

УДК 544.032.7

**Расчёт термодинамических параметров люизита и иприта  
для создания их необходимых концентраций на газодинамических  
стендах при проверке методик и приборов экологического контроля**

© 2016. Ю. В. Аношкин<sup>1</sup>, к. т. н., н. с., С. В. Язынин<sup>1</sup>, к. т. н., начальник,  
А. Е. Ключестер<sup>2</sup>, к. т. н., доцент, начальник управления, М. В. Ферезанова<sup>2</sup>, к. т. н., в. н. с.,  
Р. В. Осокин<sup>2</sup>, к. п. н., начальник отдела,

<sup>1</sup> Федеральное управление по безопасному хранению  
и уничтожению химического оружия,  
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

<sup>2</sup> Научно-исследовательский центр Федерального управления  
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,  
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,  
e-mail: pguyurock@yandex.ru

Для безопасной работы персонала на объектах по хранению и уничтожению химического оружия необходимо контролировать уровень загрязнений производственных помещений и окружающей среды. Одним из основных объектов контроля является воздух рабочей зоны.

В настоящее время разрабатывается и применяется большое количество различных новых приборов и устройств контроля загрязнений воздуха рабочей зоны. Для заявленных диапазонов измерений новых приборов и устройств возникает необходимость их проверки.

Иприт и люизит применяются, в частности, в газодинамических стендах для создания заданной концентрации, что позволяет провести проверку методик измерений в заданном диапазоне для экологического контроля уровня загрязнения воздуха на объектах по хранению и уничтожению химического оружия.

Результаты исследований позволяют определить параметры газодинамического стенда для создания требуемых концентраций отравляющих веществ кожно-нарывного действия (люизита и иприта) для проверки методик измерений уровня загрязнения в воздухе рабочей зоны, калибровки и проверки работоспособности аналитических приборов на объектах по хранению и уничтожению химического оружия.

**Ключевые слова:** иприт, люизит, парогазовые смеси, газодинамический стенд, методики измерений.

**The calculation of the thermodynamic parameters of lewisite  
and mustard gas for the creation of the necessary concentration  
on the gas dynamic stands when testing methods  
and devices of environmental control**

Yu. V. Anoshkin<sup>1</sup>, S. V. Yazynin<sup>1</sup>, A.E. Klyuster<sup>2</sup>,  
M. V. Ferezanova<sup>2</sup>, R. V. Osokin<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,  
4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,

<sup>2</sup> Research and Development Centre of Federal management  
for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,  
4 a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,  
e-mail: pguyurock@yandex.ru

Safe work of the personnel of chemical weapons storage and destruction facilities requires control over the pollution level of the working premises and the environment. One the main subjects to control is the air in the working premises.

Nowadays a great number of devices controlling air pollution of the working premises are being developed and implemented. It is also necessary to check the measurements made with the help of new devices.

Mustard gas and lewisite are used in gasdynamic stands for keeping the necessary concentration, it allows to check the methods of measurement within the required range for the sake of ecological control of air pollution at chemical weapons storage and destruction facilities.

The research results help to determine the parameters of the gasdynamic stand for creating the necessary concentrations of blistering poisons (mustard gas and lewisite) which is needed for checking the measurement methods of air pollution in the working area, gauge and efficiency checking of the analytical devices at the chemical weapons storage and destruction facilities.

**Ключевые слова:** Mustard gas, lewisite, vapou-gas mixtures, gasdynamic stand, measurement methods.

В соответствии с Конвенцией о запрещении химического оружия на территории Российской Федерации ведётся уничтожение запасов химического оружия. Для безопасной работы персонала на объектах по хранению и уничтожению химического оружия необходимо контролировать уровень загрязнения производственных помещений и окружающей среды. Одним из основных объектов контроля является воздух рабочей зоны. На объектах по хранению и уничтожению химического оружия применяются различные аттестованные методики измерений уровня загрязнения воздуха рабочей зоны отравляющими веществами. С развитием технического прогресса повышаются требования к точности измерений уровня загрязнения. В настоящее время разрабатывается большое количество новых приборов и устройств контроля загрязнения воздуха рабочей зоны. Для заявленных диапазонов измерений новых приборов и устройств возникает необходимость их проверки. Одним из способов проверки приборов и устройств являются испытания на газодинамических стендах.

В связи с этим возникает необходимость создания продолжительных во времени потоков парогазовых смесей с заданной концентрацией отравляющих веществ при помощи газодинамических стендов. Следовательно, в настоящее время определение термодинамических параметров отравляющих веществ в парогазовых смесях с управляемой концентрацией является актуальной задачей.

Целью работы является определение термодинамических параметров отравляющих веществ в парогазовых смесях для создания установленной концентрации, с необходимостью проверок методик измерений уровня загрязнения в воздухе рабочей зоны на объектах по хранению и уничтожению химического оружия. Для достижения поставленной цели требуется решить следующие задачи:

- исследовать парогазовые смеси на содержание предельно допустимой концен-

трации отравляющих веществ при различных режимах работы газодинамического стенда;

- установить термодинамические параметры создания парогазовых смесей на газодинамическом стенде для различных отравляющих веществ.

Объектом исследования являются отравляющие вещества кожно-нарывного действия (иприт и люизит) в парогазовых смесях. Они применяются в газодинамических стендах для создания заданной концентрации, что позволяет провести проверку методик измерений в заданном диапазоне для экологического контроля уровня загрязнения воздуха на объектах по хранению и уничтожению химического оружия.

Иприт (или горчичный газ, синонимы: 2,2'-дихлордиэтиловый тиоэфир, 2,2'-дихлордиэтилсульфид, 1-хлор-2-(2'-хлорэтилтио)-этан) – химическое соединение с формулой  $S(CH_2CH_2Cl)_2$ . Отравляющее вещество кожно-нарывного действия; по механизму действия – отравляющее вещество цитотоксического действия, алкилирующий агент [1].

Люизит – отравляющее вещество кожно-нарывного действия. Назван в честь американского химика Уинфорда Ли Льюиса [2]. Представляет собой смесь изомеров β-хлорвинилдихлорарсина (α-люизита), содержащую в качестве примесей изомеры бис-(β-хлорвинил)хлорарсина (β-люизита) и трихлорид мышьяка. Тёмно-коричневая жидкость с резким раздражающим запахом, напоминающим запах герани.

Можно допустить, что в газодинамическом стенде парогазовая фаза отравляющего вещества находится в равновесии с жидкой фазой; в этом случае условия равенства термодинамических параметров (химический потенциал, температура, давление) обеих фаз будут подчиняться уравнению Клаузиуса-Клапейрона [3] (1):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} - \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot \frac{\Delta Z}{P}, \quad (1)$$

Эмпирические коэффициенты для паров люизита и иприта

Пар отравляющего вещества	Коэффициенты		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Люизит	$9,710 \cdot 10^{-9}$	275,891	$4,651 \cdot 10^{-6}$
Иприт	$5,165 \cdot 10^{-9}$	779,163	$1,449 \cdot 10^{-6}$

где  $P$  – давление паров,  $T$  – температура,  $\Delta H$  – теплота парообразования,  $\Delta V$  – изменение мольного объема при парообразовании,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta Z$  – коэффициент сжимаемости.

Различные зависимости давления от температуры находят после интегрирования следующего выражения (2):

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R\Delta Z} \quad (2)$$

В самом простом случае после интегрирования выражения (2) получается уравнение Клапейрона (3):

$$\ln P(T) = A - \frac{B}{T}, \quad (3)$$

где  $A$  – постоянная интегрирования;  $B$  – коэффициент, который равен правой части выражения (2), только без знака минус.

Выражение (3) хорошо описывает аппроксимацию давления от температуры, но последняя ограничена узким интервалом. Поэтому для конкретного случая подходит корреляция Антуана [3], модификация выражения (3), (4):

$$\ln P(T) = A - \frac{B}{T + C}, \quad (4)$$

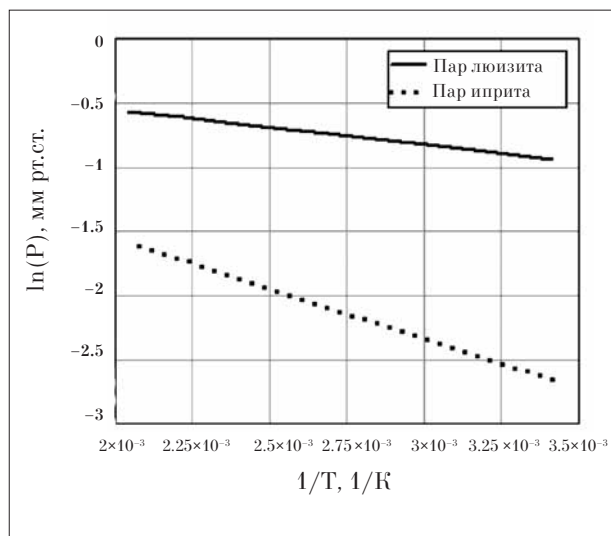
где  $C$  – коэффициент, связанный с нормальной температурой кипения для отдельных веществ.

В таблице представлены значения эмпирических коэффициентов  $A, B, C$ , полученные после решения системы уравнений (5) с использованием физико-химических параметров люизита и иприта.

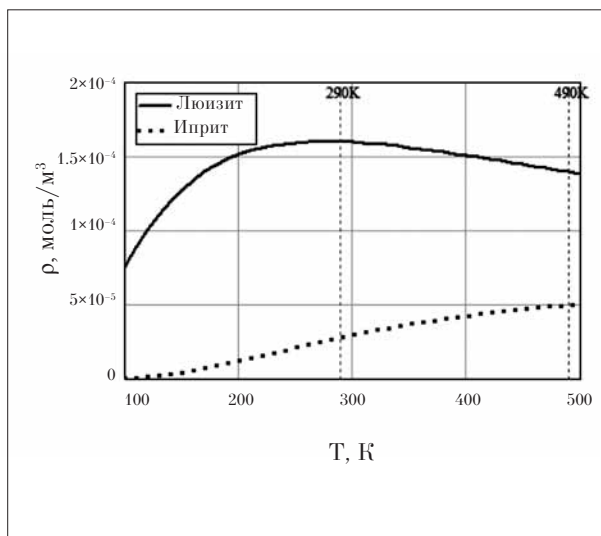
Люизит: плотность ( $\rho$ ) – 1,88 г/см<sup>3</sup> (20 °С); температура кипения ( $T_{\text{кип}}$ ) – 190 °С; давление паров ( $P$ ) при 20 °С – 0,39 мм. рт. ст. [4].

Иприт: плотность – 1,2741 г/см<sup>3</sup> (20 °С); температура кипения – 217 °С; давление паров при 20 °С – 0,07 мм. рт. ст. [5].

$$\begin{cases} \ln P(T_1) = A - \frac{B}{T_1 + C} \\ \ln P(T_2) = A - \frac{B}{T_2 + C} \\ \dots \\ \ln P(T_n) = A - \frac{B}{T_n + C} \end{cases} \quad (5)$$



**Рис. 1.** Зависимость давления паров отравляющих веществ от температуры



**Рис. 2.** Зависимость плотности насыщенного пара отравляющих веществ от температуры

На рисунке 1 представлены графики зависимости давления пара отравляющих веществ от температуры в координатной зависимости  $\ln P = f(1/T)$  после подстановки эмпирических коэффициентов из таблицы в выражение (4).

На следующем этапе определения термодинамических параметров отравляющих веществ необходимо найти критическую температуру фазового перехода. Критическая температура фазового перехода – это температура, при которой плотность и давление насыщенного пара становятся максимальными, а плотность жидкости, находящейся в динамическом равновесии с паром, становится минимальной. Плотность насыщенного пара отравляющих веществ определяется по следующей формуле (6):

$$\rho(T) = \frac{\exp[\ln P(T)]}{R \cdot T} \quad (6)$$

После подстановки в формулу (6) выражения (4) графическим методом определяется критическая температура фазового перехода люизита и иприта, соответственно. Зависимость плотности насыщенного пара отравляющих веществ от температуры с учётом подстановки представлена на рисунке 2.

На рисунке 2 видно, что критическая температура фазового перехода ( $T_{кр}$ ) люизита составляет 290 К, иприта – 490 К.

Полученные результаты позволяют определить теплоту парообразования отравляющих веществ по формуле (7):

$$B = \frac{\Delta H}{R \cdot \Delta Z} \quad (7)$$

Коэффициент сжимаемости рассчитывается по выражению (8):

$$\Delta Z = Z_{пар} - Z_{жид} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} - \frac{\exp[\ln P(T)]}{R \cdot T} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (8)$$

где М – молярная масса отравляющих веществ.

После подстановки выражения (8) в формулу (7) теплота парообразования примет вид (9):

$$\Delta H(T) = B \cdot R \cdot \left[ \frac{1}{\rho(T)} \cdot \frac{d\rho(T)}{dT} - \frac{\exp(\ln[P(T)])}{R \cdot T} \cdot \frac{M}{\rho(T)} \right] \quad (9)$$

Расчётная теплота парообразования люизита составляет минус  $4,8 \cdot 10^2$  кДж/моль, а иприта – минус  $1,0 \cdot 10^3$  кДж/моль.

Таким образом, полученные результаты исследований позволяют определить параметры газодинамического стенда для создания требуемых концентраций отравляющих веществ кожно-нарывного действия (люизита и иприта) для проверки методик измерений уровня загрязнения в воздухе рабочей зоны, калибровки и проверки работоспособности аналитических приборов на объектах по хранению и уничтожению химического оружия.

### Литература

1. Википедия. Иприт. [Электронный ресурс]: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Иприт>
2. Википедия. Люизит [Электронный ресурс]: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Люизит>
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие 3-е изд. Л.: Химия, 1982. 592 с.
4. Химия и токсикология. Люизит, физико-химические свойства [Электронный ресурс]: <http://chemister.ru/Toxicology/BOV/luisit.htm>
5. Химия и токсикология. Иприт, физико-химические свойства [Электронный ресурс]: <http://chemister.ru/Toxicology/BOV/iperyt.htm>

### References

1. Wikipedia. Mustard gas. [Electronic resource]: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Iprit> (in Russian).
2. Wikipedia. Lewisite [Electronic resource]: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Lyuizit> (in Russian).
3. Rid R., Prausnits Dzh., Shervud T. The properties of gases and liquids: Handbook 3rd ed. L.: Khimiya, 1982. 592 p. (in Russian).
4. Chemistry and Toxicology. Lewisite, physico-chemical properties [Electronic resource]: <http://chemister.ru/Toxicology/BOV/luisit.htm> (in Russian).
5. Chemistry and Toxicology. Mustard, physico-chemical properties [Electronic resource]: <http://chemister.ru/Toxicology/BOV/iperyt.htm> (in Russian).