



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 209 103⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁷ A 62 D 3/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001131927/12, 27.11.2001

(24) Дата начала действия патента: 27.11.2001

(46) Дата публикации: 27.07.2003

(56) Ссылки: RU 2099116 C1, 20.12.1997.
Российский химический журнал, т. XXXVIII,
№2, 1994, с.28. RU 2073543 C1, 20.02.1997.
DE 2553617 B2, 01.06.1978. DE 3844084 A1,
05.07.1990.

(98) Адрес для переписки:
111024, Москва, ш. Энтузиастов, 23, ФГУП
"ГосНИИОХТ"

(71) Заявитель:

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Государственный
научно-исследовательский институт
органической химии и технологии"

(72) Изобретатель: Петрунин В.А.,
Баранов Ю.И., Русанов В.М., Кузнецов
Б.А., Торубаров А.И., Сметанин А.В.

(73) Патентообладатель:

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Государственный
научно-исследовательский институт
органической химии и технологии"

(54) СПОСОБ УНИЧТОЖЕНИЯ ЛЮИЗИТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии утилизации штатных боевых отравляющих веществ и может быть использовано для уничтожения запасов люизита в Российской Федерации. Предлагаемый способ основан на использовании для детоксикации люизита реакции разложения этого отравляющего вещества водным раствором гидроксида натрия с последующей переработкой образующейся суспензии мышьяксоодержащего шлама в водно-щелочном растворе арсенита и хлорида натрия, завершающейся получением малотоксичного и пригодного для длительного хранения высушенного остатка солей Na_3AsO_3 и NaCl от упаривания-сушки

указанной смеси, позволяющего извлекать из него по мере необходимости элементный мышьяк. Люизит подвергают взаимодействию с 0,1-10%-ным по массе избытком 20-40%-ного по массе водного раствора гидроксида натрия при 90 °-110°C и атмосферном давлении с последующей переработкой реакционной массы упариванием - сушкой при 74°C-125°C и давлении 0,1-0,6 атм в солевой остаток Na_3AsO_3 и NaCl , получаемый с помощью добавок 8,0-15,0 мас.% 1,1,2,2-тетрахлорэтана и 0,5-1,0 мас.% монтмориллонитовой глины. Реализация способа в промышленном масштабе позволит быстро и экологически безопасно ликвидировать запасы люизита в России.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 209 103** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **A 62 D 3/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001131927/12, 27.11.2001

(24) Effective date for property rights: 27.11.2001

(46) Date of publication: 27.07.2003

(98) Mail address:
111024, Moskva, sh. Ehntuziastov, 23, FGUP
"GosNIIOKhT"

(71) Applicant:
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatie "Gosudarstvennyj
nauchno-issledovatel'skij institut
organicheskoy khimii i tekhnologii"

(72) Inventor: Petrunin V.A.,
Baranov Ju.I., Rusanov V.M., Kuznetsov
B.A., Torubarov A.I., Smetanin A.V.

(73) Proprietor:
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatie "Gosudarstvennyj
nauchno-issledovatel'skij institut
organicheskoy khimii i tekhnologii"

(54) **METHOD OF LEWISITE DETOXICATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology of utilization of regular chemical warfare agents; applicable in destruction of lewisite resources in the Russian Federation. SUBSTANCE: method is based on use for lewisite detoxication of its decomposition with aqueous solution of sodium hydroxide with subsequent processing of formed suspension of arsenic-containing slime in water-alkali solution of arsenite and sodium chloride, with production of low-toxic and suitable for prolonged storage of dried residue of salts Na_3AsO_3 and NaCl resulting from evaporation and drying of said mixture, and allowing recovery of

elementary arsenic from it as required. Lewisite is subjected to reaction with 20-40 wt.% aqueous solution of sodium hydroxide with 0.1-10 wt.% excess at 90-110°C and atmospheric pressure with subsequent processing of reaction mass by evaporation and drying at 74-125°C and pressure of 0.4-0.6 atm into salt residue of Na_3AsO_3 and NaCl obtained with help of additions of 8.0-15.0 wt.% of 1,1,2,2-tetrachloroethane and 0.5-1.0 wt.% of montmorillonite clay. Realization of claimed method on industrial scale allows ecologically safe destruction of lewisite resources in Russia. EFFECT: higher efficiency.

Изобретение относится к области химической технологии, в частности к технологии утилизации штатных боевых отравляющих веществ (ОВ) и может быть использовано для уничтожения запасов люизита в Российской Федерации.

Известны три основных, технологически проработанных способа уничтожения (утилизации) люизита, предложенных в настоящее время для промышленного внедрения [1, 2, 3, 4]. Первый способ - это сплавление люизита с элементарной серой (соотношение сера/люизит = 3) при $160 \pm 180^\circ\text{C}$ с последующим захоронением образующейся в ходе такой операции практически нерастворимой в воде полимерной массы, предварительно помещенной в бетонные блоки [1]. В случае реализации указанного процесса будет безвозвратно теряться ценное сырье для получения материалов электронной техники - элементный мышьяк, потребуются значительные затраты на организацию процесса захоронения продуктов детоксикации ОВ и строительство хранилища для них, создание которого безусловно приведет к увеличению неблагоприятной нагрузки на биосферу.

Второй способ уничтожения люизита - это разложение указанного ОВ аммиаком при высоких температурах (аммонолиз) с последующим выделением элементарного мышьяка [2]. Аммонолиз люизита проводят в реакторе проточного типа с металлической шаровидной насадкой при температурах $500 \pm 800^\circ\text{C}$, повышенном давлении и мольном соотношении люизит/аммиак, равным $1/(4,1-4,5)$. Предварительно указанное ОВ подвергают фильтрации для отделения мышьякосодежащего осадка (шлама), естественно образовавшегося при хранении. Выходящую из реактора парогазовую смесь направляют в скруббер с соляной кислотой для охлаждения, нейтрализации избытка аммиака и разделения газообразных (этилен, арсин, ацетилен, этан, хлористый винил и др.) и твердых (As_2O_3 , NH_4Cl) продуктов процесса. Абгазы сжигают, а суспензию элементарного мышьяка в солянокислом растворе хлористого аммония подвергают дальнейшей переработке с выделением указанных веществ в твердом виде. К недостаткам данного способа следует отнести необходимость использования операции фильтрации ОВ и применение высоких температур и давлений, что значительно понижает технологическую безопасность процесса в целом. Кроме того, при крупномасштабной реализации аммонолиза люизита потребуется организовать перевозки и хранение высокотоксичного и взрывоопасного аммиака и решить проблему утилизации больших количеств зараженного мышьяком хлористого аммония, представляющего собой труднотоксифицируемый отход производства.

Наиболее близким техническим решением, выбранным в качестве прототипа данного изобретения, является способ уничтожения люизита посредством хлорирования указанного ОВ газообразным хлором [1, 3, 4].

Хлорирование люизита проводят при $110 \pm 130^\circ\text{C}$ в течение двух часов,

используя 2 ± 8 -кратный избыток хлора в сравнении со стехиометрически необходимым количеством этого реагента. Затем из полученной реакционной массы отгоняют на пленочном испарителе сложную смесь хлоруглеводородов, которую утилизируют отдельно. Кубовый остаток от названной операции подвергают двухступенчатой ректификации, выделяя 97%-ный трихлорид мышьяка. После дополнительной очистки этот продукт может быть переработан в металлический мышьяк.

Недостатками данного прототипа, исключающими применение вышеописанной технологии для уничтожения люизита в промышленном масштабе, являются неполная конверсия люизита, а также выделение и возможность накопления в качестве конечного продукта трихлорида мышьяка. Это соединение - прекурсор люизита и входит в список запрещенных химикатов 2В "Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении". Кроме того, утилизация люизита хлорированием - процесс сложный и многостадийный, требующий организации перевозок и хранения высокотоксичных хлора и трихлорида мышьяка и сопровождающийся образованием большого количества зараженных мышьяком органических отходов.

Целью изобретения является создание простого с точки зрения аппаратно-конструктивного оформления, технологически и экологически безопасного периодического процесса утилизации люизита, способного обеспечить промышленное уничтожение всех запасов этого ОВ в Российской Федерации без транспортировки высокотоксичных исходных реагентов.

Сущность способа заключается в использовании для детоксикации люизита реакции разложения этого ОВ водным раствором гидроксида натрия с последующей переработкой образующейся реакционной массы (суспензия мышьякосодежащего шлама в водно-щелочном растворе арсенита и хлорида натрия), завершающейся получением малотоксичного и пригодного к длительному хранению высушенного остатка солей (Na_3AsO_3 и NaCl) от упаривания-сушки указанной смеси, позволяющего извлекать из него по мере необходимости элементный мышьяк. Причем взаимодействие люизита с $0,1 \pm 10,0\%$ -ным избытком щелочи (по отношению к ОВ) проводят при $90 \pm 110^\circ\text{C}$, атмосферном давлении и в среде азота, используя $20 \pm 40\%$ -ные водные растворы NaOH , с последующей переработкой реакционной массы упариванием-сушкой при $74-125^\circ\text{C}$ и давлении $0,4-0,6$ атм в солевой остаток Na_3AsO_3 и NaCl , получаемый с помощью добавок $8,0-15,0\%$ $1,1,2,2$ -тетрахлорэтана и $0,5-1,0\%$ монтмориллонитовой глины. Везде указаны массовые проценты.

Технология способа состоит в следующем. В реактор, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником и рубашкой для обогрева, заливают водный раствор гидроксида натрия, к которому после продувки азотом подают дозирующим насосом при перемешивании и температуре

90±110°C расчетное количество технического люизита (74 мас.% α-люизита, 8 мас.% β-люизита, 17 мас.% трихлорида мышьяка, 1 мас.% мышьяксодержащего шлама) в течение 35±40 мин. Выделяющийся в процессе ацетилен направляют через обратный холодильник в колонну очистки абгазов от соединений мышьяка, орошаемую 20%-ным водным раствором гидроксида натрия, а затем разбавляют азотом и сбрасывают в атмосферу. Образовавшуюся в результате детоксикации люизита реакционную массу выдерживают при 100±110°C в течение 30 мин, а потом охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения содержимое реактора упаривают с помощью роторно-вакуумной сушилки с выделением высушенного солевого остатка (Na₃AsO₃ и NaCl) для длительного хранения.

Сведений об использовании для уничтожения запасов люизита реакции разложения этого ОВ водным раствором гидроксида натрия с последующей переработкой образующейся реакционной массы упариванием-сушкой в малотоксичный и пригодный для длительного хранения высушенный остаток солей (Na₃AsO₃ и NaCl) не имеется.

Сопоставительный анализ заявляемого решения с прототипом показывает, что предлагаемый способ отличается от известных использованием реакции разложения люизита водным раствором гидроксида натрия с последующей переработкой образующейся реакционной массы, завершающейся получением малотоксичного и пригодного к длительному хранению высушенного солевого остатка (Na₃AsO₃ и NaCl) от упаривания-сушки указанной смеси.

Пример 1.

В реактор, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником и рубашкой для обогрева, заливают 548,7 кг 20%-ного водного раствора гидроксида натрия, к которому после продувки азотом подают дозирующим насосом при перемешивании и температуре 90±110°C 100,0 кг технического люизита (74 мас.% α-люизита, 8 мас.% β-люизита, 17 мас.% трихлорида мышьяка, 1 мас.% мышьяксодержащего шлама) в течение 25-30 мин. Выделяющийся в процессе ацетилен направляют через обратный холодильник в колонну очистки абгазов от соединений мышьяка, орошаемую 20%-ным водным раствором гидроксида натрия, а затем разбавляют азотом и сбрасывают в атмосферу. Конверсия люизита - 100%. Образовавшуюся в результате детоксикации люизита реакционную массу выдерживают при 100±110°C в течение 30 мин, а потом охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения часть содержимого реактора (386,6 кг) подают в роторно-вакуумную сушилку, куда предварительно загружают 79,6 кг 1,1,2,2-тетрахлорэтана и 4,9 кг бентонита. Сначала из приготовленной эмульсии отгоняют при 74 ±82°C, давлении 0,4 ±0,6 атм и постоянно работающем роторе сушилки азеотроп тетрачлорэтан-вода, непрерывно подпитывая перерабатываемую смесь новыми порциями реакционной массы

(суммарно - 248,4 кг). Полученный конденсат поступает в сепаратор жидкость-жидкость, в котором он расслаивается на два слоя при 35 ±45°C. Верхний (водный) слой направляют на дегазацию следующей порции люизита, а нижний (органический) постоянно рециркулируют в роторно-вакуумную сушилку, способствуя тем самым более полному и быстрому удалению воды из реакционной массы.

По окончании упаривания воды в сушилке образуется суспензия солей (Na₃AsO₃ и NaCl) в 1,1,2,2-тетрахлорэтана, который в дальнейшем отгоняют при 100 ±125°C, давлении 0,4±0,6 атм и постоянно работающем роторе вышеуказанного аппарата. В результате получают 175,4 кг высушенного, не склонного к агломерации солевого остатка, содержащего 50,24 мас.% Na₃AsO₃, 45,93 мас.% NaCl, 0,45 мас.% воды, 0,51 мас.% шлама, 0,1 мас.% тетрачлорэтана и 2,77 мас.% бентонита. Расход на 1 кг люизита 1,1,2,2-тетрахлорэтана составляет 0,0022 кг/кг, бентонита - 0,0137 кг/кг.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, что утилизация люизита описанным способом осуществляется со 100%-ной конверсией исходного ОВ в широком диапазоне условий эксперимента, технологически и экологически безопасно и достаточно просто с точки зрения аппаратно-конструктивного оформления. Предлагаемый способ может быть реализован в промышленности в отличие от выбранного прототипа, поскольку не приводит к образованию треххлористого мышьяка - прекурсора люизита и надежно обеспечивает 100%-ную конверсию вышеуказанного ОВ. Кроме того, при крупномасштабной реализации щелочного гидролиза люизита с последующей переработкой образующейся реакционной массы упариванием-сушкой в малотоксичный и пригодный для длительного хранения высушенный остаток солей не потребуется как в случае уничтожения указанного ОВ хлорированием перевозить и хранить высокотоксичные исходные реагенты и решать проблему утилизации больших количеств зараженных мышьяком, трудноликвидируемых отходов производства.

Литература

1. 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 (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева), 1993, т. XXXVII, 3, с.25-29.

2. Патент РФ 2096057 (МКИ⁶ А 62 D 3/00) от 31.01.1994 г. (опубл. 20.11.1997г., Бюл. 32).

3. 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 (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева), 1994, т. XXXVIII, 2, с.25-33.

4. Патент РФ 2054382 от 20.02.1996 г.

Формула изобретения:

Способ уничтожения люизита, отличающийся тем, что люизит подвергают взаимодействию с 0,1-10,0%-ным по массе избытком 20-40%-ного по массе водного раствора гидроксида натрия при 90-110 °C и

атмосферном давлении с последующей переработкой реакционной массы упариванием-сушкой при 74-125°C и давлении 0,4-0,6 атм в солевой остаток

Na_3AsO_3 и NaCl , получаемый с помощью добавок 8,0-15,0 мас. % 1,1,2,2-тетрахлорэтана и 0,5-1,0 мас. % монтмориллонитовой глины.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60