

Технология утилизации строительных материалов корпусов бывшего производства люизита

© 2010. А. Д. Зорин¹, д.х.н., профессор, Е. Н. Каратаев¹, к.х.н., в.н.с.,
В. Ф. Занозина¹, к.х.н., зав. лабораторией, С. М. Швецов¹, к.х.н., н.с., М. Л. Маркова¹, н.с.,
Н. М. Горячева¹, м.н.с., А. В. Катышев², гл. инженер, В. М. Корнев², советник,
А. А. Никонов², ген. директор, И. В. Цариковский³, ген. директор,

¹Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,

²ОАО «Капролактан-Дзержинск»,

³ОАО «Капролактан»,

e-mail: karat@ichem.unn.ru

Проведена оценка степени загрязнения соединениями мышьяка территории и строительных отходов, образовавшихся при уничтожении корпусов бывшего производства люизита на заводе «Капролактан» г. Дзержинска Нижегородской обл. Изучен механизм и кинетика взаимодействия люизита и продуктов его деструкции с силикатными материалами и цементным раствором. Предложен и реализован процесс детоксикации цементным раствором загрязнённых люизитом и мышьяком строительных отходов.

The degree of pollution of the territory and construction wastes of the decommissioned lewisite production buildings of the factory «Kapro lactam» in Dzerzhinsk town in Nizhniy Novgorod region is evaluated. The mechanism and kinetics of lewisite and lewisite destruction products interaction with lime-sand bricks and cement grout are considered. The process of lewisite- and arsenic-polluted construction wastes detoxicity by means of cement grout is offered and put into practice.

Ключевые слова: детоксикация, люизит, строительные отходы,
цементный раствор, технология

Key words: detoxicity, lewisite, construction materials,
cement grout, technology

Уничтожение бывших объектов по производству химического оружия (БОПХО) является составной частью Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в России» [1]. На заводе «Капролактан» в г. Дзержинске Нижегородской области до 1946 г. производили люизит и его смеси с ипритом. Производство люизита, его хранение, приготовление смеси иприта с люизитом, заправка боеприпасов отравляющих веществ (ОВ) осуществлялись в 8 основных производственных корпусах. В настоящее время все производственные корпуса разрушены, а отходы строительных материалов складированы на специализированных площадках. Большая часть отходов строительных материалов (около двадцати тысяч тонн) загрязнена продуктами трансформации люизита, неорганическими соединениями мышьяка и подлежит детоксикации. Концентрация соединений мышьяка в некоторых строительных фрагментах достигает тысяч ПДК. Поэтому под детокси-

кацией отходов строительных материалов (кирпичи, штукатурка, бетон, керамическая плитка, дерево и т. п.) следует понимать детоксикацию всех физиологически активных соединений мышьяка. Достичь значений ПДК соединений мышьяка в строительных отходах очисткой химическими или физико-химическими методами не реально. ПДК неорганических соединений мышьяка составляет 2 мг/кг, оксида люизита 0,1 мг/кг [2]. Наиболее целесообразным решением этой проблемы представляется детоксикация люизита и мышьяка в самих строительных отходах с последующей химической иммобилизацией (фиксацией) мышьяка в неизвлекаемые в окружающую среду соединения.

Именно этот подход к проблеме позволил нам найти оригинальный способ детоксикации отходов строительных материалов цементным раствором с последующим получением бетона пятого класса опасности для окружающей природной среды (ОПС) [3].

1. Химическая природа соединений мышьяка в отходах строительных материалов и грунте.

На заводе «Капролактам» люизит синтезировался по реакции трёххлористого мышьяка (ТХМ) с ацетиленом. Образуется сложная смесь хлорвинилхлорарсинов [4]:

- (ClC₂H₂)₂AsCl – α-люизит – β-хлорвинилдихлорарсин (60–70 мас. %);
- ClC₂H₂AsCl₂ – β-люизит – бис-(β-хлорвинил)хлорарсин (10–25 мас. %);
- (ClC₂H₂)₃As – γ-люизит – три-(β-хлорвинил)арсин (1–5 мас. %);
- ТХМ (15–25 мас. %)

Загрязнение производственных корпусов и территории завода «Капролактам» мышьяком происходило в результате утечки как самих отравляющих веществ, так и исходных соединений во время производства, хранения или транспортировки веществ. При разгерметизации и проливах технического люизита, с учётом того, что люизиты значительно различаются по летучести, в воздухе будут преобладать ТХМ и α-люизит. Поэтому в стенах производственных помещений (штукатурка, кирпичи, потолочные плиты перекрытия) адсорбировались преимущественно ТХМ, α-люизит и, возможно, в следовых количествах β-люизит. Аналогично грунт вокруг производственных корпусов загрязнялся

мышьяком путём воздушного переноса ТХМ и α-люизита. Напротив, в местах пролива технического люизита концентрировался γ-люизит.

С момента попадания ОВ в окружающую среду прошло более 60 лет, и основные химические процессы трансформации люизита завершились. Химическая судьба α-β-люизитов и ТХМ, попавших в строительные материалы производственных корпусов и грунт, совершенно различна. Указанные вещества гидролизовались, окислились и прореагировали с компонентами материалов строительных конструкций и грунта. Лишь γ-люизит, вещество устойчивое к гидролизу и окислению, практически не реагирующее со щелочами, остался в первоначальном виде.

Для определения химической природы люизитов, продуктов их трансформации и ТХМ в строительных материалах и грунте использовался групповой анализ. Идентификация и определение содержания различных форм люизита, продуктов его трансформации и неорганических соединений мышьяка проводились по методикам, разработанным в ННГУ [5, 6] и ФГУП ГосНИИОХТ [7, 8]. В табл. 1 представлен перечень методов анализа, пробоподготовки и перечень идентифицируемых веществ.

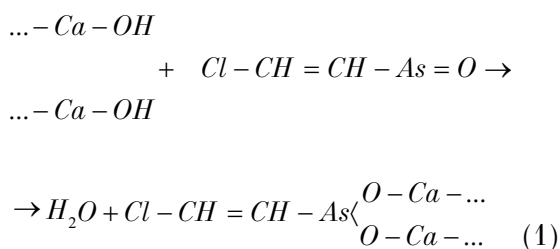
Таблица 1

Методы идентификации соединений мышьяка в отходах строительных материалов и грунте [5 – 8]

№	Идентифицируемое вещество	Способ пробоподготовки	Аналитическая форма вещества	Метод анализа, прибор
1	Мышьяк. Общее содержание в строительных материалах и грунте	Измельчение и сушка	Мышьяк в соединениях	Рентгено-флюоресцентный, спектрометр EDX-900 HS SHIMADZY
		Гидролиз и выщелачивание органических и неорганических соединений мышьяка 30% раствором едкого натра	Арсениты и арсенаты натрия в растворе	Атомно-абсорбционный, спектрометр с графитовым атомизатором «МГА-915»
2	Сумма люизитов, продуктов их гидролиза и окисления	Гидролиз люизитов 30% раствором едкого натра с образованием ацетилена	Ацетилен в газовой фазе	Газохроматографический, хроматограф «Цвет-800»
3	Люизиты: α-люизит, β-люизит, γ-люизит, тетраэторвинилдиарсин	Экстракция люизитов из матрицы в гексан, хлороформ, четырёххлористый углерод	Раствор люизитов	Хромато-масс-спектрометрический, FOCUS DCQ/TRCE GC Termo Elektron C
4	Люизиты: α-люизит, β-люизит, оксид 2-хлорвиниларсин	Экстракция в гексан, хлороформ. Гидролиз 30% раствором едкого натра	Ацетилен в газовой фазе	Газохроматографический, хроматограф «Цвет-800»
5	Соли хлорвиниларсоновой кислоты	Экстракция 2% раствором соды, гидролиз раствора 30% раствором едкого натра	Ацетилен в газовой фазе	Газохроматографический, хроматограф «Цвет-800»

Люизит и мышьяк в отходах строительных материалов

Строительные материалы, из которых были построены производственные корпуса – силикатный кирпич, штукатурка, бетон, в своей основе имеют химически активную к люизиту и ТХМ щелочную кальций-алюмосиликатную матрицу. Состав силикатного кирпича, из которого были изготовлены стены корпусов завода «Капролактама», по данным рентгенофазового анализа описывается формулой $CaAl_2 \cdot Si_2O_8 \cdot 4H_2O$. В связи с этим основной реакцией α -люизита (и ТХМ) в строительных материалах является гидролиз с образованием нелетучих и малорастворимых хлорвиниларсенитов кальций-алюмосиликата (1).



Например, после введения в силикатный кирпич люизита в концентрации 80 мг/кг через 10 минут собственно люизита остаётся только 15%, а 85% переходит в 2-хлорвиниларсин оксид, из которых 54% успевают связаться с гидратом кальций-алюмосиликата.

Через сутки в кирпиче свободные люизит и 2-хлорвиниларсин оксид химическими методами не обнаруживаются.

Таким образом, в отходах строительных материалов соединения мышьяка, кроме γ -люизита, представлены хлорвиниларсенито-кальций-алюмосиликатами, связанные со структурой строительных материалов или арсенитами кальция (продукты окисления и гидролиза ТХМ), включённые в структуру строительных материалов.

Особо следует отметить факт наличия в значительных количествах γ -люизита и димера β -люизита-тетрахлорвинилдиарсина $(Cl-CH=CH)_2-As-As-(CH=CH-Cl)_2$ в напольных покрытиях и фундаменте корпуса № 317 в районе кабин синтеза люизита. Эти вещества были обнаружены нами в 2007 г. Затем γ -люизит, а также тетрахлорвинилдиарсин были найдены в образцах грунта, взятых возле корпуса № 317 в местах, примыкающих к кабинетам синтеза люизита. Ранее в материалах по обследованию заражённости люизитом корпуса № 317 и грунта вокруг него (международная группа «Tasis», ФГУП ГОСНИИОХТ) какая-либо информация о наличии γ -люизита и тетрахлорвинилдиарсина отсутствовала [9]. Это объясняется тем, что используемая другими исследователями газохроматографическая методика анализа строительных материалов и грунта на содержание люизита является интегральной и основывается на определении ацетиленов, образующегося в процессе взаимодействия суммы α - и β -люизитов с раствором

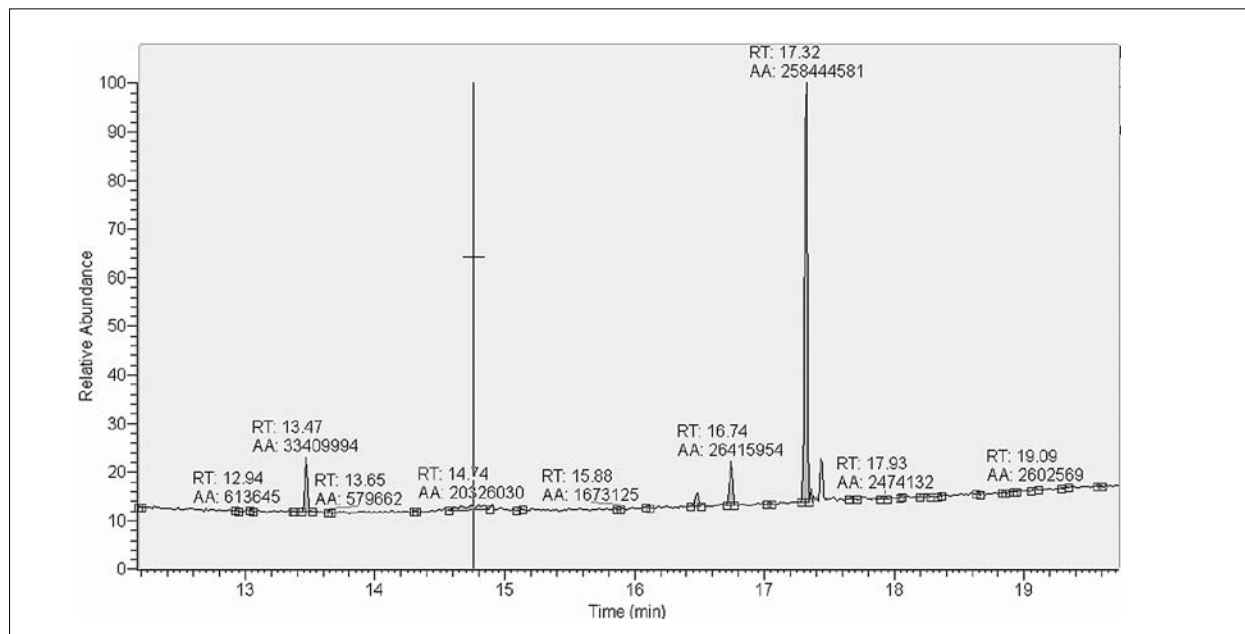


Рис. 1. Хромато-масс-спектрограмма экстракта γ -люизита в CCl_4 из силикатного кирпича, корпус № 317

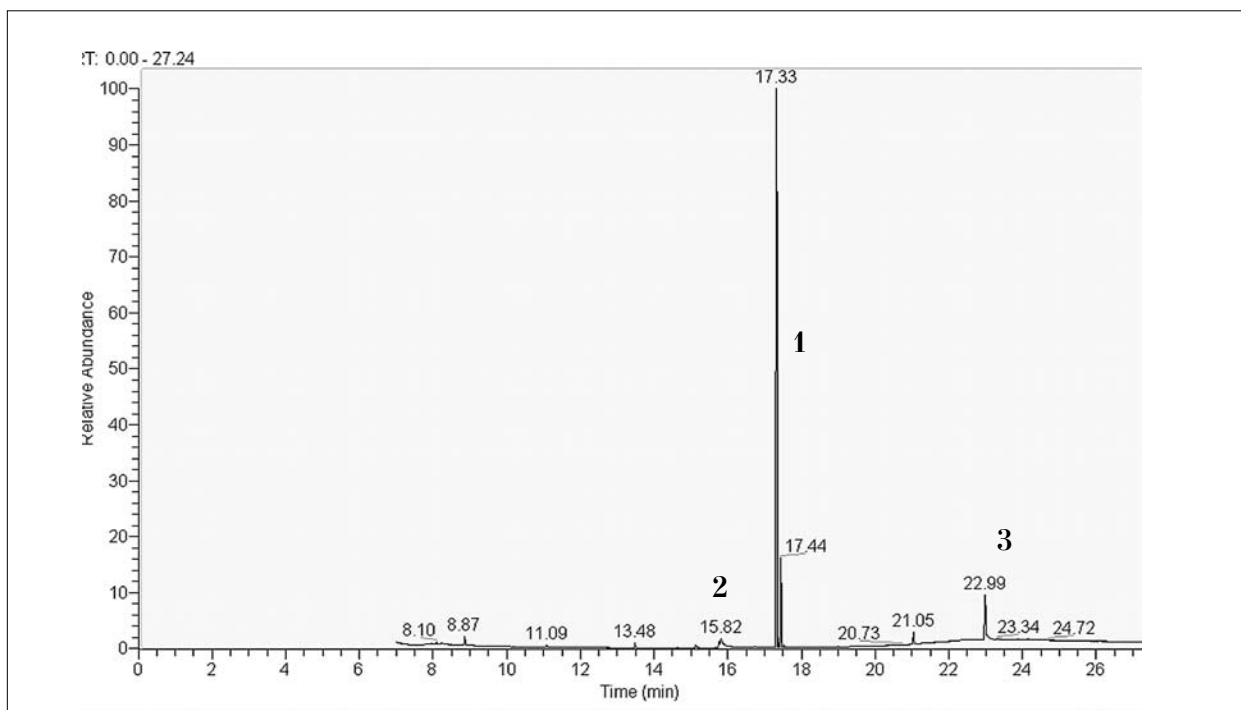


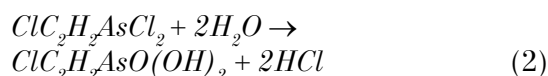
Рис. 2. Хромато-масс-спектрограмма экстракта γ -люизита (1), β -люизита (2) и тетрахлорвинилдиарсина (3) в CCl_4 , грунт, глубина 1 м, корпус № 317

едкого натрия; при этом γ -люизит остаётся неизменным [7-8].

γ -Люизит и тетрахлорвинилдиарсин нами были идентифицированы прямым хромато-масс-спектрометрическим методом (рис. 1 и 2) в экстрактах четыреххлористым углеродом из строительных отходов и грунта. Следует заметить, что присутствие γ -люизита легко обнаруживается органолептически по стойкому неприятному запаху.

Люизит и мышьяк в грунте

Грунт на территории ОАО «Капролактам-Дзержинск» в среднем на 95% состоит из кварцевого песка, в котором продукты трансформации люизита и ТХМ находятся в основном в адсорбированном состоянии. В грунте α -люизит, β -люизит в течение времени гидролизались и окислились с образованием хлорвиниларсоновых кислот (2), а γ -люизит остался в грунте в неизменном виде.



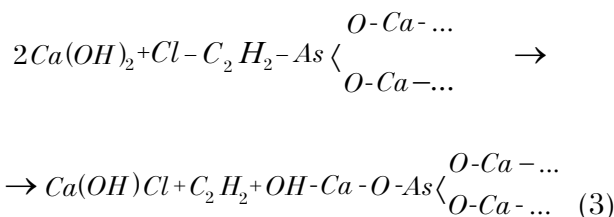
ТХМ в грунте гидролизался и окислился до арсоновой кислоты H_3AsO_4 и её солей M_xAsO_4 .

В таблице 2 приведены структурные формулы соединений мышьяка в отходах строительных материалов и грунте.

Соединения мышьяка в грунте представлены γ -люизитом, тетрахлорвинилдиарсином, солями хлорвиниларсоновой кислоты (продукты окисления и гидролиза α -люизита) и солями арсоновой кислоты (продукты окисления и гидролиза ТХМ). Соединениями мышьяка загрязнены не только верхние слои грунта, но и более глубокие (до нескольких метров).

Исследование взаимодействия люизита и продуктов его деструкции с силикатными материалами и цементным раствором

Цементный раствор, действующим началом которого является гидроокись кальция, с высокой скоростью взаимодействует с хлорвиниларсенитом-кальций-алюмосиликатом с выделением ацетиленом, но без гидролиза силикатной основы (3).



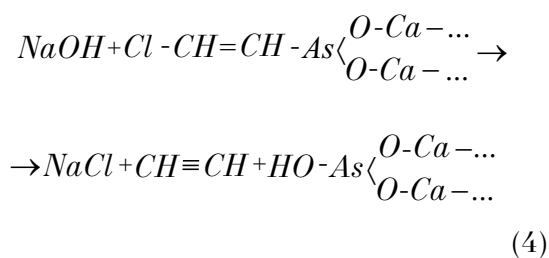
В отличие от гидроокиси кальция, даже разбавленный раствор гидроокиси натрия

Таблица 2

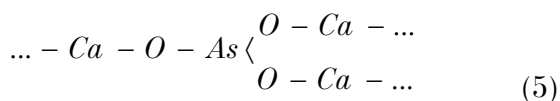
Природа соединений мышьяка в отходах строительных материалов и грунте

Объект	Люизит		Неорганический мышьяк	
Отходы строительных материалов	$Cl-CH=CH$ $\rangle As-CH=CH-Cl$ $Cl-CH=CH$ γ-люизит	$..Ca-O$ $\rangle As-CH=CH-Cl$ $..Ca-O$ Хлорвинилсодержащие соединения мышьяка, связанные со структурой строительных материалов	$..Ca-O$ $\rangle As-O-Ca...$ $..Ca-O$ Арсениты кальция, связанные со структурой строительных материалов	
Грунт	$Cl-CH=CH$ $\rangle As-CH=CH-Cl$ $Cl-CH=CH$ γ-люизит	OH $ $ $OH-As-CH=CH-Cl$ $ $ O Соли хлорвиниларсоновой кислоты	$(Cl-CH=CH)_2 As$ $ $ $(Cl-CH=CH)_2 As$ Тетрахлорвинилдиарсин	$..M-O$ $\rangle As-O-M...$ $..M-O$ $M-металл$ Неорганические соединения мышьяка

не только реагирует с хлорвиниларсенит-кальций-алюмосиликатом по связи мышьяк-углерод с выделением ацетилена, но и разрушает силикатную основу кирпича с образованием растворимых силикатов натрия и гидроокисей алюминия и кальция, а мышьяк при этом переходит в растворимый арсенит натрия (4). По этой причине метод гидролиза люизита едким натром не пригоден для детоксикации строительных материалов и грунта.



С цементным раствором реакция гидролиза хлорвиниларсин-кальций-алюмосиликата завершается образованием нерастворимых кристаллогидратов арсенито-алюмо-силиката кальция (5).



На рисунке 3 приведены кинетические кривые процесса взаимодействия с раствором

гидроокиси кальция двух реальных образцов кирпичей, взятых из стен корпуса синтеза люизита (№ 317) и раздробленных до размеров 40 мм. Уже через час из кирпичей практически прекращается выделение ацетилена.

Исследовалось два варианта осуществления процесса детоксикации и цементирования строительных отходов. По первому варианту строительные материалы обрабатываются раствором гидроокиси кальция или разбавленным

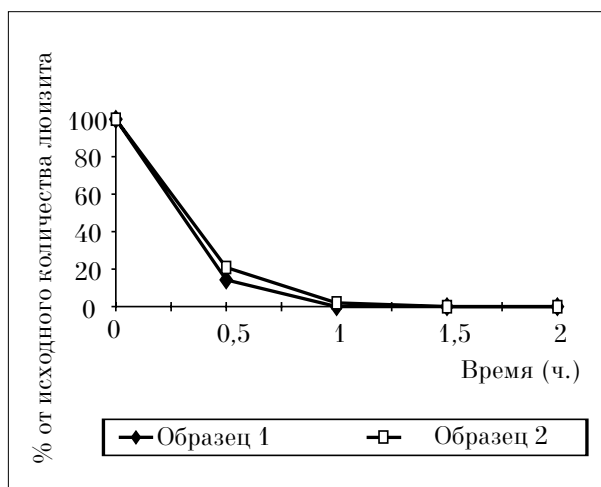


Рис. 3. Степень разложения хлорвиниларсин-кальций-алюмосиликата гидроокисью кальция в силикатном кирпиче корпуса № 317
 Образец № 1. Содержание мышьяка 3000 мг/кг, люизита 100 мг/кг. Кирпич – белый, прочный, без видимых следов воздействия окружающей среды.
 Образец № 2. Содержание мышьяка 10000 мг/кг, люизита 120 мг/кг. Кирпич серого цвета, рыхлый от воздействия окружающей среды.

5% цементным раствором. На этой стадии в течение нескольких часов происходит детоксикация продуктов трансформации люизита. Затем протоксифицированные строительные материалы используются в качестве наполнителя в бетоне. По второму варианту детоксикация строительных материалов осуществлялась непосредственно рабочим цементным раствором, состоящим из воды, песка и цемента состава для приготовления бетона. Отходы строительных материалов и цементный раствор перемешивались в течение 2 часов.

В экспериментах использовался образец кирпича из корпуса № 317. Содержание мышьяка в кирпиче – 10000 мг/кг, продуктов трансформации люизита – 120 мг/кг.

Все образцы бетона через 5 суток анализировались на содержание хлорвиниларсинов «ацетиленовым» методом (табл. 3), а также на вымываемость мышьяка. Для этого бетон размалывался и на сутки помещался в дистиллированную воду. Водная вытяжка анализировалась на содержание мышьяка атомно-абсорбционным методом. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что мышьяк из кирпича уже через час обработки раствором гидроокиси кальция или разбавленным цементным раствором практически не переходит в воду. Через 5 суток в цементном блоке, приготовленном из заражённого кирпича, содержание люизита ниже ПДК люизита в почвах (0,1 мг/кг), а содержание мышьяка в водной вытяжке составляет <0,01 мг/л. Отсутствие хлорвиниларсинов в бетоне является показателем завершения детоксикации (гидролиза) хлорвиниларсин-кальций-алюмосиликата, т. е. разрыва связи мышьяк-хлорвинил с выделением ацетилена, а мышьяка в водной вытяжке – полноты хи-

мического связывания мышьяка в нерастворимые в воде соединения.

Арсенит кальция и арсенито-алюмосиликат кальция практически изоморфны кальциевым силикатам цементов. Поэтому при образовании цементного камня происходит изоморфная кристаллизация кристаллогидратов силиката кальция и кристаллогидратов арсенито-алюмо-силиката кальция. Процесс затвердевания цементного раствора может занимать несколько дней, и в это время, пока присутствует раствор гидроокиси кальция, завершается реакция гидролиза хлорвиниларсин-кальций-алюмосиликата. В итоге происходит химическая фиксация мышьяка в цементе в соединение общей формулы $Ca_x(AsO_3)_y(Al_2O_3)_z(CaO \cdot SiO_2) \cdot 4H_2O$.

Таким образом, при цементировании отходов строительных материалов происходит детоксикация продуктов трансформации люизита до неорганических соединений мышьяка и последующая их химическая фиксация в цементе в нерастворимые комплексы; завершается цепочка химических превращений бывшего люизита в нерастворимые неорганические соединения [6, 10].

Образец бетона, полученный по описанному способу, был подвергнут биологическому тестированию в Лаборатории промышленной токсикологии ННГУ (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510104). По результатам экспериментальных водно-миграционных показателей и определения интегральной токсичности методом биотестирования по двум тест-объектам (зоопланктон *Daphnia magna* Straus и водоросли *Chlorella vulgaris* Beijer) образец бетона в соответствии с табл. 4 главы III «Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей среды»

Таблица 3

Вымываемость мышьяка из кирпича при различных вариантах детоксикации

Компонент	Содержание мышьяка, мг/кг			
	Исходное содержание в кирпиче	Обработка гидроксидом кальция, выдержка 1 час	Обработка разбавленным цементным раствором 2 часа и цементирование, выдержка 5 суток	Прямое цементирование, выдержка 5 суток
Продукты трансформации люизита	120	5,7 (в кирпиче)	< 0,1 (в бетоне)	< 0,1 (в бетоне)
Мышьяк в водной вытяжке, мг/л	10000	0,02	<0,01	<0,01

Таблица 4

Карта загрязнения мышьяком и продуктами трансформации люизита производственных корпусов

№	Наименование строительной конструкции	Номер корпуса.						
		Содержание мышьяка / люизита, мг/кг						
		251	252	305	310	315	316	317
1	Наружная кирпичная кладка	3,5/ <0,01	2,2/ <0,01	7,4/0,5	3,0/ <0,01	23,5/ <0,01	720/ <0,01	32,4/ 0,1
2	Внутренняя кирпичная кладка	6,2/ <0,01	4,1/ <0,01	14,3/ 1,6	5,5/0,9	24,7/ 4,2	673/ <0,01	2417/ 252
3	Плитка	–	–	13,5/–	6,1/–	680/–	–	4832/–
		–	–	–/3,2	–/0,2	–/362	–	–/429
5	Бетонное перекрытие	–	–	–	2200/–	–	–	1907/–
		–	–	–	–/0,4	–	–	–/164
6	Бетонное основание	4,3/ <0,01	5,3/ <0,01	5,5/4,0	24/–	421/ 14,3	225/ <0,01	2315/ 383
7	Подвальное помещение	–	–	6,1/4,2	–	624/ 4,2	–	–

Примечание. Назначение корпусов: № 251 – приемка и проверка корпусов боеприпасов; №252 – проверка состояния снаряженных боеприпасов и их покраска; № 310 – приготовление смеси иприта с люизитом, наполнение боеприпасов и их дегазация; № 305 – приготовление и хранение смеси иприта с люизитом; № 315 – хранение люизита; № 316 – синтез треххлористого мышьяка (ТХМ) гидрохлорированием оксида мышьяка; № 317 – производство люизита из треххлористого мышьяка и ацетилена.

(утв. Приказом МПР РФ от 15 июня 2001 г. № 511) отнесён к пятому классу токсической опасности отходов для окружающей природной среды [11].

Характеристика загрязнения мышьяком строительных отходов и территории ОАО «Капролактамы Дзержинск»

Уровень загрязнения соединениями мышьяка строительных отходов. По результатам обследования зданий БОПХО и анализа отобранных образцов кирпича, бетонных перекрытий, пола, плитки и т. д. на содержание люизита, продуктов его трансформации, общего мышьяка специалистами международной группы «Tasis», а также ННГУ в 2001–2005 гг. была составлена карта заражённости помещений, связанных с производством ОВ, хранением и снаряжением боеприпасов. Средние значения заражённости корпусов мышьяком и продуктами трансформации люизита приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, корпуса № 251, 252, 305 можно отнести к слабо загрязненным, а остальные содержат в значительном количестве продукты трансформации люизита и мышьяка. В некоторых местах, особенно в камерах синтеза ТХМ (к. 316) и люизита (к. 317), заражение внутренних стен мышьяком достигает 18116 мг/кг и продуктами

трансформации люизита 2680 мг/кг. Корпуса № 315, 316, 317 по изложенной выше классификации опасности отходов относятся по неорганическому мышьяку ко 2 классу токсической опасности, а по продуктам трансформации люизита к чрезвычайно опасным.

Объём строительных отходов, подлежащих детоксикации. При разборке корпусов производства люизита на ОАО «Капролактамы» образовалось около 20000 тонн строительных отходов, подлежащих детоксикации, в том числе: кирпичная кладка – 12504 т; железобетонные перекрытия, балки – 6683,5 т; утеплитель (шлак) – 1029,5 м³; дерево (окна, двери, полы) – 115 м³.

В результате реализации программы детоксикации строительных отходов по «цементной технологии» должно быть получено около 45000 т бетона.

По результатам анализа более 250 образцов грунта на содержание мышьяка, взятых на территории ОАО «Капролактамы-Дзержинск» (международная группа «Tasis» [9], НИИ ГТП г. Волгоград, ННГУ), показано, что вся производственная площадка ОАО «Капролактамы-Дзержинск» вокруг и между корпусами № 316, 317, 315 имеет высокий уровень загрязнения неорганическими соединениями мышьяка (50–10000 мг/кг), локально солями хлорвиниларсоновой кислоты, а в районе корпуса № 317, кроме того, γ-люизитом (10–4000 мг/кг). Загрязнение грунта продуктами трансформации

Таблица 5

Содержание соединений мышьяка в пробах грунта вокруг корпуса № 317, класс опасности грунта для окружающей природной среды

Проба	Сторона корпуса	Расстояние от корпуса, м	Глубина отбора пробы, м	Содержание соединений мышьяка в пробе, мг/кг			Класс опасности	
				Мышьяк общий	γ-люизит	Хлорвиниларсоновая кислота	Экспериментальный метод	Расчетный метод
1-2	север	15	0,5	160	–	7,3	5	4
2-2	север	2	0,5	110	–	4,3	5	4
3-2	юг	2	0,5	23930	4703	4900	2	2
3-4	юг	2	2,0	1240	–	770	4	4
4-2	юг	4	0,5	400	36	36	3	4
5-2	юго-восток	2	0,5	68	–	0,66	4	5
6-2	юго-восток	9	0,5	180	–	0,3	4	5

ции люизита и мышьяком в настоящее время простирается на глубину не менее 5 метров.

Результаты определения класса опасности в пробах грунта вокруг корпуса № 317 расчётным и экспериментальными методами для ОПС приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, данные расчётного и экспериментального методов хорошо согласуются как между собой, так и с данными анализов проб грунта на неорганические и хлорвинилсодержащие соединения мышьяка. Наибольший класс опасности – второй присвоен пробе с наивысшим содержанием

мышьяковых загрязнителей. Пробы с содержанием мышьяка около 100 мг/кг и хлорвиниларсоновых кислот в несколько мг/кг по экспериментальным данным отнесены к пятому классу опасности, что позволяет сделать заключение об иммобилизованном состоянии мышьяка, возможно, за счёт химического взаимодействия с компонентами грунта.

На рис. 4 приведена карта загрязнённости грунта на глубине 0,5 м мышьяком вокруг корпуса № 317 и распределение мышьяка по глубине грунта в одной из точек отбора проб.

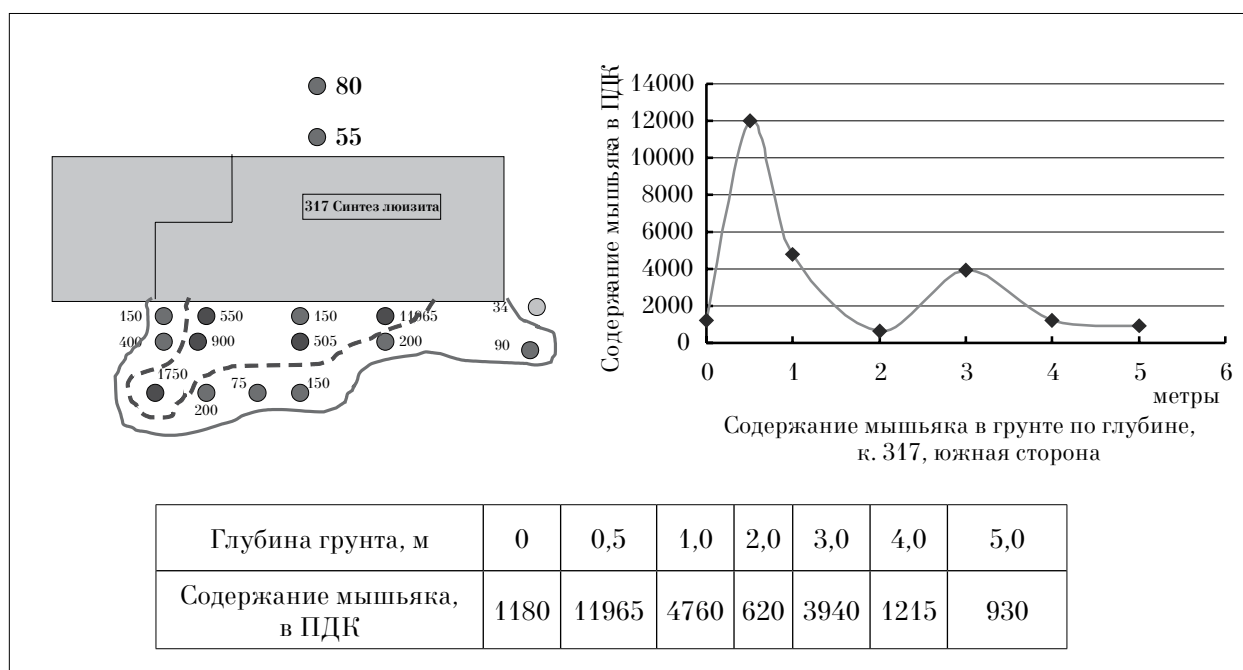


Рис. 4. Карта загрязнения мышьяком грунта на глубине 0,5 м вокруг корпуса № 317. Загрязнение мышьяком грунта по глубине 0,5 м представлено в величинах ПДК и в виде изолиний: сплошная линия – 50–500 ПДК, прерывистая линия – более 500 ПДК.

По результатам расчёта токсиколого-гигиенической опасности образцов грунта территории ОАО «Капролактамы-Дзержинск» установлено, что грунт вокруг корпусов № 317, 316, 315, имеющий наибольшее загрязнение мышьяком и люизитом, относится ко 2 классу опасности, а вокруг корпусов № 305, 310, 251, 252 – к менее загрязнённому – (4 и 5 классам опасности).

Реализация процесса детоксикации строительных отходов «цементным раствором»

В 2004 г. специалистами ННГУ разработан процесс детоксикации отходов строительных материалов, образующихся при ликвидации бывших объектов производства химического оружия (БОПХО) на заводе «Капролактамы-Дзержинск», с применением в качестве дегазирующего реагента раствора цемента и выданы исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки. На способ детоксикации отходов строительных материалов, загрязнённых мышьяком и люизитом, с применением в качестве дегазирующего реагента раствора цемента нами был получен патент [3]. На основании исходных данных в 2005 г. разработан проект «Ликвидация последствий деятельности бывших объектов по производству химического оружия на ОАО «Капролактамы» г. Дзержинск Нижегородской области, III очередь строительства». В том же году проект получил положительное заключение государственной экспертизы и принят государственным заказчиком к реализации. По «цементной технологии» перерабатываются в бетон не только отходы кирпича, но и железобетонные перекрытия, балки, минеральный утеплитель и деревянные изделия, образующиеся при разборке бывших производственных корпусов.

В 2006–2007 гг. в соответствии с проектом была завершена разборка последних корпусов БОПХО (316 и 317 корпуса), построена установка детоксикации отходов строительных материалов по цементной технологии мощностью 10000 тонн бетона в год. В середине 2007 г. началась промышленная детоксикация отходов строительных материалов с заливкой бетона в карты хранения, под которые использованы специально гидроизолированные подвальные помещения корпусов № 310 и 315. К середине 2009 года на установке переработано около 5000 т строительных отходов и получено более 9000 т бетона.

Стадии процесса детоксикации строительных отходов по цементной технологии (рис. 5–10, см. цветную вкладку).

1. На установке дробления строительных отходов ДРО-703, размещенной в специальном цехе № 3, кирпичи, бетонные перекрытия, балки, плитки и т. д. перерабатываются в щебень размером не более 40 мм в диаметре.

2. С бетонного завода в автобетоносмесителе АБС-7 поступает цементный раствор необходимого состава. В миксер АБС-7 дозируются раздробленные строительные отходы в количестве 45% от массы цементного раствора, и смесь перемешивается в течение 2 часов.

3. Выгрузка бетонной смеси осуществляется в карты хранения (переоборудованные подвальные помещения корпусов № 315 и 305) и проводится отбор усреднённой пробы на анализ.

4. По результатам экспериментальных водно-миграционных показателей и определения интегральной токсичности методом биотестирования по двум тест-объектам выдается заключение на токсичность пробы бетона. По мере наполнения карты хранения по результатам анализов проб формируется паспорт всего хранилища бетона.

Выводы

1. Изучен механизм и кинетика взаимодействия люизита и продуктов его деструкции с силикатными материалами и цементным раствором.

2. Показано, что детоксикация силикатных материалов, загрязнённых продуктами трансформации люизита, эффективно протекает при их обработке цементным раствором. На этой основе предложен и реализован процесс детоксикации цементным раствором загрязнённых люизитом и мышьяком строительных отходов, образующихся при уничтожении корпусов бывшего производства люизита.

Литература

1. Холстов В.И., Кочетков М.А., Фокин Е.А., Логвинова С.В., Петрунин В.А. Ликвидация бывших объектов по производству химического оружия в Российской Федерации и за рубежом // Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. М.: ВИНТИ, 2005. Вып. 6. С. 177–194.

2. Радилов А.С., Нагорный С.В., Рембовский В.Р. и др. Токсиколого-гигиеническая оценка опасности

отходов бывших предприятий по производству и использованию отравляющих веществ // Российский химический журнал. 2007. Т. 51. № 2. С. 77–84.

3. Патент № 2299100 Способ детоксикации фрагментов разрушенных производственных зданий, загрязненных люизитом и продуктами его превращений / Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Швецов С.М., Корнев В.М., Цариковский И.В. Опубл. 20.05.2007 Бюл. № 14.

4. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. М.: Воениздат, 1990. 271 с.

5. Швецов С.М., Занозина В.Ф., Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Горячева Н.М. Определение люизита и продуктов его распада в строительных материалах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 10. С. 9–13.

6. Швецов С.М., Каратаев Е.Н., Занозина В.Ф., Горячева Н.М., Зорин А.Д. Изучение поведения люизита при попадании в силикатный кирпич // Вестник Нижегородского университета. Серия Химия. 2007. Т. 2. С. 112–114.

7. Рекомендация Р 2/6-99. Методика выполнения измерений массовой концентрации люизита в пробах бетонных покрытий газохроматографическим методом. ГосНИИОХТ.

8. Станьков И.Н., Сергеева А.А., Тарасов С.Н. Газохроматографическое определение микроколичеств β-хлорвинилдихлорарсина (люизита) в воде, почве и строительных материалах // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55. №1. С. 75–78.

9. Уничтожение бывших корпусов по производству ХО на ОАО «Капролактамы», Дзержинск. 3. Исследования на площадке: Отчет (заключительный). Tasis. М.: 2002.

10. Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Швецов С.М., Маркова М.Л., Цариковский И.В. Технология детоксикации строительных материалов корпусов бывших производств люизита // Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия: Матер. III науч.-практ. конф. М.: СВРХБЗ, 2006. С. 41–43.

11. Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Занозина В.Ф., Швецов С.М., Горячева Н.М., Маркова М.Л., Никонов А.А., Катышев А.В., Ошеров С.М. Загрязнение грунта на территории ОАО «Капролактамы-Дзержинск» продуктами разложения люизита // Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия: Тез. докл. IV науч.-практ. конф. М.: НТЦ ФУ БХУХО. С. 52–54.