

Научно-технические основы технологии переработки фторсодержащих токсичных отходов

© 2025. А. В. Шевченко¹, д. т. н., в. н. с.,А. С. Лякин², к. т. н., начальник группы отдела,Г. Е. Никифоров³, к. х. н., с. н. с.,

¹ФГБВОУ ВО «Военно-инженерная академия имени
Героя Советского Союза генерал-лейтенанта инженерных войск Д.М. Карбышева»,
143432, Россия, Московская область, гор. округ Красногорск,

раб. пос. Нахабино, ул. Карбышева, д. 2,

²ФБУ «Федеральное управление по безопасному хранению
и уничтожению химического оружия при Министерстве промышленности и торговли
Российской Федерации (войсковая часть 70855)»,
115487, Россия, г. Москва, ул. Нагатинская, д. 16А, стр. 211,

³ФГБУ «27 Центральный научно-исследовательский институт
Министерства обороны Российской Федерации»,
107014, Россия, г. Москва, ул. Рубцовско-Дворцовая, д. 6,

e-mail: shevchenkoav@inbox.ru, fubhuho-7@mail.ru,
vozrozdienie_80@mail.ru, herman5@yandex.ru

Согласно положениям федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» одним из принципов вовлечения в хозяйственный оборот имущественных комплексов объектов по уничтожению химического оружия (УХО) после завершения их эксплуатации является использование имущества и территорий, которые отвечают требованиям по обеспечению безопасности жизнедеятельности и санитарно-эпидемиологического благополучия населения, а также охраны окружающей среды. Данное положение имеет исключительное значение, поскольку на всех объектах по УХО обращались боевые отравляющие вещества и высокотоксичные продукты их детоксикации, которые при попадании в производственную и окружающую среду уже в незначительных количествах способны вызывать тяжёлые поражения человека вплоть до летального исхода. Решение задачи по выбору и обоснованию способа безопасной переработки фторсодержащих отходов, образованных при утилизации реакционных масс (РМ) от детоксикации фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), являлось необходимым условием для обеспечения защиты персонала и населения от наличия потенциальной химической опасности и сохранения приемлемого уровня безопасности производственной и окружающей среды.

В статье приводятся сведения о научных основах процесса безопасной переработки фторсодержащих отходов, образованных при утилизации РМ от детоксикации ФОВ на объектах по УХО «Леонидовка» (пос. Леонидовка Пензенской области), «Марадыковский» (пос. Мирный Кировской области) и «Почеп» (г. Почеп Брянской области). Приведены материалы по оценке физико-химических характеристик реакционной массы вязкой рецептуры зомана и её составляющих после выполнения операции декантирования, раскрыта сущность способов переработки фторсодержащих токсичных отходов.

Ключевые слова: объекты по уничтожению химического оружия, ликвидация последствий деятельности, зоман, реакционная масса, фторид калия, фторсодержащие отходы.

Scientific and technical fundamentals of the fluorinated toxic waste treatment technology

© 2025. A. V. Shevchenko¹ORCID: 0009-0004-2768-514X¹A. S. Lyakin²ORCID: 0009-0000-7574-5662²G. E. Nikiforov³ORCID: 0009-0007-6335-8869³

¹FGBVOU HE "Military Engineering Order of Kutuzov Academy named after Hero of the Soviet
Union, Lieutenant General of Engineering Troops D.M. Karbyshev",
2, Karbysheva St., rab. pos. Nakhabino, Moscow region, Russia, 143432,

²FBU “Federal Bureau for the Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons under the Ministry of Industry As well as Trade of the Russian Federation (Military Unit 70855)”, 16A, building 211, Nagatinskaya St., Moscow, Russia, 115487,

³FGBU “Federal State Budgetary Institution 27 Central Scientific Research Institute of the Ministry of Defense of the Russian Federation”, 6, Rubtsovsko-Dvortsovaya St., Moscow, Russia, 107014, e-mail: shevchenkoav@inbox.ru, fubhuho-7@mail.ru, vozrogdenie_80@mail.ru, herman5@yandex.ru

According to the Federal Target Program “Destruction of Chemical Weapons Stocks in the Russian Federation”, one of the principles for involving property complexes of chemical weapons destruction facilities (CWDFs) in economy after their decommissioning is the use of property and territories that meet the requirements for ensuring the safety of life and sanitary welfare, as well as environmental protection. This provision is of exceptional importance, since all the CWDFs handled chemical warfare agents (CWAs) and highly toxic products of their detoxification. The abovementioned agents and toxic products, even in small quantities, enter the environment and can cause severe human injuries, up to death. The solution to the problem of selecting and justifying a method for the safe processing of fluorine-containing waste generated during the disposal of reaction mixture (RM) from the detoxification of organophosphorus toxic substances (OPTS) was a necessary condition for ensuring the protection of personnel and the public from potential chemical hazards and maintaining an acceptable level of industrial and environmental safety. The article provides information on the scientific basis of the safe recycling of fluorinated waste generated during the disposal of RM after OPTS detoxification at the facilities of the Leonidovka agricultural district (village of Leonidovka, Penza region), Maradykovsky (village of Mirny, Kirov region) and Pochep (city of Pochep, Bryansk region). We present the results on the assessment of the physico-chemical characteristics of the RM of the soman viscous formulation and RMs components after the decanting. The essence of the methods of fluorinated toxic waste processing is disclosed.

Keywords: chemical weapons destruction facilities, liquidation of consequences of activities, soman, reaction mixture, potassium fluoride, fluorine-containing waste.

В соответствии с президентской федеральной целевой программой «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» в 1995 г. на конкурсной основе в качестве базовой технологии была принята «двухстадийная» технология уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), разработанная ФГУП «ГосНИИ-ОХТ» [1]. Данная технология, представляющая собой термохимический процесс уничтожения химического оружия (УХО), предусматривала раздельное уничтожение компонентов химических боеприпасов – отравляющих веществ (ОВ) и собственно корпуса боеприпаса. В процессе уничтожения российских запасов химического оружия на объектах по УХО «Леонидовка», «Марадьковский» и «Почеп» для детоксикации вязкой рецептуры зомана применялась дегазирующая рецептура РД-4М на основе алкоголята калия. Получаемые реакционные массы (РМ) должны были подвергаться утилизации методом термического разложения на печном оборудовании указанных объектов согласно действующим технологическим регламентам высокотемпературной переработки жидких отходов [1].

Главным препятствием, не позволяющим использовать способ сжигания для

ликвидации токсичных отходов на этапе детоксикации вязкой рецептуры зомана, являлось присутствие в таком типе РМ фторида калия (KF). Указанное соединение присутствовало в РМ в виде нерастворимого осадка и при осуществлении её транспортирования и подачи в печь сжигания происходили не только механическая забивка отложениями систем трубопроводов, арматуры и форсунок печей, но и интенсивное разрушение материала термозащитной внутренней футеровки камер термической обработки устройств [2, 3].

Физико-химические свойства принимаемых на переработку РМ аномальной вязкости, образующихся при детоксикации вязкой рецептуры зомана, существенным образом осложняли процесс настройки режимов подготовки и процесса подачи данного типа РМ для её последующей высокотемпературной переработки.

С целью преодоления указанной технологической проблемы РМ вязкой рецептуры зомана переводилась в устойчивый коллоидный раствор при помощи добавления расчётного количества гидрофобного растворителя (дизельного топлива) и воды, которые подавались для выделения из полученной реакционной смеси фторида калия. После осуществления

выдержки полученной реакционной смеси происходило её расслоение на слой органических примесей и водно-солевой раствор, содержащий фтор [2, 4].

Декантированная жидкая фаза органических примесей и полученный водно-солевой раствор, содержащий фторид калия, направлялись для накопления и временного хранения на производственные участки в составе перечисленных объектов по УХО [2, 3].

Очевидно, что процессы накопления и промежуточного хранения декантированной жидкой фазы нерастворимых в воде органических примесей РМ и содержащего фтор водно-солевого раствора на этапе полномасштабного уничтожения запасов химического оружия носили временный характер.

В целях исключения нарастающей во времени потенциальной опасности химического заражения объектов производственной и окружающей среды, связанной с долгосрочным хранением токсичных продуктов переработки РМ от детоксикации ФОВ, и формирования безопасных условий вовлечения в хозяйственный оборот имущественных комплексов объектов по УХО, требовалось разработать процесс безопасной переработки фторсодержащих токсичных отходов с учётом современных представлений по обеспечению экологической безопасности и соблюдения требований по охране окружающей среды.

Поиск и обоснование методических подходов к обеспечению безопасного обезвреживания органического слоя РМ вязкой рецептуры зомана и водно-солевого раствора фторида калия с целью исключения факторов негативного воздействия фторсодержащих токсичных отходов на среду обитания человека и компоненты окружающей природной среды имели актуальное и приоритетное значение на начальном этапе выполнения мероприятий по ликвидации последствий деятельности объектов по УХО «Леонидовка», «Марадыковский» и «Почеп» в рамках подготовки их имущественных комплексов для вовлечения в хозяйственный оборот и повышения их инвестиционной привлекательности в целом.

Решение данной задачи являлось составной частью комплексного исследования, проводимого с целью формирования научно-методических основ и исходных данных для проектирования комплекса мероприятий на ликвидацию последствий деятельности по хранению и уничтожению запасов российского химического оружия.

Объекты и методы исследования

Научно-технические аспекты процесса выделения фторида калия из реакционной массы от детоксикации вязкой рецептуры зомана. Технологическая проблема, с которой пришлось столкнуться на этапе осуществления на объектах по УХО «Леонидовка», «Марадыковский» и «Почеп» процессов высокотемпературной переработки РМ, образованных от детоксикации вязкой рецептуры зомана рецептурой РД-4М, была обусловлена наличием следующих сдерживающих факторов.

Во-первых, РМ аномальной вязкости, образующиеся при детоксикации зомана рецептурой РД-4М, в силу особенностей своего состава представляли собой суспензию, содержащую твёрдые частицы солей фторида калия, крайне слабо растворимых в композиции органических жидкостей, составляющих их основу. При хранении наблюдалось укрупнение частиц солей и их осаждение в промежуточных ёмкостях хранения без перемешивания среды, что приводило к прекращению подачи РМ на высокотемпературную переработку. Налёт таких солей образовывался и на стенках трубопроводов линий подачи РМ, постепенно уменьшая их сечение и «закупоривая» сужения каналов в запорной и регулирующей арматуре, а также в топливных каналах форсунок печей.

Во-вторых, в составе РМ содержались мономеры капролактама и сополимеры бутилметакрилата со стиролом, способные к полимеризации. При попадании в РМ протонных растворителей (вода, спирты) с большей или меньшей скоростью наблюдалась полимеризация с образованием в ёмкостях приёма и хранения (а также трубопроводах линий подачи) желеобразных (иногда парафинообразных) отложений, препятствующих подаче РМ в установку термического обезвреживания для последующей высокотемпературной переработки.

В-третьих, РМ, образующиеся при детоксикации вязкого зомана рецептурой РД-4М, являлись легко воспламеняющимися жидкостями, что крайне ограничивало возможность повышения их температуры для устранения эффекта потери подвижности среды. Эта характеристика препятствовала осуществлению попыток сильного разогрева подаваемых РМ с целью разрушения желеобразных отложений, а также вынуждала осуществлять их распыление через форсунки печей при более высоких значениях вязкости и поверхностного натяжения.

Таблица 1 / Table 1

Усреднённые составы органического слоя реакционной массы [4–7]
Average compositions of the reaction mixture organic layer [4–7]

Компоненты / Components	Содержание, % масс. / Content, % by weight		
	объект «Леонидовка» Leonidovka object	объект «Марадыковский» Maradykovsky object	объект «Почеп» Pochep object
Изобутиловый спирт / Isobutyl alcogol	13,82	13,88	13,41
Пинаколиловый спирт / Pinacolyl alcogol	0,05	0,06	0,04
N–метил-2-пирролидон N-methyl-2-pirrolidone	26,93	26,99	27,80
Пинаколилизобутиловый эфир метилфос- фоновой кислоты / Pinacolyl methylphos- phonic acid ester	30,06	30,11	30,06
Диизобутиловый эфир и дипинаколиловый эфир метилфосфоновой кислоты / Diisobutyl and dipinacolyl methylphosphonic acid ester	0,13	0,15	0,14
Трибутиламин / Tributylamine	0,35	0,35	0,32
Капролактан / Caprolactam	1,79	1,80	1,83
Загуститель (сополимер стирола и бутилме- такрилата) / Thickener (copolymer of styrene and butylmethacrylate)	0,50	0,49	0,51
Калия фторид / Potassium fluoride	0,00048	0,00049	0,00046
Дизельное топливо / Diesel fuel	24,62	24,67	24,53
Вода / Water	1,75	1,51	1,35
Зоман / Soman	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$

Поступающие на переработку РМ существенно образом различались по своим свойствам. Это обуславливалось, с одной стороны, особенностями самого технологического процесса детоксикации вязкого зомана. Так, в случае превышения содержания зомана выше установленных пределов в пробе, отбираемой из реакторов-дозревателей в реакторных отделениях перечисленных объектов по УХО, технологическим регламентом предусматривалось добавление дополнительной порции рецептуры РД-4М, что неизбежно приводило к изменению состава и, следовательно, и свойств получаемых РМ. Кроме того, свойства самих РМ и продуктов их декантации достаточно существенно могли изменяться в процессе их длительного временного хранения.

Для устранения перечисленных сдерживающих факторов применялась технология обезвреживания фтортоксичных отходов путём расслоения реакционной смеси после добавления к ней расчётного количества дизельного топлива и воды [2].

В общем виде технологический процесс выделения фторида калия из РМ, полученной при детоксикации вязкого зомана рецептурой

РД-4М, состоял из нескольких стадий [2], включающих в себя:

- 1) аналитический контроль остаточного содержания зомана в РМ;
- 2) смешение РМ с расчётным количеством дизельного топлива и воды;
- 3) контроль качества расслоения образовавшейся смеси на водно-солевой и органический слои после завершения операции выделения фторида калия;
- 4) разделение (декантация) водно-солевого и органического слоёв РМ, полученной при детоксикации вязкого зомана рецептурой РД-4М после завершения операции выделения фторида калия.

Усреднённые составы органического слоя РМ от детоксикации вязкой рецептуры зомана, поступавшего на временное хранение на объектах по УХО «Леонидовка», «Марадыковский» и «Почеп», приведены в таблице 1.

Усреднённые составы водно-солевого раствора фторида калия, поступавшего на временное хранение на объектах по УХО «Леонидовка», «Марадыковский» и «Почеп», приведены в таблице 2.

Согласно экспериментальным данным, приведённым в таблицах 1 и 2, в результате

добавления к исходной РМ порции дизельного топлива с водой и её декантирования получали эмульсии, которые характеризовались наличием в одной из них существенного количества органических растворителей, а в другой, напротив, наличием фторида калия и других минеральных соединений калия и лишь следовых количеств органических примесей.

Определённые характеристики пожарной опасности органического и водно-солевого слоёв РМ от детоксикации вязкой рецептуры зомана после её декантации приведены в таблице 3.

Согласно приведённым в таблице 3 данным следует, что рассматриваемые органический и водно-солевой слои РМ от детоксикации вязкой рецептуры зомана относятся к категории «легковоспламеняющихся» жидкостей, при этом температура начала кристаллизации водно-солевого раствора, содержащего фтор, находилась в интервале значений от $+14^{\circ}$ – $+17^{\circ}\text{C}$. Таким образом, было важным учитывать довольно высокую температуру начала потери подвижности данного типа жидкости в процессе дальнейшего выбора и обоснования метода обезвреживания водно-солевого раствора, содержащего фтор.

Таблица 2 / Table 2

Усреднённые составы водно-солевого раствора фторида калия [4–7]
Average compositions of the potassium fluoride water-salt solution [4–7]

Компоненты / Components	Содержание, % масс. / Content, % by weight		
	объект «Леонидовка» Leonidovka object	объект «Марадыковский» Maradykovsky object	объект «Почеп» Pochep object
Изобутиловый спирт Isobutyl alcogol	0,08	0,07	0,57
Пинаколиловый спирт Pinacolyl alcogol	0,57	0,38	0,08
N–метил-2-пирролидон N-methyl-2-pirrolidone	0,56	0,54	0,51
Эфиры метилфосфоновой кислоты (суммарно) Methylphosphonic acid ester (in total)	0,0024	0,005	0,004
Трибутиламин / Tributylamine	0,04	0,05	0,06
Калия фторид / Potassium fluoride	34,77	35,89	34,82
Дизельное топливо / Diesel fuel	0,03	0,03	0,03
Вода / Water	55,85	54,67	55,80
Зоман / Soman	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$
Калия гидроксид / Potassium hydroxide	6,05	6,25	6,15
Калия карбонат / Potassium carbonate	2,05	2,12	2,05

Таблица 3 / Table 3

Характеристики пожарной опасности органического и водно-солевого слоёв реакционной массы [4–7]
Fire hazard characteristics of the organic and water-salt layers of reaction mixture [4–7]

Показатель / Indicator	Вид реакционной смеси / Reaction mixture type	
	органический слой organic layer	водно-солевой слой water-salt layer
Температура вспышки в закрытом тигле Flash point in a closed crucible, $^{\circ}\text{C}$	38	54
Температура воспламенения Ignition temperature, $^{\circ}\text{C}$	40	41
Температура начала кристаллизации Temperature of the beginning of cristallization, $^{\circ}\text{C}$	ниже минус / below the minus sing 25	14-17
Расчётная теплота сгорания, МДж/кг Estimated heat of combustion, MJ/kg	32,7	не определялась undefined
Удельная теплоёмкость, Дж/г·град, при $T=25^{\circ}\text{C}$ Specific heat capacity, J/g·deg, at $T=25^{\circ}\text{C}$	2,11	2,52

После выполнения технологической операции выделения фторида калия из РМ, полученной при детоксикации вязкого зомана рецептурой РД-4М, показатель динамической вязкости по сравнению с исходной РМ (14,5 сП при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) удалось снизить более чем в два раза до значений в интервале 5,5–7,5 сП при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4–7] и, соответственно, увеличить подвижность разделённых фаз.

Приведённые выше экспериментальные данные предопределили на перспективу выполнения ликвидационных мероприятий необходимость уточнения и оптимизации параметров технологических процессов обезвреживания слоя органических примесей и водно-солевого раствора, содержащего фтор, в процессе их адаптации и масштабирования на объектах по УХО «Леонидовка», «Марадыковский» и «Почеп».

Рассмотренные научно-технические аспекты позволили перейти к формулированию задачи по поиску оптимального и безопасного способа переработки фторсодержащих токсичных отходов, образующихся при утилизации РМ от детоксикации ФОВ на объектах по УХО.

Обоснование основных принципов и требований к организации процесса переработки фторсодержащих токсичных отходов. Так как в процессе эксплуатации объектов по УХО задача производства коммерческих продуктов из РМ от уничтожения ФОВ не ставилась, продукты переработки фторсодержащей декантированной РМ должны были отвечать современным требованиям экологической безопасности для окружающей природной среды в результате их переработки и захоронения в качестве отходов производства работ по ликвидации последствий деятельности объектов по УХО.

Водно-солевой слой в процессе хранения в результате гравитационного расслоения также образовывал двухфазную систему (водный раствор фторида калия, образовавшийся при выделении неорганических веществ из РМ от уничтожения ВР-55 рецептурой РД-4М), состоящую из самого водно-солевого слоя и нерастворимых в воде органических соединений – органического слоя.

Признано, что по влиянию на растительный и почвенный покров соединения фтора являются одними из самых токсичных, в том числе фториды являются высокоопасными веществами, относятся к веществам второго класса опасности [8–10]. Так, по данным

[10], наиболее массовыми источниками поступления фторсодержащих соединений (в основном HF) являются выбросы заводов по производству алюминия и фосфатных удобрений, а также, в меньшей степени, производства по выпуску железа, эмалей, кирпича. Кроме того, интенсивное развитие химии и технологии соединений фтора привело к появлению на рынке многочисленных фторсодержащих продуктов – фреонов, фторопластов, фторкаучуков, фторсодержащих лекарственных препаратов, гербицидов и многих других продуктов.

Промышленные предприятия, производящие и перерабатывающие указанные фторсодержащие продукты, являются основным источником выбросов одного из самых опасных загрязнителей атмосферы – фторида водорода. Естественно, это потребовало создания эффективных методов очистки газов от фторида водорода. При этом, наряду с требованием высокой эффективности очистки, необходимым также является требование возвращать в производство значительное количество ценных продуктов.

Учитывая высокую растворимость фтороводорода (HF) в воде [11], часто для его удаления из газов используют водную промывку с последующим связыванием раствора плавиковой кислоты (концентрация $\text{HF} \leq 5\%$ масс.) с получением ценных продуктов, например, криолита [10].

Однако, учитывая низкую ёмкость воды как абсорбента, наиболее широкое распространение получило использование в качестве абсорбента слабых щелочных растворов [10]. В тех случаях, когда не предполагается возвращать регенерированный щелочной раствор на абсорбцию для связывания фторид-иона, используют хлорид кальция [8, 10]. Поскольку все растворимые соли плавиковой кислоты токсичны, то практически единственный вариант обезвреживания этого раствора – это вывод токсичного фторид-иона из раствора в виде практически нерастворимого соединения – например, фторида кальция.

Это обстоятельство накладывало определённые обязательства по предотвращению вредного воздействия фторсодержащих токсичных отходов в процессе их переработки и/или утилизации. Следовательно, современное промышленное производство переработки фторсодержащих токсичных отходов, образованных при утилизации РМ от детоксикации ФОВ, на наш взгляд, должно было сочетать в себе принципы сбалансированности и

ресурсоэффективности организации технологического процесса с одной стороны, и его экологической безопасности с другой.

В этих условиях процесс переработки фторсодержащих токсичных отходов, образующихся при утилизации РМ от детоксикации ФОВ, должен был базироваться на обязательном соблюдении следующих требований:

- 1) безопасность производственной и окружающей среды;
- 2) предел технической и экономической целесообразности;
- 3) производительность;
- 4) наименьшее количество образования отходов;
- 5) образование отходов в форме, удобной для их захоронения;
- 6) простота принимаемых конструктивных решений и аппаратного оформления технологического процесса;
- 7) применение низкотемпературных способов переработки водного раствора фторида калия;
- 8) использование в максимальной степени существующей инженерной инфраструктуры и технологического оборудования объектов по УХО.

Учитывая неоднородный химический состав полученной жидкой фазы органических примесей РМ и содержащего фториды водно-солевого раствора, стало ясно, что для организации процесса безопасной переработки фторсодержащих токсичных отходов, образованных при детоксикации вязкой рецептуры зомана, требовался для реализации комплексный способ их обезвреживания.

Результаты и обсуждение

Проведение комплекса экспериментально-теоретических исследований для выбора и обоснования оптимального, малоотходного и безопасного метода переработки фторсодержащих токсичных отходов. На современном этапе известны различные способы извлечения фторидов из сбросных потоков, которые в основном базируются на следующих методах [8]: адсорбция, осаждение, ионный обмен, мембранное разделение, электролиз, электродиализ.

Проведённый по литературным данным и патентным исследованиям [8, 10] сравнительный анализ методов очистки водных растворов от неорганических соединений фтора показал, что промышленно реализованные технологии переработки фторсодержащих

жидких отходов не подходят для обезвреживания концентрированных растворов фторида калия, тем более, образовавшихся в результате выделения неорганических соединений из РМ от уничтожения ВР-55 рецептурой РД-4М.

С учётом сформулированных требований к технологическому процессу переработки фторсодержащих токсичных отходов, образованных при детоксикации вязкой рецептуры зомана, самым простым методом извлечения фторидов из таких растворов являлся метод осаждения с целью образования осадка, имеющего низкое произведение растворимости.

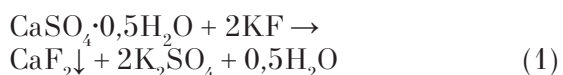
Теоретической предпосылкой к разработке и обоснованию способа обезвреживания токсичных отходов детоксикации вязкой рецептуры зомана, содержащих фтор, являлся тот факт, что фтор из водных растворов осаждается в виде фторида кальция (CaF_2). Для этих целей могут применяться суспензии гидроксида, хлорида, реже карбоната кальция [8, 10]. Такое решение по детоксикации фторида калия (KF) подтверждалось, в частности, тем фактом, что, например, средством медицинской помощи при острых отравлениях фторидами служит 2%-ный раствор хлорида кальция (CaCl_2) [8, 10]. Выбор в качестве осаждающего реагента того или иного соединения кальция зависел от концентрации фтора в растворе и направления утилизации фторида кальция. При этом следовало учитывать, что метод осаждения дополнительно предъявляет требования к кислотности растворов, так как при снижении pH среды менее 4 растворимость CaF_2 резко увеличивается, что может привести к снижению эффективности процесса переработки в целом [8, 11].

Ограничением использования CaCl_2 являлся показатель pH фторсодержащих жидких отходов, так как в таком процессе с кислыми растворами образовывается соляная кислота (HCl), которая дополнительно привела бы к уменьшению pH системы и, как следствие, к снижению эффективности процесса осаждения соединений фтора за счёт частичного растворения CaF_2 . Другой проблемой использования CaCl_2 являлась высокая дисперсность осадка CaF_2 [8, 11], что могло бы значительно затруднить отделение осадка от рабочего раствора для его последующего обезвреживания и/или захоронения.

Альтернативой суспензиям CaCl_2 был рассмотрен сульфат кальция (CaSO_4). Известно [8, 14], что CaSO_4 также используется для очистки от фторидов разбавленных растворов. В качестве сульфата кальция было

предложено использование строительного гипса (алебастр $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Алебастр был выбран по следующим причинам: дешёвый многотоннажный промышленный продукт; совместим с цементом в процессе образования бетона; имеет тонкий помол и, соответственно, высокую реакционную способность; не токсичен, относится к четвёртому классу опасности.

При взаимодействии алебастра с концентрированным раствором фторида калия происходит следующая реакция [14]:



Другой теоретической предпосылкой к разработке и обоснованию способа обезвреживания токсичных отходов детоксикации вязкой рецептуры зомана, содержащих фтор, являлся пример использования цемента для детоксикации и химической иммобилизации отравляющего мышьяксодержащего вещества – люизита [12, 13].

В общем плане бетонирование высокотоксичных отходов широко используется в атомной и химической промышленности. В первую очередь бетон выполняет защитную функцию от негативного воздействия токсичных отходов на объекты окружающей среды. В меньшей степени цемент используется как дегазирующий реагент из смеси оксидов кальция и алюминия [12].

Однако, в рамках реализации президентской федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» в ходе демилитаризации бывших объектов по производству химического оружия в 2004 г. специалистами Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород (ННГУ) разработан процесс детоксикации мышьяксодержащих отходов строительных материалов, образованных при ликвидации бывших объектов производства химического оружия на бывшем заводе по производству кожно-нарывных ОВ «Капролактан-Дзержинск» с применением в качестве дегазирующего реагента раствора цемента [12, 13].

Показано, что в цементном растворе происходила детоксикация люизита и неорганических соединений мышьяка гидроксидом кальция с образованием цементного камня в виде изоморфной кристаллизации кристаллогидратов силиката кальция и кристаллогидратов арсенито-алюмо-силиката кальция

[12, 13]. Процесс затвердевания цементного раствора занимал несколько дней и в это время, пока присутствовал раствор гидроксида кальция, завершалась реакция гидролиза хлорвиниларсин-кальций-алюмосиликата в условиях сохранения щелочной среды [12, 13].

Таким образом, при цементировании отходов строительных материалов происходила детоксикация продуктов трансформации люизита до неорганических соединений мышьяка и последующая их химическая фиксация в цементе в нерастворимые комплексы.

Данная технология получила положительные заключения по результатам проведения государственной экологической экспертизы и государственной экспертизы проектной документации и принята государственным заказчиком к реализации для осуществления промышленной детоксикации отходов строительных материалов на бывшем заводе «Капролактан-Дзержинск» путём заливки бетона в карты хранения [13]. Начиная с 2007 г., по так называемой «цементной технологии» перерабатывались в бетон не только отходы кирпича, но и железобетонные перекрытия, балки, минеральный утеплитель и деревянные изделия, образованные в результате разборки бывших производственных корпусов [13].

Поэтому, на наш взгляд, цемент являлся отличным средством капсулирования в бетон фторида кальция и всех остальных продуктов его первичной обработки и других компонентов реального водного раствора фторида калия с получением твёрдых продуктов.

В рамках выполнения в 2012 г. практических работ, направленных на поиск и обоснование безопасного способа переработки водного раствора фторида калия, образовавшегося при выделении неорганических веществ из РМ от уничтожения ВР-55 рецептурой РД-4М, исследован процесс осаждения сульфатом кальция фторида кальция из реальных образцов концентрированных растворов фторида калия [14].

Опытные работы и испытания проводились на узле капсулирования экспериментальной мобильной установки в помещении 130 корпуса 1047 объекта по УХО «Леонидовка» в период с августа по сентябрь 2012 г. сотрудниками Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, (ННГУ), ООО «ТехЭкоПлазма» и Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия.

В опытах использовался гипс строительный марки Г-5, Г-6 среднего и тонкого помола

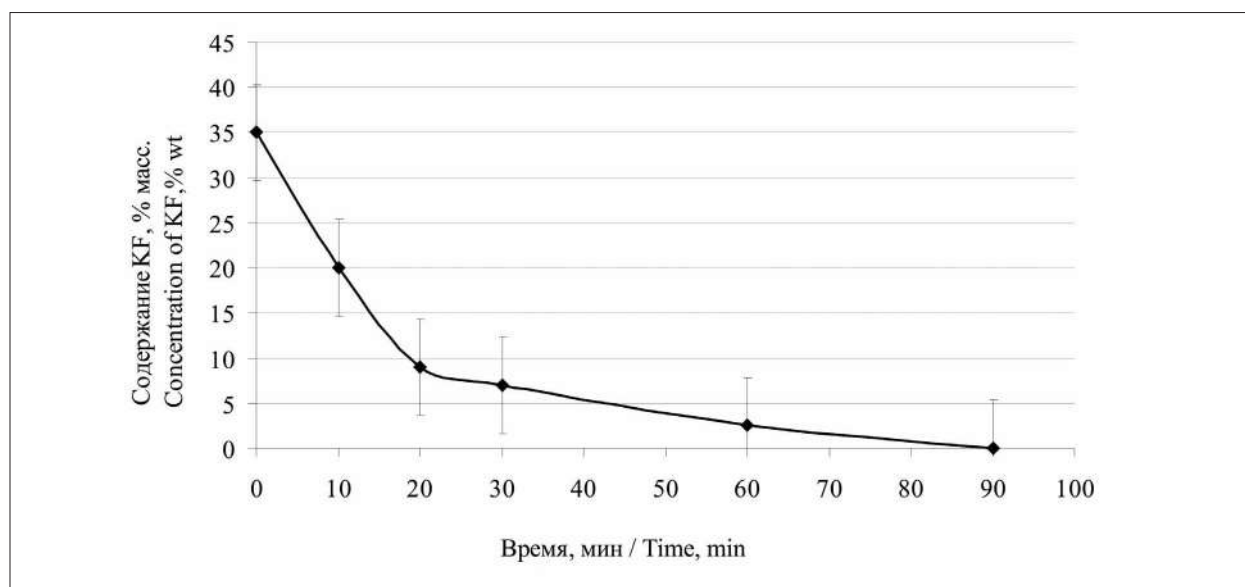


Рис. Изменение содержания фторида калия в растворе в зависимости от времени взаимодействия с алебастром
Fig. Potassium fluoride content in the solution depending on the interaction time with alabaster [14]

Таблица 4 / Table 4

Составы образцов бетонного раствора и показатели их подвижности [14]
 Compositions of concrete mortar samples and indicators of their mobility [14]

Образец бетона Concrete sample	Состав образцов бетона, кг / Composition of concrete samples, kg					Время и глубина погружения конуса, см Cone immersion dept, cm
	Раствор фторида калия / Potassium fluoride solution	Алебастр Alabaster	Цемент Cement	Вода Water	Всего Total	
1	1	0,58	0,51	0,19	2,28	5 мин / min – 5,0 15 мин / min – 4,0 30 мин / min – 2,5
2	1	0,58	0,51	0,37	2,46	5 мин / min – 7,0 40 мин / min – 4,0
3	1	0,58	0,51	0,56	2,65	5 мин / min – 9,0 30 мин / min – 7,0

по ГОСТ 125-74 и цемент ЦЕМ-I-32,5Н по ГОСТ 31108-2003 (М-400 портландцемент). Процесс цементирования осуществлялся путём добавления сухого порошка цемента при интенсивном перемешивании к водно-солевой суспензии продуктов очистки раствора фторида калия. Количество цемента соответствовало количеству воды, содержащейся в водно-солевой суспензии, необходимой для получения бетона. Через некоторое время, в зависимости от содержания солей калия, цементный раствор схватывался [14].

В ходе выполнения опытных работ процесс взаимодействия алебаstra с концентрированным раствором фторида калия протекал достаточно быстро при перемешивании, без наблюдения значительных тепловых эффектов. На рисунке приведён график изменения содержания фторида калия в растворе в за-

висимости от времени взаимодействия с алебастром.

Как видно из приведённого графика (рис.), алебастр в течение 1,5 ч очищает раствор от фторида калия практически полностью.

После проведения в течение 1–1,5 ч реакции гипса с фторидом калия с образованием суспензии фторида кальция в водном растворе сульфата калия и добавления цемента, согласно рецептуре, в смесителе было приготовлено три образца цементного раствора и определена их подвижность по ГОСТ 5802-86. Образцы отличались содержанием воды в бетонном растворе. Составы образцов бетонного раствора и результаты измерения их подвижности приведены в таблице 4.

Исходя из состава бетона, содержащего фторид кальция или сульфат калия, была

принята следующая номенклатура вещества – флюоритно-калиевый бетон гипсовый (ФКБ-Г).

Полученные образцы бетона использовались для проведения исследований их химических, физико-химических свойств и установления класса опасности для окружающей природной среды.

В процессе цементирования водно-солевой суспензии продуктов очистки раствора фторида калия изучалось влияние на качество образующегося бетона имеющихся органических примесей и солей калия.

В нашем случае прочность бетона, содержащего сульфат калия, через шесть дней по предварительным результатам превышала 60 кг/см², что соответствовало по прочности строительному материалу. Плотность бетона, содержащего сульфат калия, составляла 2,01 кг/см³ [8].

На основании проведённых расчётов класса опасности отхода ФКБ-Г был отнесён к IV классу опасности для объектов окружающей среды и характеризовался как малоопасный [14].

Бетон, полученный в процессе обезвреживания водного раствора фторида калия, образовавшегося при выделении неорганических веществ из РМ от уничтожения ВР-55 рецептурой РД-4М методом капсулирования с использованием гипса и цемента, обладал значительной прочностью, незначительным водопоглощением и капиллярностью, по плотности бетон отнесён к категории «лёгких бетонов», обусловленной значительным содержанием солей (33–36% масс.) [14].

Обращение с бетонными блоками, полученными в процессе обезвреживания водного раствора фторида калия методом капсулирования с использованием гипса и цемента, осуществлялось без специальных средств индивидуальной защиты и средств защиты от воздействия температуры.

Таким образом, процесс переработки водного раствора фторида калия включал в себя две технологические стадии:

– осаждение фторида кальция по реакции фторида калия с сульфатом кальция – гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$);

– цементирование – капсулирование суспензии продуктов реакции раствора фторида калия с гипсом при образовании цементного камня в бетон.

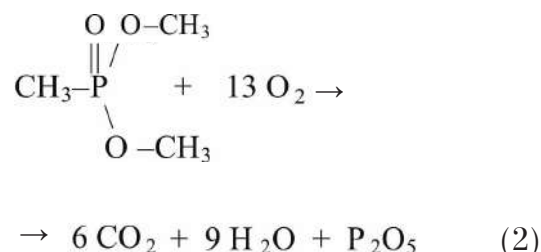
Для удаления жидкой фазы нерастворимых в воде декантируемых органических примесей РМ с учётом теплоты сгорания органического слоя РМ на уровне дизельного топлива (табл. 3) было рекомендовано получен-

ную субстанцию подвергать окислительному высокотемпературному процессу, в котором органические вещества, содержащие только углерод и водород, окислялись бы до нейтральных газообразных продуктов с образованием CO_2 , H_2O и NO_x [15], а элементарноорганические вещества, содержащие кроме углерода, водорода и кислорода элементы – серу, фосфор и прочие – до соответствующих оксидов.

Одним из таких перспективных способов, предложенных специалистами ООО «Техэкоплазма» [16], являлась плазмотермическая обработка поступающего органического раствора. Газовоздушная смесь, поступавшая из плазмотермического реактора, состояла из плазмообразующего пара плазмотрона, продуктов горения органических соединений, отслоившихся от водно-солевого слоя РМ, и воздуха, подававшегося в плазмотермическую камеру для охлаждения продуктов горения [16].

Узел предназначался для высокотемпературного термического обезвреживания органического слоя РМ, образовавшегося при расслоении раствора КФ в приёмной ёмкости. Узел плазмотермической обработки разделялся на две составные технологические части [16] – собственно высокотемпературную плазмотермическую обработку органического слоя и «мокрую» очистку продуктов плазмотермической обработки органического слоя РМ от минеральных частиц и газовых продуктов, количество выбросов которых в атмосферу подлежало нормированию.

Обезвреживание органического слоя РМ осуществляли на узле плазмотермической обработки экспериментальной мобильной установки в помещении 130 корпуса 1047 объекта по УХО «Леонидовка». Обработка (окисление) органического слоя РМ происходила при температуре около 1200 °С, избытке окислителя $\alpha \approx 1,3$ –1,5 и разрежении в плазмотермическом реакторе 30–100 Па. При этом органические соединения РМ уже при температуре ~ 600 °С переходили в газовую фазу и окислялись с образованием CO_2 и H_2O . При сжигании диметилового эфира образовывался ещё и оксид фосфора (P_2O_5) [16]:



В результате определения технологических параметров процесса плазмотермической переработки органического слоя и отработки режимов работы узла плазмотермической переработки было установлено, что в ходе проведения опытных работ на реальных средах указанный узел вышел на заданный технологический режим работы (температура в плазмотермической камере 1100–1200 °С; расход органического слоя – 50 л/ч; расход 5% раствора NaOH – 100 л/ч; температура отходящих газов 964 °С в газоходе перед центробежным барботажным аппаратом (ЦБА) [16]. Однако через 120 мин работы данного узла в заданном технологическом режиме наблюдались сбои в работе системы очистки и дымососа. По окончании опытных работ в системе очистки обнаруживались отложения твёрдых частиц на тарелках ЦБА, а также в каплеотбойнике и в газоходе дымососа. На дне подскрубберной ёмкости образовывался нерастворимый осадок солей – продуктов нейтрализации раствором гидроксида натрия кислых составляющих органического слоя РМ. Таким образом, работа узла плазмотермической переработки была возможна только после доработки системы очистки отходящих газов.

С учётом накопленного на тот момент времени опыта высокотемпературной переработки РМ от детоксикации других типов ФОВ, образованный слой органических примесей после выделения фторида калия из РМ от уничтожения ВР-55 рецептурой РД-4М было предложено направлять для переработки на технологическом оборудовании печных отделений объектов по УХО «Леонидовка», «Марадыковский» и «Почеп» в соответствии с действовавшими регламентами производства работ [4, 7, 17, 18].

На основании изложенного применительно к объектам по УХО «Леонидовка», «Марадыковский» и «Почеп» был предложен комплексный способ переработки фторсодержащих токсичных отходов, образованных при детоксикации вязкой рецептуры зомана рецептурой РД-4М, который состоял из четырёх стадий:

1) отстой и детоксикация нерастворимых органических примесей, количественный химический анализ поступающих растворов на содержание основных компонентов;

2) высокотемпературное обезвреживание декантированных органических примесей органического слоя РМ;

3) обработка раствора фторида калия реагентом CaSO_4 с образованием практически не-

растворимого соединения – фторида кальция, а также других соединений кальция и калия, которые подлежат извлечению для дальнейшего обезвреживания;

4) капсулирование полученной смеси минеральных продуктов цементом с получением бетона для производства строительных изделий.

Заключение

В практическом плане достигнуты следующие результаты:

– показана принципиальная возможность обезвреживания фторсодержащих токсичных отходов аномальной вязкости, образованных при утилизации РМ от детоксикации ВР-55 рецептурой РД-4М с образованием малотоксичных продуктов;

– предложен новый научно обоснованный комплексный способ переработки фторсодержащих токсичных отходов детоксикации вязкой рецептуры зомана, который включал в себя высокотемпературное обезвреживание органических примесей РМ при температуре 1100–1200 °С и реагентную обработку водно-солевого слоя РМ на основе фторида калия алебастром формулы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с последующим капсулированием (затворением) малотоксичной суспензии для получения нетоксичных строительных изделий;

– экспериментально найдено оптимальное соотношение компонентов при капсулировании (вода:раствор фторида калия:гипс:цемент=0,2:1:0,58:0,6) [14, 16]. Этим обеспечивалась максимальная устойчивость такого бетона и, тем самым, реализовывался принцип защиты персонала, населения от негативного влияния фторсодержащих токсичных отходов и минимизации воздействия опасного химического фактора на среду обитания человека в рамках приведения в безопасное состояние имущественных комплексов объектов по УХО после завершения их эксплуатации;

– проведено научное обобщение материалов оценки физико-химических характеристик РМ вязкой рецептуры зомана и её составляющих после выполнения операции декантирования, раскрыта сущность способов переработки фторсодержащих токсичных отходов, образованных при утилизации РМ от детоксикации ВР-55 рецептурой РД-4М, рассмотрен вопрос о порядке и условиях масштабирования процесса переработки фторсодержащих токсичных отходов на объектах по УХО «Леонидовка», «Марадыковский»

и «Почеп» с учётом минимального изменения ранее применявшихся технологических схем процессов переработки реакционных масс;

– полученные результаты исследований реализованы и адаптированы в рамках выполнения на объектах по УХО «Марадыковский», «Леонидовка» и «Почеп» опытно-промышленных испытаний технического решения по переработке органических и водно-солевых смесей на основе фторида калия, полученных при разделении РМ, образовавшихся в результате детоксикации вязкой рецептуры зомана, которые проводились последовательно в период с 2011 по 2016 гг. на этапе уничтожения запасов ФОВ соответствующей номенклатуры [4, 7, 17, 18];

– для реализации опытно-промышленных испытаний на объектах по УХО «Марадыковский», «Леонидовка» и «Почеп» была предложена и внедрена мобильная установка «Флюорит», предназначенная для обезвреживания водного раствора фторида калия [16];

– образованные в результате проведения указанных опытно-промышленных испытаний минерализованные бетонированные продукты подлежали захоронению на специализированных полигонах захоронения отходов соответствующих объектов по УХО в качестве отходов производства ликвидационных работ в соответствии с современными требованиями санитарного и природоохранного законодательства [18];

– выполненные мероприятия позволили создать безопасные условия для дальнейшего безопасного и полномасштабного вовлечения в хозяйственный оборот имущественных комплексов объектов по УХО «Марадыковский», «Леонидовка» и «Почеп».

Литература

1. Отчёт «Обоснование выбора двухстадийной технологии уничтожения боеприпасов, снаряженных ФОВ». М.: ФГУП «ГосНИИОХТ», 1997. 153 с.
2. Торубаров А.И., Кондратьев В.Б., Степанский М.Л., Садовников Д.А., Семин А.В., Пронина И.А., Епифанова О.А. Способ переработки токсичных отходов, образующихся при уничтожении вязкой рецептуры зомана // Патент RU № 2478002. Заявление: 2011135817/05, 26.08.2011. Дата публикации: 27.03.2013 Бюлл. 9.
3. Симнанский А.В., Епишин И.Г., Жмуркин С.М., Лысенко К.Н., Серебряник П.М. Обеспечение эксплуатационной надёжности и безопасности процесса высокотемпературной переработки продуктов детоксикации зарины и зомана // Рос. хим. ж. 2010. Т. 54. № 4. С. 24–29.

4. Капашин В.П., Сербин С.В., Мандыч В.Г., Кармишин А.Ю., Назаров В.Д., Лось С.П., Хохлов Р.В., Воробьев Т.В., Коваленко И.В., Клюстер А.Е. Технический отчёт о проведении опытно-промышленных испытаний технического решения по выделению фторида калия из реакционной массы, полученной при детоксикации зомана вязкой рецептурой РД-4М. М.: ФУ БХУХО, 2012. 56 с.

5. Корольков М.В., Костикова Н.А. Научно-технический отчёт по теме: «Поддержание заданных технологических параметров в ходе эксплуатации объекта по уничтожению химического оружия «Марадыковский» пос. Мирный Кировской области». Книга 8. Приложение Ж. Исходные данные на процесс выделения фторида калия из реакционной массы от детоксикации ВР-55 рецептурой РД-4М и временного хранения органического и водно-солевого слоёв, образующихся при этом, в ёмкостях объёмом 125 м³ зданий 1037/1 и 1037/2». М.: ФГУП «ГосНИИОХТ», 2011. 86 с.

6. Корольков М.В., Костикова Н.А. Научно-технический отчёт по теме: «Поддержание заданных технологических параметров в ходе эксплуатации объекта по уничтожению химического оружия «Леонидовка» пос. Леонидовка Пензенской области». Книга 6. Приложение Д. Исходные данные на процесс выделения фторида калия из реакционной массы от детоксикации ВР-55 рецептурой РД-4М и временного хранения органического и водно-солевого слоёв, образующихся при этом, в ёмкостях объёмом 125 м³ здания 1044». М.: ФГУП «ГосНИИОХТ», 2011. 85 с.

7. Капашин В.П., Сербин С.В., Мандыч В.Г., Кармишин А.Ю., Назаров В.Д., Лось С.П., Хохлов Р.В., Воробьев Т.В., Коваленко И.В., Клюстер А.Е., Лякин А.С. Технический отчёт о выполнении опытно-промышленных испытаний технического решения по выделению фторида калия из реакционной массы, полученной от детоксикации зомана «вязкого» рецептурой РД-4М на объекте по уничтожению химического оружия в Почепском районе Брянской области. Отчёт промежуточный. Инв. № 80. М.: ФУБХУХО, 2014. 45 с.

8. Саулин Д.В. Разработка технологии утилизации фторид-иона из растворов // Вестник ПНИПУ. 2015. № 4. С. 111–123.

9. Рыс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.

10. Петлин И.В., Лесникова М.С. Пути переработки и утилизации фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 4. С. 108–113. doi: 10.6060/tcct.2017604.5352

11. Справочник по растворимости. Т. 1. Кн. 1. М.-Л.: Академия наук СССР, 1961. 960 с.

12. Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Швецов С.М., Корнев В.М., Цариковский И.В. Способ детоксикации фрагментов разрушенных производственных зданий, загрязнённых люизитом и продуктами

его превращений // Патент RU № 2299100. Заявление: 2004137403/03, 21.12.2004. Дата публикации: 20.05.2007. Бюлл. 14.

13. Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Занозина В.Ф., Швецов С.М., Маркова М.Л., Горячева Н.М., Катышев А.В., Корнев В.М., Никонов А.А., Цариковский И.В. Технология утилизации строительных материалов корпусов бывшего производства люизита // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 2. С. 21–30. doi: 10.25750/1995-4301-2010-2-021-030

14. Кармишин А.Ю., Воробьев Т.В., Василькова Е.А., Палагина И.В. Процесс капсулирования водного раствора фторида калия, полученного при разделении реакционной массы, образовавшейся в результате детоксикации рецептуры ВР-55 дегазирующей рецептурой РД-4М // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 3. С. 40–42. doi: 10.25750/1995-4301-2015-3-042-040-042

15. Лукашов В.П., Янковский А.И. Переработка и обезвреживание промышленных и бытовых отходов с применением низкотемпературной плазмы // Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки: анализ, обзоры / Отв. ред. В. Кобрин. Новосибирск, 1995. С. 106–127.

16. Савченко Г.Э., Канцельсон Л.О., Борисов И.А., Шевченко А.В., Левашов А.С. Комплексный способ переработки токсичных отходов, содержащих фтор // Патент RU № 2561381. Заявление: 2014122909/05, 05.06.2014. Дата публикации: 27.08.2015. Бюлл. 24.

17. Капашин В.П., Сербин С.В., Мандыч В.Г., Кармишин А.Ю., Назаров В.Д., Лось С.П., Хохлов Р.В., Воробьев Т.В., Коваленко И.В., Клустер А.Е., Лякин А.С. Технический отчет о выполнении опытно-промышленных испытаний технического решения по выделению фторида калия из реакционной массы, полученной от детоксикации зомана «вязкого» рецептурой РД-4М на объекте по уничтожению химического оружия в Почепском районе Брянской области. Отчет промежуточный, инв. № 279. М.: ФУБХУХО, 2015. 38 с.

18. Капашин В.П., Сербин С.В., Мандыч В.Г., Кармишин А.Ю., Назаров В.Д., Лось С.П., Хохлов Р.В., Воробьев Т.В., Коваленко И.В., Клустер А.Е., Лякин А.С. Технический отчет о проведении опытно-промышленных испытаний технического решения по выделению фторида калия из реакционной массы, полученной при детоксикации зомана вязкого рецептурой РД-4М в Почепском районе Брянской области. Отчет итоговый, инв. № 311. М.: ФУБХУХО, 2016. 20 с.

References

1. Report “A two-stage technology chosen for the destruction of ammunition filled with organophosphorus substances are justified”. Moskva: FGUP “GosNIIOKhT”, 1997. 153 p. (in Russian).

2. Torubarov A.I., Kondratev V.B., Stepankiy M.L., Sadovnikov D.A., Semin A.V., Pronina I.A., Epifanova O.A.

A method of treatment of toxic wastes formed in destructing soman viscous formula // Patent RU No. 2478002. Application: 2011135817/05, 26.08.2011. Date of publication: 27.03.2013. Bull. 9 (in Russian).

3. Simnanskiy A.V., Epishin I.G., Zhmurkin S.M., Lysenko K.N., Serebryanik P.M. Ensuring operational reliability and safety of the high-temperature processing of sarin and soman detoxification products // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2010. V. 5. No. 4. P. 24–29 (in Russian).

4. Kapashin V.P., Serbin S.V., Mandych V.G., Karmishin A.Yu., Nazarov V.D., Los S.P., Khokhlov R.V., Vorobev T.V., Kovalenko I.V., Klyuster A.E. Technical report on the pilot industrial testing of a technical solution for the isolation of potassium fluoride from the reaction mass obtained during the detoxification of viscous soman using the RD-4M formulation. Moskva: FU BKhUKhO, 2012. 56 p. (in Russian).

5. Korolkov M.V., Kostikova N.A. Maintaining specified process parameters during the operation of the Mardukovsky chemical weapons destruction facility in Mirny, Kirov Region: scientific and technical report. Book 8. Appendix Zh. Initial data on the process of isolating potassium fluoride from the reaction mass from the detoxification of VR-55 using the RD-4M formulation and temporary storage of the organic and water-salt layers formed in this process in 125 m³ tanks in buildings No. 1037/1 and 1037/2. Moskva: FGUP “GosNIIOKhT”, 2011. 86 p. (in Russian).

6. Korolkov M.V., Kostikova N.A. Maintaining specified process parameters during operation of the Leonidovka chemical weapons destruction facility in Leonidovka, Penza Region: scientific and technical report. Book 6. Appendix D. Initial data on the process of isolating potassium fluoride from the reaction mass from the detoxification of VR-55 using the RD-4M formulation and temporary storage of the organic and water-salt layers formed in this process in 125 m³ capacity tanks in building No. 1044. Moskva: FGUP “GosNIIOKhT”, 2011. 85 p. (in Russian).

7. Kapashin V.P., Serbin S.V., Mandych V.G., Karmishin A.Yu., Nazarov V.D., Los S.P., Khokhlov R.V., Vorobev T.V., Kovalenko I.V., Klyuster A.E., Lyakin A.S. Technical report on the pilot industrial testing of a technical solution for the isolation of potassium fluoride from the reaction mass obtained from the detoxification of viscous soman using the RD-4M formulation at a chemical weapons destruction facility in the Pochepsky District of the Bryansk Region. Interim report. Inventory No. 80. Moskva: FUBKhUKhO, 2014. 45 p. (in Russian).

8. Saulin D.V. Development of fluoride-ion recycling technology from solutions // Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. 2015. No. 4. P. 111–123 (in Russian).

9. Ryss I.G. Chemistry of fluorine and its inorganic compounds. Moskva: Goskhimizdat, 1956. 718 p. (in Russian).

10. Petlin I.V., Lesnikova M.S. Ways of processing and recycling of fluorine-containing waste of aluminium

industry // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya khimicheskaya tekhnologiya*. 2017. V. 60. No. 4. P. 108–113 (in Russian). doi: 10.6060/tcct.2017604.5352

11. Handbook of Solubility. V. 1. Book 1. Moskva-Leningrad: Akademiya nauk SSSR, 1961. 960 p. (in Russian).

12. Zorin A.D., Zanozina V.F., Karataev E.N., Shvetsov S.M., Kornev V.M., Tsarikovskiy I.V. A method for detoxifying fragments of destroyed industrial buildings contaminated with lewisite and its transformation products // Patent RU No. 2299100. Application: 2004137403/03, 21.12.2004. Date of publication: 20.05.2007. Bull. 14 (in Russian).

13. Zorin A.D., Karatayev E.N., Zanozina V.F., Shvetsov S.M., Markova M.L., Goryacheva N.M., Katishev A.V., Kornev V.M., Nikonov A.A., Tsarikovskii I.V. Technology of utilizing construction materials of the buildings of lewisite production factory // *Theoretical and Applied Ecology*. 2010. No. 2. P. 24–30 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2010-2-021-030

14. Karmishin A.Yu., Vorobyov T.V., Vasilkova E.A., Palagina I.V. The process of encapsulating aqueous potassium fluoride solution obtained in separating the reaction mixture formed as a result of detoxification of the compound BP-55 with the degassing compound RD-4M // *Theoretical and Applied Ecology*. 2015. No. 3. P. 40–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-3-042-040-042

15. Lukashov V.P., Yankovskiy A.I. Processing and disposal of industrial and residential wastes using low-

temperature plasma // *Industrial and residential wastes: ways of treatment and recycling: analytical reviews* / Ed. V.S. Kobrin. Novosibirsk, 1995. P. 106–127 (in Russian).

16. Savchenko G.E., Kantselson L.O., Borisov I.A., Shevchenko A.V., Levashov A.S. An integrated method of processing fluorine-containing toxic wastes // Patent RU No. 2561381. Application: 2014122909/05, 05.06.2014. Date of publication: 27.08.2015. Bull. 24 (in Russian).

17. Kapashin V.P., Serbin S.V., Mandych V.G., Karmishin A.Yu., Nazarov V.D., Los S.P., Khokhlov R.V., Vorobev T.V., Kovalenko I.V., Klyuster A.E., Lyakin A.S. Technical report on the implementation of pilot industrial tests of a technical solution for the isolation of potassium fluoride from the reaction mass obtained from the detoxification of viscous soman using the RD-4M formulation at a chemical weapons destruction facility in the Pochepsky District of the Bryansk Region. Interim report, inventory No. 279. Moskva: FUBKhUKhO, 2015. 38 p. (in Russian).

18. Kapashin V.P., Serbin S.V., Mandych V.G., Karmishin A.Yu., Nazarov V.D., Los S.P., Khokhlov R.V., Vorobev T.V., Kovalenko I.V., Klyuster A.E., Lyakin A.S. Technical report on the pilot industrial testing of a technical solution for the isolation of potassium fluoride from the reaction mass obtained during the detoxification of viscous soman using the RD-4M formulation in the Pochepsky district of the Bryansk region. Final report, inventory No. 311. Moskva: FU BKhUKhO, 2016. 20 p. (in Russian).