

Сравнительный анализ свойств и состава реакционной массы, полученной при уничтожении люизита, экспериментальным и балансовым методами

© 2010. О.Ю. Растегаев, к.х.н., начальник отдела, А.О. Малишевский, н.с., Т.П. Толоконникова, вед. инженер, В.И. Марьин, к.х.н., зам. начальника отдела, В.Н. Чупис, д.ф.-м.н., директор, Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии, e-mail: info@sar-ecoinst.org

Разработан метод балансового расчёта для идентификации отходов и контроля технологического процесса щелочного гидролиза люизита. Проведены исследования состава и свойств различных партий реакционной массы, образующейся при уничтожении люизита. Удовлетворительная корреляция между экспериментальным и балансовым методами установления состава позволяет применять сочетание этих методов при технологическом и экологическом контроле.

The method of balance calculations for wastes identification and control over technological process of lewisite alkali hydrolysis was worked out. Research of contents and properties of different parties of reaction mass resulting after lewisite decommission was carried out. Satisfactory correlation between the experimental and the balance methods of stating the contents lets utilize the both methods at once for technological and ecological control.

Ключевые слова: идентификация отходов, реакционные массы, экспертный анализ, расчётно-балансовый метод

Key words: wastes identification, reaction mass, expert analysis, accounting-balance method

Разработка экспрессных методов определения свойств отходов для целей паспортизации и сертификации технических продуктов и отходов на сегодня крайне необходима. Проведение сравнительных исследований состава и свойств сложных по составу химических смесей, к которым относятся реакционные массы (РМ), образующиеся после детоксикации отравляющих веществ (ОВ), экспериментальными и расчётно-балансовыми методами является актуальной задачей.

Поэтому целью настоящей работы является сравнительное исследование состава и свойств реакционной массы, полученной в процессе уничтожения люизита методом щелочного гидролиза, определение корреляций в использовании экспериментальных и балансовых методов при установлении состава.

Объектом исследований являлись различные партии РМ, образующиеся на объектах по уничтожению химического оружия (УХО) в пгт Горный Саратовской области и Камбарском районе Удмуртской Республики.

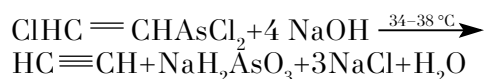
Состав получаемых целевых технических продуктов и образующихся отходов при реали-

зации одной технологической схемы зависит от различных факторов: состава примесей к основному исходному материалу (реагенту), погрешности дозирования реагентов и отладки оборудования, условий хранения полученных продуктов, качества вспомогательных веществ. При паспортизации отходов, как правило, устанавливают только химический состав без определения основных физико-химических свойств. Более правильным представляется подход, при котором на стадии паспортизации продукта (отхода) устанавливается зависимость «состав–свойства», на основании которой при последующей сертификации конкретной партии, например отходов, проводится проверка соответствия паспортным данным наиболее характерных свойств и содержания одного-двух компонентов.

Исследование состава отходов, в отличие от других объектов экоаналитического контроля, обязательно должно включать определение физико-химических показателей, которые в значительной степени упростят задачи идентификации вида отхода и установления класса опасности отходов. Совместное

определение физико-химических показателей и содержания химических компонентов позволяет сделать заключение о соответствии технологическому процессу, паспорту отхода, условиям размещения, вторичного использования, т. е. определить соответствие экологическим требованиям. В связи с указанными принципами определялись физико-химические свойства и химический состав РМ по следующим компонентам: люизит и другие органические примеси, соединения мышьяка различной валентности, хлорид натрия, щелочь, тяжёлые металлы, общая сера, общий хлор.

Обоснование перечня анализируемых компонентов и их расчётное количество проводилось на основании химизма процесса:



При уничтожении люизита был реализован метод щелочного гидролиза как наиболее технологически и экологически безопасный [1–4]. Люизит является химически активным соединением вследствие наличия в его молекуле кратной связи и хлорангидридной группировки – AsCl_2 . Многообразие реакций превращения люизита рассмотрено во многих работах [1–7]. Технический люизит представляет собой смесь α -люизита и примесей β -люизита, хлорида мышьяка (III) AsCl_3 и смол [3]. Под воздействием водных растворов NaOH технический люизит уже при 34–38 °С полностью гидролизуетсся с образованием ацетилена, кислого однозамещенного арсенита натрия и хлорида натрия [3] согласно выше приведенной схеме. Поскольку реакция протекает количественно, данное уравнение можно использовать для составления материального баланса.

В технологическом процессе утилизацию люизита проводят 6-кратным мольным избытком 20% водного раствора гидроксида натрия [3, 5, 8]. В качестве примесей в РМ можно ожидать продукты полимеризации самого люизита, ацетилена, винилхлорида, а также примеси (железо и легирующие тяжёлые металлы, серосодержащие соединения), обусловленные выщелачиванием материала оборудования, бочек для хранения, трубопроводов, резиновых герметизирующих материалов.

Определение остаточного люизита и других органических примесей.

Нами исследованы РМ с помощью метода хромато-масс-спектрометрии на наличие

остаточного количества люизита и других органических примесей. Учитывая, что люизит и другие полимерные продукты, образующиеся при его хранении, являются малополярными веществами, хромато-масс-спектрометрическому исследованию были подвергнуты гексановые экстракты РМ.

Для анализа α -люизита использовали метод предварительной дериватизации с применением 1,2-этандитиола. Масс-спектр деривата – (5-(2-хлорвинил)-1,4-дителиоарсолана) – содержит пик молекулярных ионов $[\text{M}]^+$ с m/z 228. Их основной распад приводит к ионам $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ с m/z 200 и $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}]^+$ с m/z 167.

Остальные направления фрагментации обусловлены образованием ионов $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Cl}]^+$ с m/z 165 и $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_4\text{S}]^+$ с m/z 107. В связи с этими данными нами были заданы в методе анализа параметры для реализации режима SIS и обозначены границы следующих диапазонов масс: 105–109, 164–169, 198–202, 225–230. Время удерживания 5-(2-хлорвинил)-1,4-дителиоарсолана составляло 9,7 мин.

Установлено, что во всех пробах РМ отсутствовал люизит в концентрациях $> 1,0 \cdot 10^{-6}$ мг/мл, на хроматограммах и масс-спектрах не обнаружены пики и сигналы, соответствующие 5-(2-хлорвинил)-1,4-дителиоарсолану. Кроме того, следует отметить отсутствие в пробах других органических соединений.

Анализ общей серы в РМ методом окислительной минерализации до сульфат-ионов показал, что её массовая доля составляет 0,03%. Поскольку сульфат-ионы по данным ионохроматографического и фотометрического анализов в РМ практически отсутствуют (на уровне 0,001%), то можно предположить, что обнаруженная сера в основном присутствует в виде комплексов и органических соединений.

Определение физико-химических свойств и неорганических компонентов. Физико-химические свойства и содержание неорганических компонентов в РМ представлены в таблице 1. Плотность изменяется в довольно узких пределах от 1,19 до 1,26 г/см³, а показатель преломления – от 1,37 до 1,39. Содержание мышьяка в РМ варьируется в пределах от 37 до 62 г/кг.

Мышьяк (III) в РМ присутствует в количестве не более 6%. Мышьяк (V) в РМ содержится в количестве не более 0,5%. Образование арсената натрия в РМ могло происходить по двум схемам.

Первая схема – окисление арсенита натрия кислородом воздуха представляется

Таблица 1

Физико-химические свойства и содержание неорганических компонентов в различных партиях РМ

№ п/п	Определяемый параметр	Результаты анализа, (X±Δ), г/кг при R=0,95						
		1	2*	3*	4	5	6	7
1	Внешний вид	Жидкость жёлтого цвета	Жидкость жёлто-коричневого цвета	Жидкость жёлтого цвета	Жидкость жёлто-коричневого цвета	Жидкость жёлтого цвета	Жидкость жёлтого цвета	Жидкость жёлто-коричневого цвета
2	Массовая концентрация мышьяка (III)	49,40 ± 8,40	59,82 ± 10,17	33,75 ± 5,73	39,34 ± 6,69	34,32 ± 5,83	31,41 ± 5,34	34,83 ± 5,92
3	Арсенит натрия	126,54 ± 21,51	153,26 ± 26,05	86,46 ± 14,70	100,80 ± 17,13	87,93 ± 14,95	80,47 ± 13,68	89,23 ± 15,17
4	Массовая концентрация мышьяка (V), (% от мышьяка (III))	0,65 ± 0,08 (4,3)	1,98 ± 0,26 (3,3)	4,88 ± 0,83 (14,5)	3,43 ± 0,58 (8,7)	2,95 ± 0,50 (8,6)	4,06 ± 0,69 (12,9)	3,05 ± 0,52 (8,8)
5	Арсенат натрия	1,1 ± 0,24	5,49 ± 0,71	13,54 ± 2,30	9,52 ± 1,62	8,2 ± 1,4	11,27 ± 1,92	31,27 ± 5,32
6	Массовая концентрация хлористого натрия	116,55 ± 20,98	138,62 ± 24,95	91,17 ± 16,41	116,44 ± 20,96	110,96 ± 19,97	95,07 ± 17,11	119,98 ± 21,59
7	Массовая концентрация гидроксида натрия (связанного в солях мышьяка + свободного)	81,94 ± 9,83	53,32 ± 6,40	43,16 ± 5,18	93,74 ± 11,25	88,51 ± 10,62	65,39 ± 7,85	98,94 ± 11,87
8	Плотность при 20 °С, см ³	1,2483	1,2511	–	1,2606	1,2337	1,1925	1,2631
9	Показатель преломления, n _d ²⁰	1,3905	1,3894	–	1,3940	1,3868	1,3776	1,3940

Примечание: * – РМ, образующаяся на объекте УХО в Ка-мбарском районе Удмуртской Республики.

маловероятным, поскольку процессы окисления водных растворов неорганических соединений мышьяка протекают при барботировании воздуха при повышенных температурах (60–70 °С) в присутствии катализатора (30 мас. % солей меди от количества соли мышьяка) [9].

Вторая схема состоит в том, что при хранении технического люизита происходил гидролиз люизита до оксида люизита с последующим его окислением до виниларсоновой кислоты, а уже при осуществлении технологического процесса щелочной гидролиз виниларсоновой кислоты давал арсенат натрия. В пользу второй реакции свидетельствует также то, что окисление оксида люизита до виниларсоновой кислоты протекает в водных растворах при невысоких температурах [10].

Балансовый состав РМ и экспериментальные данные покомпонентного неорганического состава РМ представлены в таблице 2.

При сравнении экспериментальных данных и расчётных количеств компонентов РМ с учётом погрешности анализа наблюдается удовлетворительная корреляция по всем компонентам, за исключением свободной щелочи (рис. 1, 2). Экспериментальные данные отличаются от расчётных данных не более чем на 10%, а по суммарному содержанию – менее чем на 2%.

Анализ микропримесей металлов. Фотометрическим методом и методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы

установлено, что из тяжёлых металлов в РМ содержится железо в количестве 0,017% и медь в количестве 0,0001%, что, очевидно, связано с коррозией материала оборудования и стальных бочек, в которых хранились люизит и РМ.

Анализ окрашивающих примесей, выделенных из РМ. Окрашивающие примеси, присутствующие в РМ в количестве менее 1%, были проанализированы методом ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3358 вал. ОН; 2962 ассим. вал. Н₃С, 2922 ассим. вал. Н₂С, 2868 алифат. симм. вал. Н-С; 2361; 1717 вал. С=О; 1449 ножничные карбоцикл. Н₂С, 1417 ножничные Н₂С, 1374 алиф. деф. Н₂С, ОН; 1267 веерные Н₂С, вал. С-О-С; 1030 скел.вал. С-N, карбоцикл. спирты С-О-С; 936 неплоские деф. ОН карбоновых кислот; 827 веерные деф. Н-С(=С), что соответствует наличию в олигомерах структурных фрагментов алифатических спиртов, карбоциклических карбоновых кислот. Хорошая растворимость окрашивающей примеси в щелочах и плохая растворимость в кислотах может быть объяснена наличием в её структуре карбоксильных групп.

Анализ осадка (шлама), образовавшегося при фильтровании РМ. При фильтровании РМ образуется осадок (шлам) чёрного цвета, не растворяющийся и плохо набухающий в органических растворителях (гексан, дихлорэтан, ацетонитрил, эфир, ацетон) с содержанием мышьяка 2,4%. Для анализа

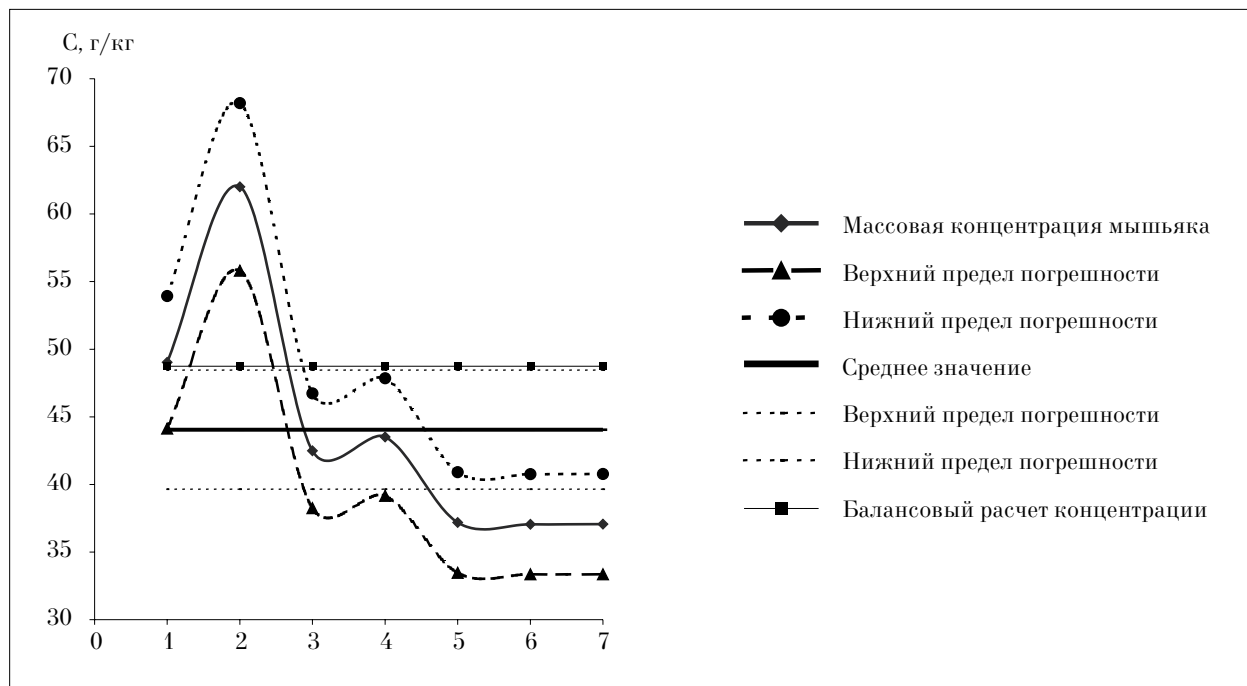


Рис. 1. Значения суммарных концентраций мышьяка, полученных экспериментальным и балансовым методом при анализе различных партий РМ

Таблица 2
Балансовый состав РМ и экспериментальные данные покомпонентного неорганического состава РМ

№	Определяемый параметр	Результаты анализа, (X±Δ), г/кг при P=0,95							Балансовое содержание, г/кг	
		1	2*	3*	4	5	6	7		Среднее значение
1	Суммарное содержание мышьяка	49,03±4,90	62,00 ± 6,20	39,21±3,92	43,50±4,35	37,19±3,72	37,06±3,70	37,06±3,70	44,05 ± 4,40	48,74
2	Хлориды	70,63±12,71	84,01±15,12	55,28±9,95	68,29±8,87	70,49±9,16	61,53±7,99	79,38±10,32	69,96 ± 9,49	69,07
3	Содержание гидроксида натрия свободного	1,81±0,22	Отсутствует	Отсутствует	25,22±3,03	28,80±3,46	8,56±1,03	13,71±1,64	15,62 ± 1,87	5,674
4	Суммарное содержание натрия	92,35±13,85	109,59±16,44	64,27±6,43	99,72±14,96	94,55± 4,18	75,00±11,25	97,56±14,63	90,43 ± 13,56	92,88
5	Массовая концентрация воды	726,45	701,41	792,62	735,63	777,39	812,80	733,41	761,93	738,91
6	Сумма компонентов РМ (баланс)	985,28	1005,28	915,28	972,37	1008,43	994,96	961,13	977,53	955,27

Примечание: * – отмечена РМ, образующаяся на объекте УХО в Камбарском районе Удмуртской Республики.



Рис. 2. Общее серосодержание в различных партиях РМ

состава матрицы образец был обезвожен путём азеотропной отгонки с бензолом и исследован методом ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектр имеет следующие полосы поглощения, (ν , см^{-1}): 2920 вал. Н-С(=С); 1660 вал. С=С; 1430 деф. $\text{H}_2\text{C}(\text{C}=\text{C})$; 1100 вал. С-Cl; 990, 810 деф. Н- $\dot{\text{C}}(\text{C}=\text{C})$, что соответствует структуре полихлоропрена и согласуется с данными библиотечных спектров полимерных веществ Aldrich Polymers.

Экспериментальная часть

Хромато-масс-спектрометрический (ХМС) анализ. ХМС-анализ гексановых экстрактов проб РМ проводили на хромато-масс-спектрометре «Saturn 2200» фирмы «Varian» с кварцевой капиллярной колонкой CP-Sil 8CB Low Bleed фирмы «Varian» в следующем режиме программирования термостата колонки: 50 °С, выдержка 0 мин., в интервале 50–250 °С нагрев проводился со скоростью 15 °С/мин.; 250 °С, выдержка 6,67 мин.; общее время анализа – 20 мин.; температура инжектора (испарителя) модели 1079 составила 240 °С.

Газом-носителем являлся гелий, который подавался в колонку с постоянной скоростью 0,9 $\text{см}^3/\text{мин.}$, деление потока в соотношении 1:20 начиналось через 0,7 мин. Ввод пробы (объёмом $1 \times 10^{-3} \text{ см}^3$) осуществлялся с помощью

автосэмплера CP-8410. Масс-спектры получали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, температуре ионной ловушки – 190 °С, температуре трансферной линии – 220 °С.

Пробы для анализа методом ХМС готовили путём многократной экстракции гексаном РМ люизита и упаривания полученного экстракта в токе инертного газа с последующим добавлением к нему 1,2-этандитиола. Ряд проб для анализа готовили предварительной нейтрализацией РМ концентрированной соляной кислотой с последующей экстракцией и обработкой дериватизирующим реагентом.

Параллельно были приготовлены градуировочные гексановые растворы α -люизита с концентрациями $1,0 \cdot 10^{-2}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^{-4}$, $5,0 \cdot 10^{-5}$, $1,0 \cdot 10^{-5}$, $5,0 \cdot 10^{-6}$, $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ мг/см}^3$, которые были обработаны 1,2-этандитиолом, и подвергнуты ХМС-анализу.

Анализ общей серы в РМ проводился методом окислительной минерализации до сульфат-ионов путём последовательной обработки пробы концентрированной азотной кислотой и перекисью водорода с дальнейшим турбидиметрическим определением с хлоридом бария.

Определение мышьяка (III) проводилось иодометрически в щелочной среде по реакции окисления до мышьяка (V) раство-

ром йода в бикарбонатной среде при pH 8,0 в присутствии крахмала.

Определение мышьяка (V) проводилось иодометрически в сильнокислой среде, соответствующей 4 М HCl.

Суммарное содержание соединений мышьяка определялось методом обратного титрования по ПНДФ 16.1:2.23.16-98, МВИ № 031-02-184-05; массовая концентрация хлористого натрия (по хлоридам) – титриметрически по МВИ № 031-02-219-06 и методом ионной хроматографии по ПНДФ 14.1:2:4.132-98, массовая концентрация воды, гидроксида натрия (щелочность общая) – титриметрически по МВИ № 031-02-220-06; суммарная концентрация натрия – методом пламенной фотометрии по ПНДФ 14.1:2:4.138-98; плотность – по ГОСТ 18995.1-73; показатель преломления – по ГОСТ 18995.2-73.

Выделение окрашивающих примесей из РМ. К 50 мл РМ прибавляют при охлаждении ледяной водой 12 мл концентрированной HCl до pH=1 по универсальной индикаторной бумаге, экстрагируют хлороформом 2 раза по 15 мл, хлороформный экстракт сушат прокаленным Na₂SO₄, хлороформ отгоняют с использованием роторного испарителя, получают 0,5 г (0,83 масс.%) жёлтой смолообразной массы.

ИК-Фурье-спектроскопический анализ. Анализ порошка шлама, обезвоженного путём азеотропной отгонки с бензолом, и образца окрашивающих примесей проведён на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700» с детектором DLaTGS с использованием приставок для анализа порошков и жидкостей SMART Multi-Bounce NATR, программное обеспечение с библиотекой стандартных спектров, включая спектры полимерных веществ Aldrich Polymers.

Выводы

Таким образом, предложен метод балансового расчёта для идентификации отходов и контроля технологического процесса щелочного гидролиза люизита. Предложены методические подходы по проведению исследования отхода – РМ от детоксикации люизита. Для этих целей установлен перечень физико-химических и химических показателей (плотность, вязкость, общее содержание мышьяка, общей щелочи, общего хлора), разработаны и апробированы соответствующие методики их

определения. Представлен детальный состав и зависимости физических величин (плотность, показатель преломления) от химического состава РМ в выборке из семи партий.

Балансовый метод может быть применён для оценки соблюдения технологического режима. Оценка соответствия РМ техническим регламентам может быть проведена по одному-двум физическим и химическим показателям без полного детального анализа состава каждой партии. Данный подход может быть рекомендован для использования в других технологических процессах.

Литература

1. Мачилз Дж.Б.Х., Верлан Б.Л., Даз А., Медема Я. Уничтожение люизита (сравнение трех методов) // Российский химический журнал. 1995. Т. 39. № 4. С. 37–42.
2. Франке З. Химия отравляющих веществ. М.: Химия, 1973. Т.1. 438 с.
3. Петрунин В.А., Баранов Ю.И., Кузнецов Б.А., Русанов В.М., Горский В.Г., Швыряев Б.В., Смирягина Т.Г., Сохадзе Л.А., Превезенцев Ю.В., Гореленко С.В. Математическое моделирование процесса щелочного гидролиза люизита // Российский химический журнал. 1995. Т. 39. № 4. С. 15–17.
4. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. М.: Военное издательство, 1990. 271 с.
5. Умяров И.А., Кузнецов Б.А., Кротович И.Н., Холстов В.И., Соловьев В.К. Методы уничтожения и утилизации запасов люизита и иприта // Российский химический журнал. 1993. Т. 37. № 3. С. 25.
6. Федоров В.А., Ефремов А.А., Гринберг Е.Е., Жуков Э.Г., Баранов Ю.И. Кузнецов Б.А., Потепалов В.П., Холстов В.И. Проблемы получения мышьяка и его соединений особой чистоты на основе люизита // Российский химический журнал. 1994. Т. 38. № 2. С. 25.
7. Луганский И.Н., Папкова О.А., Чеботаев В.В. Уничтожение люизита с использованием методов полимеризации // Российский химический журнал. 1994. Т. 38. № 2. С. 36–39.
8. RU 2172196, МПК А62D3/00. Способ утилизации отравляющего вещества кожно-нарывного действия типа люизит. Опубликовано 20.08.2001.
9. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Новосибирск: Сиб. Унив. изд-во, 2004. 84 с.
10. Савин Ю.И., Вишенкова Е.М., Пасынкова Е.М. Исследование поведения иприта и люизита в воде и почве при условиях, имитирующих природные среды // Российский химический журнал. 1995. Т. 39. № 4. С. 121–123.