

Изобретение относится к способу уничтожения химического оружия, а именно Ух и иприта, позволяющему получение из них нетоксичных смесей, которые могут быть использованы в народном хозяйстве.

В настоящее время для уничтожения Ух и иприта известны общие способы, пригодные к использованию для переработки других видов отравляющих веществ (ОВ), и специфические, учитывающие их химические свойства и возможности утилизации продуктов дегазации. Общие способы уничтожения Ух и иприта основаны на их химической, термической и биологической деструкции. Химические способы уничтожения Ух и иприта используют реакции щелочного гидролиза, окислительного хлорирования и алкогилиза /1/. Термические способы уничтожения Ух и иприта основаны на их сжигании при высоких температурах на пилотных установках, на выжигании ацетиленовым пламенем, на сжигании при 760°C предварительно замороженных в жидком азоте и размолотых ОВ (криофрактурный способ), на совместном сжигании с тяжелым жидким топливом при 1000-1100°C, на сжигании в расплавах солей щелочных металлов, на каталитической термодеструкции при 500°C, на плазменном способе при температурах 10000-20000°C /1-4/. Биологические способы уничтожения Ух и иприта основаны на их разложении ферментами, вырабатываемыми в частности бактериями *Pseudomas testosteroni* и *Pseudomas putida* /1,5,6/. Специфические методы уничтожения Ух предусматривают получение на его основе удобрений и фунгицидов, а на основе иприта - тиоколов, герметиков, суперсорбентов, полисульфидных полимеров, тиофена и его аналогов /7,8/.

Указанные способы уничтожения Ух и иприта имеют ряд существенных недостатков. Так, химические способы нейтрализации Ух и иприта сопряжены с образованием большого количества сточных вод, газообразных продуктов и твердых отходов, превышаемых массу дегазируемых ОВ в 5-7 раз /1,9/. Все термические способы уничтожения Ух и иприта связаны с использованием высоких температур в пределах 500-1100°C и выше, сложного коррозионностойкого оборудования, работавшего при высоких температурах и давлении, постоянного токсикологического контроля большого количества газообразных продуктов. Плазменный способ уничтожения ОВ пока проводится на лабораторных установках /1-4/. Биологические способы уничтожения Ух и иприта, как и других ОВ, непригодно для уничтожения больших количеств этих веществ и их использование пока может ограничиться только доочисткой сточных вод /1,5,6/.

Прототипом предлагаемого способа может служить термохимический способ уничтожения Ух алкоголизом при температуре 100-140°C последующим сжиганием /1/, а иприта - детоксикацией смесью моноэтаноламина и этиленгликоля с последующим сжиганием реакционной массы /8/.

Оба термохимические способа уничтожения Ух и иприта не предусматривают использование продуктов дегазации, а процесс сжигания связан с большими энергетическими затратами и возможными выбросами в атмосферу токсических продуктов горения реакционной массы /1,8/.

Задачей изобретения является разработка экологически чистого способа получения из Ух и иприта при температурах 20-80°C с применением дегазирующей композиции, содержащей титан четыреххлористый и кремний четыреххлористый, нетоксичных смесей, которые могут быть использованы в народном хозяйстве.

Поставленная задача достигнута тем, что:

- для дегазации Ух и иприта используют дегазирующую композицию, содержащую титан четыреххлористый и кремний четыреххлористый и предложенную для дегазации зарина и зомана /10/;
- Ух и иприт последовательно подвергают взаимодействию с дегазирующей композицией, затем с нуклеофильным реагентом, получая нетоксичные фосфорсератитанкремниевые и сератитанкремниевые смеси;
- выделенные фосфорсератитанкремниевые и сератитанкремниевые смеси используют в качестве глушителя при производстве глазурей и эмалей в керамической промышленности.

В патентных и научных источниках информации отсутствуют сведения об экологически чистом способе получения из Ух и иприта с помощью композиций из титана четыреххлористого и кремния четыреххлористого нетоксичных смесей, которые могут быть использованы в качестве глушителя при получении глазурей и эмалей в керамической промышленности.

Для дегазации Ух и иприта предлагается использовать дегазирующую композицию, содержащую титан четыреххлористый и кремний четыреххлористый в весовом соотношении 1:(1±0,5) /10/. дегазирующая композиция используется без растворителя или может содержать в своем составе апротонный растворитель, например, гексан в количестве до 50% по отношению основных ингредиентов.

Дегазирующая композиция представляет собой раствор обеих компонентов, который образует также раствор с такими апротонными растворителями, как бензол, толуол, дихлорэтан, гексан, гептан. Основные компоненты дегазирующей композиции остаются в жидком состоянии в интервале от -70 до +58 °C. При длительном хранении в герметически закупоренной таре дегазирующая композиция не расслаивается и не теряет своей активности /10/.

Предлагаемый способ получения Ух и иприта нетоксичных смесей включает следующие операции:

1. К Ух или иприту в растворе гексана или без него, без доступа влаги воздуха прибавляют при размешивании за 5-20 мин при 20-58°C дегазирующую композицию из титана четыреххлористого и кремния четыреххлористого. Реакционную массу продолжают перемешивать далее при 20-58°C в течении 0,5-3 часов.

Избыточное количество дегазирующей композиции декантируют, полученный продукт промывают гексаном.

3. К полученному продукту добавляют 1-10% раствор едкого натра в смеси воды и алифатического спирта и размешивают при 20-100°C в течении 1-3 часов.

4. Из полученной смеси отгоняют при нагревании водный спирт и выгружают продукт дегазации.

Выход продуктов дегазации - фосфорсератитанкремниевой и сератитанкремниевой смеси - составляет 95-115% по отношению веса Ух или иприта. Продукты дегазации представляют собой сыпучие порошки, они не дымят на воздухе и не обладают неприятным запахом. В воде смеси практически не растворяются. Фосфорсератитанкремниевые и сератитанкремниевые смеси не растворяются также в ацетоне, диоксане, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, уксусной кислоте, 1-н растворах соляной и серной кислот, в 1 н растворе натрия гидроокиси.

В состав фосфорсератитанкремниевых и сератитанкремниевых смесей входят фосфор, сера, титан, кремний, хлор, углерод, кислород и водород. Рентгеноструктурным анализом установлено, что в составе фосфоританкремниевых и сератитанкремниевых смесей титан находится в виде двуокиси титана в форме анатаза, являющимся химически активным минералом, который эффективно используется в качестве глушителя в керамических глазурях и эмалях/11, 12/.

Фосфорсератитанкремниевый и сератитанкремниевый составы могут полностью заменить в качестве глушителя диоксид циркония и двуокись титана при производстве глазурей и эмалей. В качестве глушителя фосфорсератитанкремниевые и сератитанкремниевые составы добавляют в шихту глазурей и эмалей в количестве 5-20%. Процесс обжига при получении глазурей и эмалей проводят при температуре 860-1070°C в течение 40 мин.

Глазурованные керамические покрытия, полученные с использованием в качестве глушителя фосфорсератитанкремниевых и сератитанкремниевых смесей, имеют белый, желтый, кремовый цвета или цвет слоновой кости и отличаются хорошим разливом, отсутствием цека (трещин) и 80-90%-ым блеском.

Фосфорсератитанкремниевый и сератитанкремниевые смеси по степени воздействия на живые организмы относятся к 4-ому классу опасности, включавшему малотоксичные вещества. Токсичность фосфорсератитанкремниевых и сератитанкремниевых смесей, полученных при дегазации Ух и иприта, составляет соответственно 567 ± 26 мг/кг и 2008 ± 26 мг/кг (ЛД₅₀ per/os. крысы).

Пример 1. Получение из Ух фосфорсератитанкремниевой смеси

К раствору 10 г Ух в 10 мл гексана прибавляют при 20 °C за 5 мин при развешивании 60 г дегазирующей композиции, содержащей 20 г титана четыреххлористого, 20 г кремния четыреххлористого и 20 г гексана. Через 20 мин первоначально образующуюся эмульсию нагревают до температуры 58-60 °C и размешивают при этой температуре 3 часа. Смесь охлаждают до 20 °C и дают отстояться в течение 20 мин и отделяют жидкость, представляющую собой избыточное количество дегазатора. Полученный продукт промывают при размешивании гексаном, прибавляют к нему 25 мл 5%-го раствора едкого натра в 50%-ом водном этаноле и размешивают при 80 °C в течение 3 часов. Воду и спирт удаляют отгонкой сначала при атмосферном давлении, затем при 20-30 мм рт.ст. Выход фосфорсера-титанкремниевой смеси составляет 10,8 г.

Весь процесс проводят в реакторе, снабженном мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным с поглощающей склянкой с раствором едкого натра.

Пример 2. Получение из спирта сератитанкремниевой смеси

К раствору 10 г иприта в 10 мл гексана прибавляют при 20 °C за 15 мин 60 г дегазирующей композиции, содержащей 20 г титана четыреххлористого, 20 г кремния четыреххлористого и 20 г гексана. Через 20 мин первоначально образующуюся эмульсию нагревают до температуры 58-60 °C и размешивают при этой температуре 2 часа. Смесь охлаждают до 20 °C, избыток дегазатора декантируют, сыпучий продукт промывают при размешивании гексаном, прибавляют к нему 40 мл 5%-го раствора едкого натра в 5%-ом водном этаноле и размешивают при 80 °C в течение 3 часов, воду и спирт удаляют отгонкой сначала при атмосферном давлении, затем при 20-30 мм рт.ст. Выход сератитанкремниевой смеси составляет 10,2 г.

Процесс проводят в приборе, описанном в примере 1.

Пример 3. Получение глазурей с использованием серотитанкремниевой смеси после дегазации иприта

Смешивают компоненты шихты, содержащие песок кварцевый (31%), глинозем (5,8%), оксид цинка (1,4%), барий углекислый (4%), кальций борнокислый (23,2%), натрий тетраборнокислый (16,6%), серотитанкремниевую смесь, полученную при дегазации иприта (18%), и фриттуют при 1300 °C в течение 30 мин. Расплав выливают в холодную воду, сушат, измельчают в шаровой мельнице мокрого помола с добавлением 5% глины, просеивают через сито, содержащее 10000 отверстий на 1 см², и получают глазурный шликер, имевший плотность 1,6 г/см³. Керамические плитки глазурили методом полива в широком температурном интервале (920-1070 °C) и обжигали при 980 и 1070 °C в течение 40 мин.

Полученные глазурованные покрытия имеют желтый цвет и характеризуются хорошим разливом и отсутствием цека. Блеск полученных покрытий, более интенсивен (90 %), чем блеск контрольного образца (70 %), полученного из шихты, в состав которой в качестве глушителя входит 18% оксида циркония.

Пример 4. Получение глазурей с использованием фосфорсератитанкремниевой смеси после дегазации Ух

Смешивают компоненты шихты, содержащие песок кварцевый (35%), глинозем (6,5%), оксид цинка (1,5%), барий углекислый (4,5%), кальций борнокислый (26%), натрий тетраборнокислый (18,5%), фосфорсератитанкремниевую смесь, полученную при дегазации Ух (8%), и фриттуют при 1300 °C в течение 30 мин. Расплав выливают в холодную воду, сушат, измельчают в шаровой мельнице мокрого помола с добавлением 5 % глины, просеивают через сито, содержащее 10000 отверстий на 1 см², и получают глазурный шликер, имеющий плотность 1,5 г/см³. Керамические плитки глазурили методом полива и обжигали при 1000 °C в течение 40 минут.

Полученное глазурное покрытие цвета слоновой кости характеризуется хорошим разливом и отсутствием цека. Блеск полученного покрытия, более интенсивен (85 %), чем блеск контрольного образца (60 %), полученного из шихты, в состав которой в качестве глушителя входит 8% оксида циркония.

Пример 5. Получение покровной эмали для стали с использованием серотитанкремниевой смеси после дегазации иприта

Смешивают компоненты шихты, содержащие песок кварцевый (33%), креолит (8%), натрий тетраборнокислый (32,5%), калийную селитру (4,4%), глинозем (0,5%), тринатрий фосфат (7%), окись магния (1,3%) окись кобальта (0,002%), серотитанкремниевую смесь, полученную после дегазации иприта (13,3%), и фриттуют при 1300 °C в течение 30 мин. Расплав выливают в воду, сушат, измельчают в шаровой мельнице мокрого помола, просеивают через сито, содержащее 10000 отверстий на 1 см², и получают шликер эмали, имевший плотность 1,7 г/см³. Предварительно загрунтованные стальные полосы покрывают методом пульверизации покровной эмалью и обжигают при 860 °C в течение 40 минут.

Полученное эмалированное покрытие имеет кремовый цвет, 85% блеск и характеризуется хорошим

разливом и отсутствием цека. Блеск, полученного покрытия, более интенсивен (85%), чем блеск контрольного образца (55%), полученного из эмали, в состав которой в качестве глушителя входит оксид титана в количестве 13,3 %.

Пример 6. Получение покровной эмали для стали с использованием фосфорсератитанкремниевой смеси после дегазации Ух

Приготовление шихты и получение эмали проводят аналогично методу, приведенному в примере 5. Эмалированное покрытие имеет белый цвет, 85% блеск и характеризуется хорошим разливом и отсутствием цека.