирующие на поверхностях самодегазирующие покрытия или защитно-профилактические экраны; вспомогательные препараты и растворы; химические средства из местных ресурсов.

К применяемым на ОХУХО рецептурам предъявляются жесткие требования, которым отвечают, как правило, только ПДР и (или) БФР на водной основе [1, 2]. Специалистами в области уничтожения химического оружия (ХО) неоднократно предпринимались попытки оптимизировать качественно-количественный перечень используемых на ОХУХО рецептур для обезвреживания (обеззараживания) ОВ и продуктов их детоксикации с целью сокращения номенклатуры используемых химических

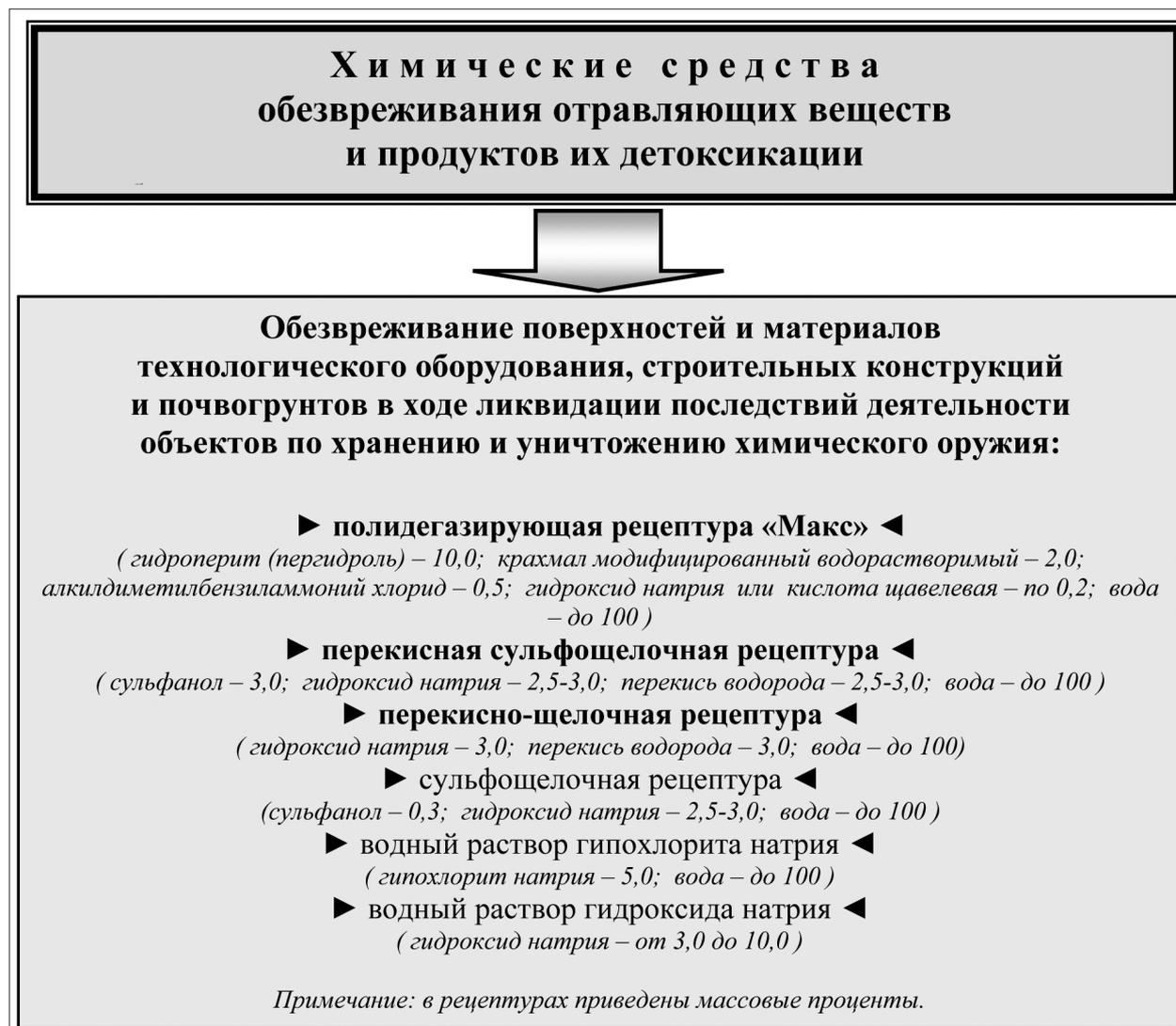


Рис. 2. Рецептуры, используемые на объектах по хранению и уничтожению химического оружия для ликвидации последствий их деятельности.

средств [3–5]. Особенно острой проблема универсализации проявляется на стадии вывода объектов из эксплуатации и ликвидации последствий их деятельности [6–8].

Химические средства обезвреживания отравляющих веществ и продуктов их детоксикации в ходе ликвидации последствий деятельности

На протяжении жизненного цикла всех ОХУХО для обезвреживания ОВ и продуктов их детоксикации, загрязнённых поверхностей (материалов) и заражённых почвогрунтов применялись (применяются) различные растворы и рецептуры (рис. 2), которые рекомендовались (рекомендуются) проектными организациями. Если проанализировать их качественный состав, то все они (кроме водных растворов гидроксида и гипохлорита натрия) относятся к ПДР, так как большинство рекомендованных рецептур (табл. 1) содержат

окислительно-восстановительный реагент с «активным» кислородом (перекись водорода, гидроперит или пергидроль) и щелочной компонент (гидроксид натрия), которые позволяют результативно обезвреживать уничтожаемые ОВ и продукты их детоксикации в разных материалах и на различных поверхностях.

Таким образом, на ОХУХО в настоящее время в основном используются водные ПДР: из шести часто используемых на объектах рецептур три из них содержат окислительно-восстановительный реагент (на рисунке 2 и в таблице 1 эти рецептуры выделены полужирным шрифтом).

Бифункциональные рецептуры: принципы разработки

Специалисты в области уничтожения ХО под БФР понимают рецептуру с полидегазирующими свойствами, формирующую после обработки на поверхности защитно-

Таблица 1
Качественный состав дегазирующих рецептур, используемых на объектах по хранению и уничтожению химического оружия

Роль компонентов	Дегазирующая рецептура			
	полидегазирующая рецептура «Макс»	перекисно-щелочная рецептура	перекисная сульфощелочная рецептура	сульфощелочная рецептура
Реагент – химически активное вещество окислительно-восстановительного действия в отношении большинства АХОВ (ОВ)	Гидроперит (пергидроль)	Перекись водорода	Перекись водорода	*
Плёнкообразователь (придаёт рецептуре пролонгирующие свойства; способствует образованию на обрабатываемой поверхности защитно-изолирующего экрана). Препятствует десорбции впитавшегося АХОВ (ОВ) из фазы материала. Фиксирует на заражённой поверхности твёрдые и вязкие загрязнители	Крахмал модифицированный водорастворимый	*	*	*
Регулятор pH среды (способствует повышению щёлочности водного раствора, а также химически активное вещество (реагент) в отношении всех ОВ и большинства АХОВ)	Гидроксид натрия	Гидроксид натрия	Гидроксид натрия	Гидроксид натрия
Регулятор pH среды (способствует понижению щёлочности водного раствора)	Кислота щавелевая	*	*	*
Поверхностно-активное вещество – способствует хорошему смачиванию обрабатываемой поверхности и (или) материала. Антисептик	Алкилдиметилбензиламмоний хлорид – четвертичное аммониевое соединение (повышает класс опасности обрабатываемого материала с IV на III)	*	Сульфанола	Сульфанола
Растворитель (водная или водно-органическая среда)	Вода	Вода	Вода	Вода



Рис. 3. Алгоритм разработки полидегазирующей (бифункциональной) водной (водно-органической) рецептуры (пролонгирующего действия).

дегазирующее покрытие или защитно-профилактический экран (такие рецептуры также называются водно-полимерными пролонгирующего действия).

Первая функция у такой рецептуры – это детоксикация ОВ жидким рабочим раствором, а вторая – формирование после обработки защитного покрытия на поверхности для предотвращения дальнейшей десорбции ОВ из глубины материала.

Такое уникальное свойство БФР (рецептуры пролонгирующего действия) не требуется, например, в процессе детоксикации выбросов и проливов ОВ и реакционных масс, обезвреживания некоторых внутренних и наружных поверхностей технологического оборудования и обеззараживания материалов строительных конструкций и почвогрунтов в ходе ликвидации последствий деятельности ОХУХО. Поэтому дорогостоящий и не всегда безопасный компонент-плёнокообразователь БФР не всегда необходим в её составе.

Принципы разработки БФР показаны на рисунке 3. Важной задачей при этом является изыскание оптимальных систем с точки зрения результативности дегазации и эксплуатационных свойств таких химически активных композиций. Ключевой проблемой при разработке бифункциональных составов с заданными свойствами служит сохранение во времени концентрации активного(ых) компонента(ов) и требуемой вязкости раствора в широком диапазоне температур.

Для эффективного разложения практически всех уничтожаемых ОВ в гомогенных и гетерогенных условиях может использоваться экологически безопасная окислительно-нуклеофильная водная (водно-органическая) система в широком интервале рН среды. Перспективными химически активными реагентами являются перекисные и надперекисные соединения, совместимые в определённых условиях с водными растворителями и имеющие оптимальную реакционную способность и устойчивость во времени, как правило, в слабощелочной среде.

При необходимости использования БФР при пониженных температурах в воду можно добавлять органический растворитель (например, спирт): при этом одновременно повышается экстрагирующая способность рецептуры в отношении впитавшегося в фазу материала ОВ. После постепенного испарения растворителя(ей) рецептуры на поверхности вначале образуется гелеобразная (вязкая) плёнка, которая затвердевает во времени и является непроницаемым экраном для десорбирующегося ОВ.

Учитывая сложный компонентный состав (от 3 до 6 компонентов) и высокую реакционную способность химически активного реагента, БФР необходимо готовить экстермпорально, то есть незадолго до применения по назначению по определённой технологии, исключающей прямое окисление компонентов рецептуры.

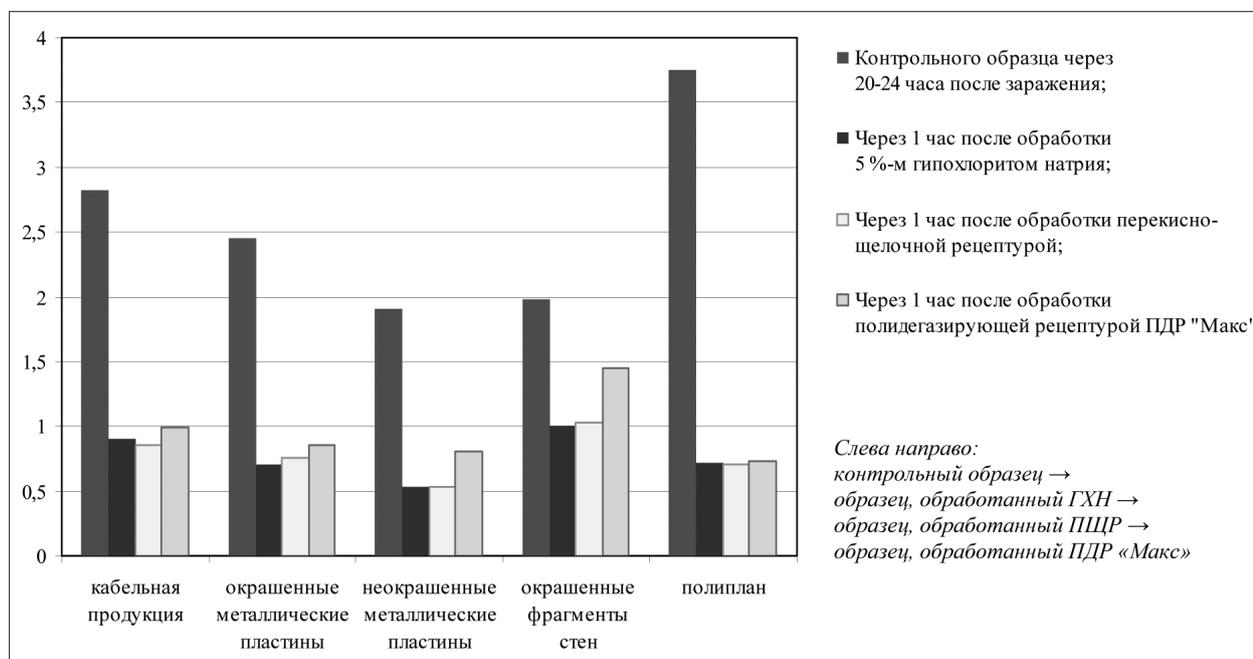


Рис. 4. Диаграмма уровней заражения люизитом образцов и материалов технологического оборудования и строительных конструкций.

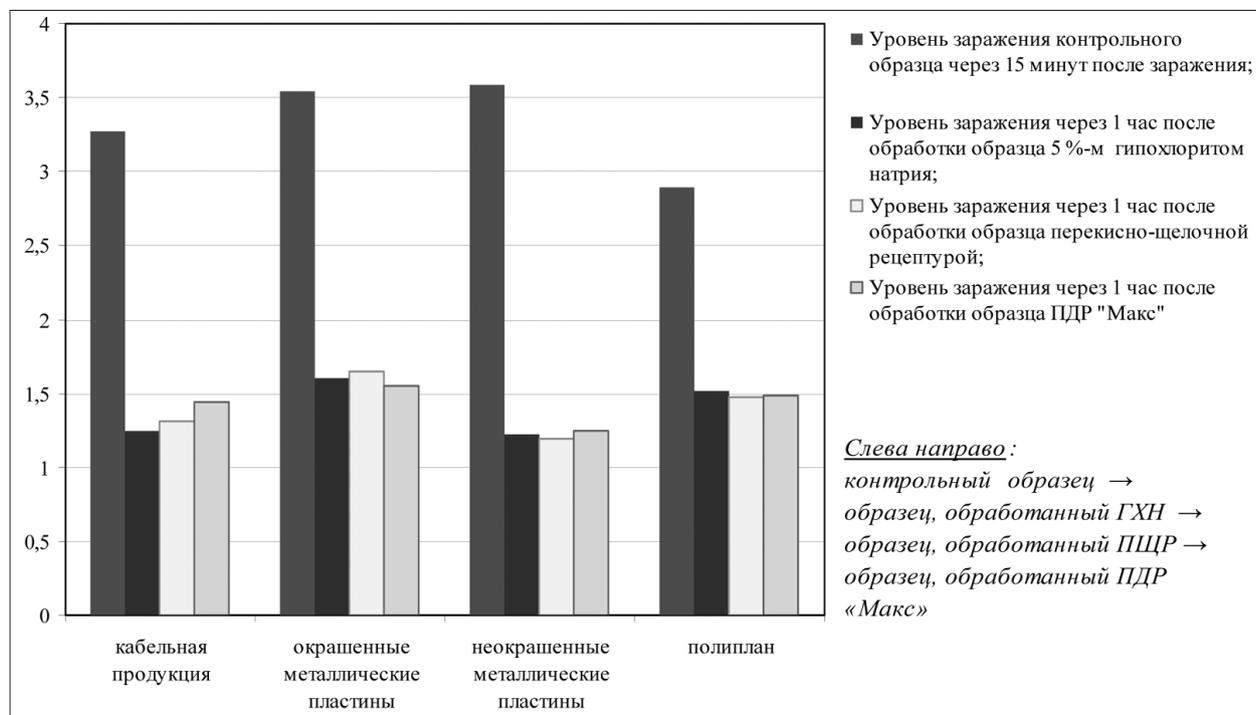


Рис. 5. Диаграмма уровней заражения ОБ типа ви-икс образцов и материалов технологического оборудования и строительных конструкций.

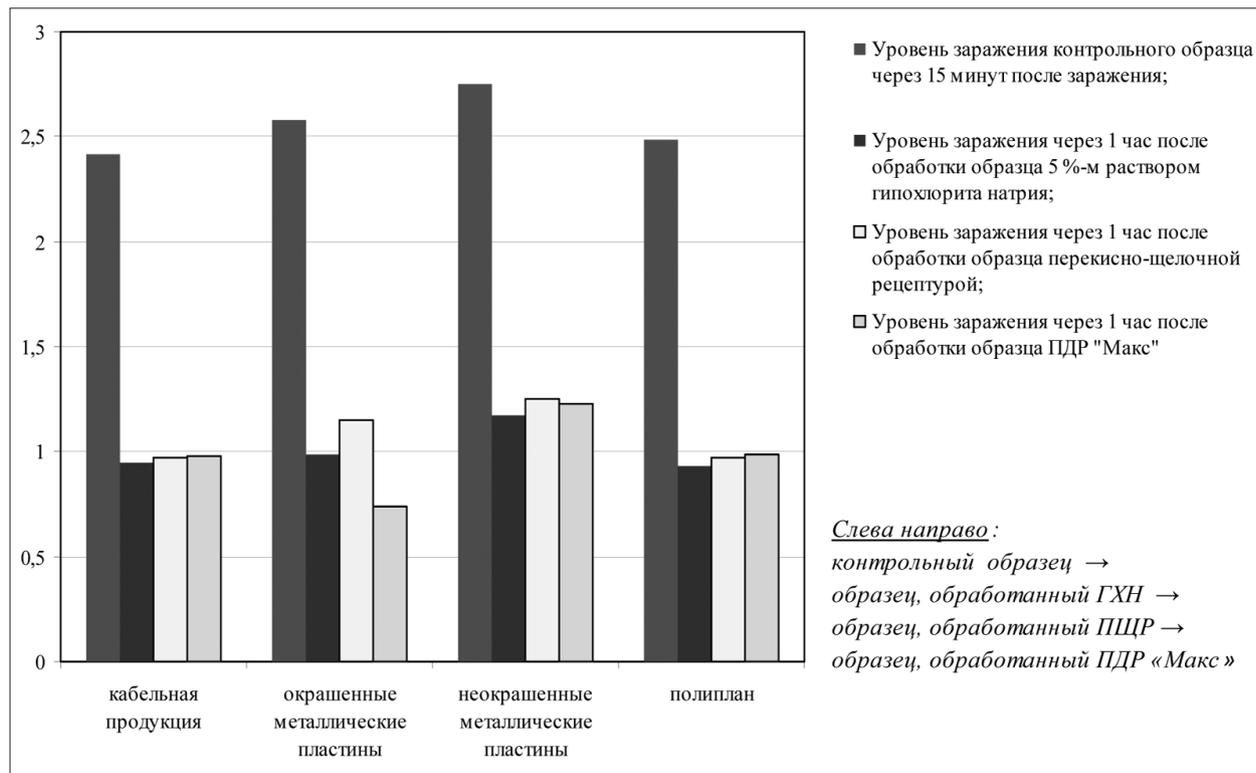


Рис. 6. Диаграмма уровней заражения зоманом образцов и материалов технологического оборудования и строительных конструкций.

В работах [3, 5] проведена оценка результативности некоторых рецептов, используемых в ходе ликвидации последствий деятельности ОХУХО, с целью оптимизации номенклатуры и состава химических средств обезвреживания. На рисунках 4-7

представлены лабораторные экспериментальные данные по результативности обезвреживания поверхностей (материалов) образцов технологического оборудования, строительных конструкций и почвогрунта, заражённых ОБ с плотностью 5 предельно-

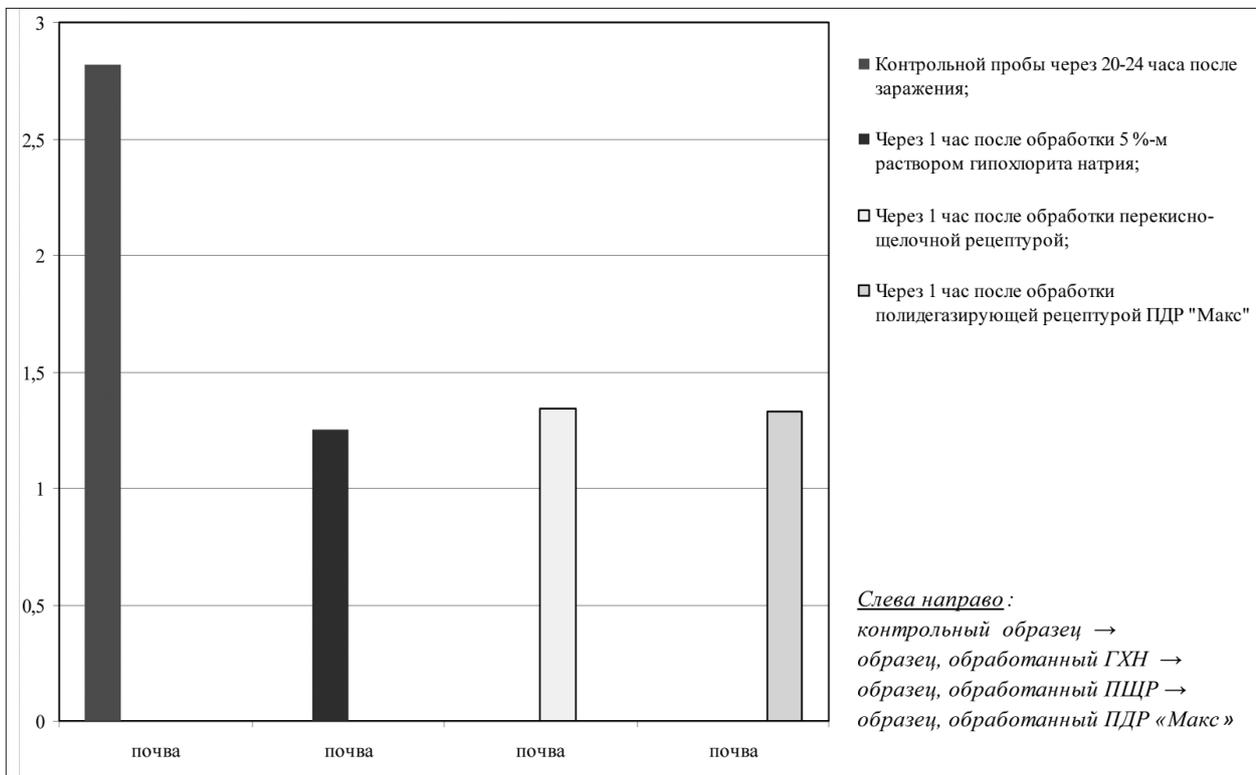


Рис. 7. Диаграмма уровней заражения ипритом образцов почвы.

допустимых уровней (ПДУ) или концентраций (ПДК), водным раствором гипохлорита натрия (ГХН), водной перекисно-щелочной рецептурой (ПЩР) и водной ПДР «Макс» [3, 5]. Анализ данных работы [3] и рисунка 4 свидетельствует:

- через 1 час после обработки поверхностей (материалов) исследуемыми дегазирующими рецептурами уровень заражения снижается до 1-1,5 ПДУ;

- через 2 часа и 5 часов после обработки соответственно (ГХН, ПЩР) и (ПДР «Макс») уровень заражения становится ниже предела обнаружения методики, то есть ниже 0,5 ПДУ.

Анализ данных работы [5] и рисунка 5 свидетельствует:

- через 1 час после обработки поверхностей (материалов) исследуемыми дегазирующими рецептурами уровень заражения снижается до 1,1-1,8 ПДУ;

- через 5 часов после обработки рассматриваемыми рецептурами уровень заражения становится ниже предела обнаружения методики, то есть ниже 0,5 ПДУ.

Анализ данных работы [5] и рисунка 6 свидетельствует:

- через 1 час после обработки поверхностей (материалов) исследуемыми дегазирующими рецептурами уровень заражения снижается до 0,9-1,2 ПДУ;

- через 5 часов после обработки рассматриваемыми рецептурами уровень заражения становится ниже предела обнаружения методики, то есть ниже 0,5 ПДУ.

Анализ данных работы [3] и рисунка 7 свидетельствует:

- через 1 час после обработки почвы исследуемыми дегазирующими рецептурами уровень заражения снижается до 1,1-1,2 ПДК;

- через 2 часа после обработки рассматриваемыми рецептурами уровень заражения становится ниже предела обнаружения методики, то есть ниже 1 ПДК.

В натурных условиях – на промышленной территории федерального казённого предприятия «Горный» (бывшего ОХУХО «Горный») были проведены испытания по оценке результативности дегазации поверхностей технологического оборудования и строительных конструкций с применением ПДР «Макс» [4], которые подтверждают выше приведённые лабораторные исследования. Таким образом, результативность обезвреживания поверхностей (материалов) образцов технологического оборудования, строительных конструкций и почвы, заражённых кожно-нарывными и фосфорорганическими ОБ на уровне 5 ПДУ (или 5 ПДК), водным раствором гипохлорита натрия, водной перекисно-щелочной рецептурой и водной полидегазирующей рецептурой

Таблица 2

Принципиальный качественно-количественный состав рецептуры обезвреживания различных поверхностей и материалов на этапе вывода из эксплуатации и ликвидации последствий деятельности ОХУХО

Номер группы	Группа компонентов	Принципиальный состав рецептуры		
		роль компонента	рекомендуемый(е) компонент(ы)	гипотетическое содержание компонента
I	Обязательная	Окислительно-восстановительный реагент	Перекись водорода, гидроперит, пергидроль, надперекиси	2,5...10 % (масс.)
		Щелочной реагент. Компонент, регулирующий pH среды	Гидроксид натрия, гидроксид калия	0,2...3 % (масс.)
		Растворитель [при необходимости проведения обезвреживания при пониженных температурах окружающего воздуха перед началом работ добавляются спирты]	Вода [спирты – изопропиловый, пропиловый, бутиловый, изобутиловый; этилцелло-зольв]	До 100 % (масс.) [до 30 % об.]
II	Дополнительная	Плёнкообразователь – компонент, формирующий на поверхности защитно-дегазирующее (защитно-профилактическое) покрытие	Целлюлоза хемомодифицированная (например, карбоксиметилцеллюлоза), крахмал модифицированный	~ 2 % (масс.)
		Смачиватель – поверхностно-активное вещество	Порошки типа СФ-2У, препараты типа ОП-7	0,3...0,5 % (масс.)
		Компонент, регулирующий pH среды (добавляется вместо щелочного реагента при необходимости создания кислой среды)	Кислота щавелевая	От 0,2 % (масс.)

«Макс», для всех исследуемых рецептур находится примерно на одном уровне.

То есть, ни одна из исследуемых полидегазирующих (бифункциональных) рецептур (ПЩР, ПДР «Макс») в ходе ликвидации последствий деятельности ОХУХО не имеет преимуществ по результативности достижения полноты обезвреживания поверхностей и материалов. При этом стоимость рецептур (и соответственно удельная себестоимость обработки 1 м²), используемых на ОХУХО, может отличаться в 3–30 раз [4, 5].

В этой связи на основе предложенного алгоритма разработки полидегазирующей (бифункциональной) водной (водно-органической) рецептуры (пролонгирующего действия), показанного на рисунке 3, предлагается её принципиальная композиция, конкретный состав которой зависит от выполняемой задачи (таблица 2).

Заключение

Анализ качественного и количественного состава, роли компонентов и сравнительной оценки результативности обезвреживания (обеззараживания) различных поверхностей и материалов, загрязнённых ОВ, свидетельствуют о том, что исследуемые рецептуры, в

принципе, являются аналогами, а их дегазирующая способность находится примерно на одном уровне. То есть, ни одна из исследуемых полидегазирующих (бифункциональных) рецептур в ходе ликвидации последствий деятельности ОХУХО не имеет преимуществ по результативности обезвреживания поверхностей и материалов. Однако по технико-экономическим показателям имеются существенные различия.

Литература

1. Пасевин В.И., Рудь В.Л., Виноградов Г.Г., Коробова Е.В., Лукавый Л.С., Дмитриев А.А., Пасевин А.И., Коробов А.А., Пасевина К.И., Кислица В.К., Ткаченко А.Г., Петров В.О., Блюм Г.З., Рогова Н.Ю. Оценка современной системы средств специальной обработки и изыскание новых технологий обеззараживания источников загрязнения на химически опасных объектах. Научно-технический отчёт по НИР, этап 1, промежуточный (шифр «Ворон-ХТМ»). М.: ЗАО «НПП «Химтехмаш», 2004. 92 с.
2. Пасевин В.И., Рудь В.Л., Виноградов Г.Г., Коробова Е.В., Лукавый Л.С., Дмитриев А.А., Пасевин А.И., Коробов А.А., Пасевина К.И., Кислица В.К., Ишкова Е.А. Обоснование и разработка системы средств специальной обработки для объектов по хранению и уничтожению химического оружия применительно к

современным санитарно-гигиеническим и экологическим требованиям. Научно-технический отчёт по НИР, этап 2, промежуточный (шифр «Ворон»). М.: ЗАО «НПП «Химтехмаш», 2006. 174 с.

3. Мандыч В.Г., Язынин С.В., Исаев И.Н., Заготовкина Н.Ю., Ильясов И.Х., Овсянников А.В., Третьякова С.В., Веткин Д.О., Рудковский А.А., Воробьёв Т.В., Сипаков А.С., Панфёров О.Ю., Язынина Н.А. Выбор дегазирующих рецептур для ликвидации последствий деятельности объектов по уничтожению кожно-нарывных отравляющих веществ. Научно-технический отчёт № 714 (шифр «Рецептура»). Станция Леонидовка: Войсковая часть 21222, 2013. 132 с.

4. Кармишин А.Ю., Воробьёв Т.В., Брызгалина Е.В., Кинаш Е.В., Сипаков А.С., Романов В.С., Карпов А.В., Лякин А.С., Рудь В.Л., Берестов В.А., Овсянников А.В., Третьякова С.В., Дубровский Д.С., Белый А.В., Бабошкин А.Н., Гребенникова Г.Т., Большакова В.П., Силаев Д.В., Мензеленко С.В. Проведение испытаний по оценке результативности дегазации поверхностей технологического оборудования и строительных конструкций с применением полидегазирующей рецептуры ПДР «Макс» на промышленной территории ФКП «Горный». Технический отчёт. М.: НИЦ ФУБХУХО, 2013. 103 с.

5. Мандыч В.Г., Язынин С.В., Исаев И.Н., Ильясов И.Х., Веткин Д.О., Хитяев Д.Г., Кобцов С.Н., Андреев

К.В., Рудковский А.А., Дубровский Д.С., Гусева О.В., Хрусталёв В.В., Воробьёв Т.В., Лякин А.С., Панфёров О.Ю., Свинина О.Н., Ларина Е.Н. Анализ и оценка результативности дегазирующих рецептур для ликвидации последствий деятельности объектов по уничтожению фосфорорганических отравляющих веществ. Научно-технический отчёт № 139 (шифр «Рецептура-ФОВ»). Станция Леонидовка: Войсковая часть 21222, 2014. 166 с.

6. Лякин А.С. Способы приведения в безопасное состояние территорий и объектов инфраструктуры при выводе из эксплуатации объекта по хранению и уничтожению химического оружия «Горный» (пос. Горный Саратовской области) // Теоретическая и прикладная экология. 2012. № 4. С. 17–20.

7. Шевченко А.В., Лякин А.С. О реформировании системы государственного экологического контроля и мониторинга за безопасным функционированием объектов по хранению и уничтожению химического оружия и состоянием окружающей среды // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 2(14). С. 79–85.

8. Акишин Р.О., Лякин А.С. Научно-технические аспекты ликвидации последствий деятельности объектов по хранению и уничтожению химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2012. № 4. С. 13–16.