

Данное изобретение относится к усовершенствованному способу и устройству для уничтожения химических боевых веществ; более конкретно, к химическому способу с использованием азотистого основания, возможно используемого в комбинации с активным металлом, который обеспечивает сильное восстановление металла, характеризующееся сольватированными электронами и приводит к практически полному разрушению таких веществ.

#### Уровень техники

Химические боевые вещества определяются как вещества, включающие отравляющие газы, боевые зажигательные средства и биологические микроорганизмы, используемые для того, чтобы вывести из строя людей, а также пестициды, гербициды и подобные вещества, которые могут быть использованы для вмешательства в процесс роста растений, насекомых и других видов, не являющихся млекопитающими; см. определение "химические боевые вещества", которое содержится в "Concise Encyclopedia of Science and Technology," Second Ed., Me Graw-Hill Book Co., New York, NY (USA), 1989.

Используемый в данном описании термин "химическое боевое вещество", представленный аббревиатурой "ХБВ", включает только такие агенты, которые эффективны в сравнительно малых дозах при выведении из строя или уничтожении млекопитающих. Таким образом, этот термин не относится к веществам, являющимся агрохимическими агентами, используемыми в первую очередь для борьбы с растениями Нехарода, Arachnida и некоторыми другими грибами. Кроме того для целей данного изобретения термин "химическое боевое вещество" также не относится к тем репродуцирующимся микроорганизмам, обычно известным как боевые биологические агенты, включая вирусы, такие как equine encephalomyelitis; бактерии, такие как бактерии, вызывающие чуму, сибирскую язву, туляремию; и грибки, такие как coccidioidomycosis; а также токсичные продукты, выделяемые такими микроорганизмами, например, токсин ботулизма, выделяемый обычными бактериями Clostridium botulinum.

Термин "химическое боевое вещество", используемый в данном описании, также не относится к таким природным ядам, как каписин (экстракт кайенского перца), рицин (токсичное вещество, обнаруженное в клещевине обыкновенной), сакситоксин (токсичное вещество, выделяемое некоторыми моллюсками), цианиды, стрихнин (алкалоид растительного происхождения) и т.п. Кроме того, термин "химическое боевое вещество" не охватывает такие зажигательные вещества, как напалм или взрывчатые вещества, такие как порох, ТНТ, ядерные устройства и т.д.

С другой стороны, на полях сражений во время Первой мировой войны появился целый ряд "ядовитых газов". Эти вещества являются газами при комнатной температуре и включают хлористый циан, цианистоводородную кислоту, фосген и хлор. Эти отравляющие газы относятся к "химическим боевым веществам", о которых идет речь в данной заявке. Этот термин охватывает также такие, в основном жидкие, вещества, как нарывные боевые вещества, которые впервые были применены во время Первой мировой войны, и более изощренные боевые вещества, такие как вещества, действующие на нервную систему, которые появились сравнительно недавно.

В данной заявке термин "химическое боевое вещество" охватывает практически чистые химические соединения; но он подразумевает и смесь вышеупомянутых агентов в любых отношениях, а также вещества в неочищенном виде, в которых другие компоненты являются не просто другими ХБВ. Определение "химические боевые вещества", используемое в данном контексте, также охватывает частично или полностью разложившиеся ХБВ, например, гелеобразные полимеризованные или частично или полностью разрушившиеся ХБВ, обычно находящиеся на складах длительное время.

В январе 1993г. представители более чем 130 стран подписали окончательный вариант Конвенции о химическом оружии, которая запрещает производство, использование, продажу и накопление всех видов химического оружия и средств его доставки и предусматривает уничтожение существующих запасов к 2005 году. Около шестидесяти государств, подписавших Конвенцию ее ратифицировали. В 1993 г. считалось, что около 20 стран обладают химическими арсеналами или имеют средства для изготовления химического оружия.

Подсчитано, что для претворения в жизнь Конвенции 1993г. должны быть уничтожены 25000 тонн ХБВ в США и 50000 тонн ХБВ в государствах бывшего Советского Союза, которые хранятся в больших емкостях, металлических бочках, канистрах, минах, артиллерийских снарядах, патронах и ракетах. Расходы на выполнение этой задачи, как подсчитано, составляют 8 миллиардов долларов США и 10 миллиардов долларов США только для США и бывших стран Советского Союза, соответственно.

В течение ряда лет исследователи считали предпочтительным способом уничтожения ХБВ сжигание вследствие сравнительно низкой стоимости и довольно простой технологии этого процесса.

Однако становится очевидным, что сжигание химического оружия создает риск как в настоящее время, так и в будущем, что является неприемлемым для человечества. Общественному здоровью и целостности экосистемы угрожает выделение продуктов в процессе сжигания, которые нельзя охарактеризовать и которые являются продуктами неполного сгорания, выделяющимися в атмосферу.

Военные в США были вынуждены остановить работу первой установки для уничтожения ХБВ в Tooele, Utah, расположенном в малонаселенном районе менее, чем через 72 часа после начала ее работы, вследствие обнаружения в пространстве вне камеры, где происходило уничтожение ракет с зарин, зарина, действующего на нервную систему. Неясно, возобновит ли работу эта установка и, если возобновит, то когда.

Вначале общественное сопротивление вынудило правительство США разрабатывать способы, альтернативные сжиганию, включая химическую обработку ХБВ, способную приводить к получению продуктов, инертных к окружающей среде. Однако, этот подход в США был отклонен после публикации в 1984г. Национальным научным советом отчета, в котором утверждалось, что по сравнению со сжиганием

способы химической нейтрализации "являются медленными, сложными, приводят к получению огромных количеств отходов, которые могут содержать химическое боевое вещество, и требуют более высоких капитальных и текущих затрат."

Альтернативы способу сжигания указаны, например, в оглавлении тезисов конференции "Proceedings, Workshop on Advances in Alternative Demilitarization Technologies", состоявшейся в Рестоне, штат Вирджиния, США 25-27 сентября 1995г. Представленные доклады относятся к способам окисления расплавленных солей, окисления суперкритической воды, электрохимическому окислению, нейтрализации, гидролиза, биоразложения, парового крекинга и т.д.

Способы химической обработки, предлагавшиеся в прошлом, для уничтожения химических боевых веществ, не удовлетворяли полностью. Например, способы обработки не были универсальными. Следует признать, что большинство химических реагентов являются специфическими для определенного вида, то есть химический реагент обычно реагирует с веществом, имеющим определенную специфическую функциональную группу. Кислота реагирует с основанием, гораздо реже с другой кислотой. Окислитель взаимодействует со способным к окислению веществом, например, восстановителем. Вследствие такого механизма уничтожение ХБВ требует прежде всего необходимости установления природы ХБВ или смеси ХБВ, которые нужно уничтожить, для того чтобы выбрать нужный реагент или комбинацию реагентов для реакции с этим конкретным веществом.

Технологически химическая переработка, как это предусмотрено известными методами, часто требовала использования операторов для перемещения ХБВ. Такие операции могут включать, например, удаление ХБВ из боевой головки или корпуса ракеты, канистры или других контейнеров, при этом персонал подвергается серьезной опасности контакта ХБВ. Загрузка удаленного из контейнера ХБВ в отдельный реакционный сосуд приводит к другой возможности подвергнуться воздействию ХБВ.

Наконец, полагали, что химические способы, предлагавшиеся ранее для уничтожения химических боевых веществ, требуют неприемлемых капитальных затрат на оборудование, установку и охрану персонала, а также длительного времени и больших трудозатрат. Кроме того, предусматривались дополнительные расходы на использование продуктов после завершения химического способа уничтожения ХБВ. В свете всего этого можно понять, почему по сравнению с такой химической обработкой, сжигание ХБВ с образованием воды, углекислого газа и неорганических солей (в идеале) действительно кажется привлекательным. Однако, способ сжигания не является панацеей.

Сущность изобретения

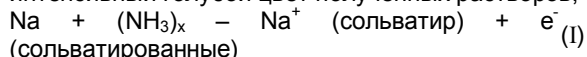
Соответственно, была и продолжает оставаться необходимость в создании более безопасного и применимого в широком масштабе химического способа и устройства для уничтожения ХБВ. Цели, которые должны быть достигнуты при осуществлении давно требуемого способа, включают способность к разрушению широкого круга агентов с различными функциональными группами безопасным, простым и экономичным методом с минимальным воздействием на окружающую среду, возможность применения различных температур, а также возможность воздействия на ХБВ независимо от их местоположения и физического состояния.

Цель данного изобретения состоит в создании химического способа и системы реакторов для уничтожения ХБВ, который позволяет достичь вышесказанные цели. Соответственно, способ, в его предпочтительном варианте, заключается в том, что ХБВ подвергают "восстановлению при растворении металла". Более конкретно, предпочтительный метод включает стадии получения реакционной смеси, приготавливаемой из исходных веществ, которые включают азотсодержащее основание, по меньшей мере, одно ХБВ, и активный металл в количестве, достаточном для уничтожения боевого вещества, и затем взаимодействия полученной смеси.

Химия восстановления при растворении металлов не является новой; она основана на хорошо известной реакции "восстановления Бэрча", которая впервые была описана в технической литературе в 1944г. Восстановление Бэрча представляет собой способ восстановления ароматических колец при помощи щелочных металлов в жидком аммиаке с образованием, в основном, дигидропроизводных; см., например, "The Merck Index, 12-th Ed., Merck and Co., Inc., Whitehouse Station, NY, USA, 1996, p. ONR-10.

Такие реакции восстановления при растворении металлов служили предметом многих исследований и различных публикаций. Можно назвать следующие обзоры: G.W.Watt, Chem. Rev., 46, 317-379 (1950) и M.Smith "Dissolving Metal Reductions" в "Redaction: Techniques and Applications in Organic Synthesis", ed. R.L. Augustine, Marcel Decker, Inc., New York, NY, 1968, pages 95-170. Химия восстановления при растворении металлов используется для соединений, содержащих самые различные функциональные группы. Например, несколько лет назад появилось сообщение о взаимодействии пестицидов с натрием и жидким аммиаком (V.D. Kennedy and Coworers, J. Envirow. Quality, 1, 63-65 (1972)).

Полагают, что растворение активного металла, такого как натрий, в азотсодержащем основании, например, жидком аммиаке, приводит к получению "сольватированных электронов", которые отвечают за интенсивный голубой цвет полученных растворов; то есть



Согласно данному изобретению предпочтительный способ уничтожения химического боевого вещества включает, в широком смысле, обработку ХБВ сольватированными электронами. Способ применяется для уничтожения не только ХБВ, которые все еще находятся в том состоянии, в котором они были получены, но неожиданно, ХБВ, которые уже испортились при хранении в течение ряда лет, во многих случаях еще с Первой мировой войны, они теперь находятся в гелеобразном, полимеризованном или другом состоянии, отличном от представленных. Дополнительные проблемы, вызванные ухудшением

ХБВ, известны, о них сообщалось; см., например, J.F. Bunnett, Pure and Appl. Chem., 67, 841-858 (1995).

Кроме того, было установлено, что способ по данному изобретению совершенно неожиданно пригоден для уничтожения ХБВ, находящихся не только в навалку, но и все еще содержащихся в снаряжении, в котором они обнаружены, несмотря на загрязнения и побочные реакции, ставшие возможными из-за этих загрязнений. Реакционная смесь может быть также получена *in situ*, то есть в самих артиллерийских снарядах, патронах, метательных снарядах или снаряжении, в которых они обнаружены.

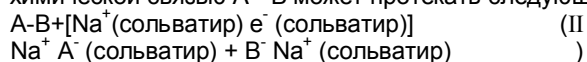
Многие, если не большинство, химические реакции, например, реакции между кислотами и основаниями, гидролиз сложных эфиров и амидов водой, енолизации и т.д., являются равновесными, следствием чего является то, что прямые реакции протекают не до завершения. Если такая реакция используется для обработки ХБВ, существует большая вероятность, что ХБВ не будут полностью уничтожены при осуществлении способа. Неожиданно, обработка ХБВ по предпочтительному способу согласно данному изобретению постоянно приводит к получению продуктов, в которых остаточное содержание ХБВ ниже предела его обнаружения с использованием обычных методик для ХБВ. Такие методики включают газовую хроматографию/масс-спектроскопию ("гх/мс"), а также анализ мокрым путем.

То есть это хорошо известная методика дериватизации 1,2-этилендитиола, используемая для нарывного вещества Льюизита, ручной метод DB-3, HD и методика ингибирования холинэстеразы, используемая для веществ, действующих на нервную систему, GA, GB, GD и VX; см., например, M.Waters, "Laboratory

Methods for Evaluating Protective Clothing Systems Against Chemical Agents", CRDC-SP-84010, U.S. Army Armament, Munitions and Chemical Command, Aberdeen Proving Ground, Maryland 21010 USA, June 1984.

С использованием способа по данному изобретению уничтожается, по меньшей мере, около 90% вес. ХБВ, часто более примерно 95% и в благоприятных случаях более 97%. При оптимальных условиях способ согласно данному изобретению приводит к уничтожению, по меньшей мере, примерно 99% химического боевого вещества, например, по меньшей мере, примерно, 99,998%.

Этот благоприятный результат, по меньшей мере, в случае предпочтительного варианта способа, не основываясь только на этом объяснении, можно объяснить тем фактом, что химическая реакция не является обычной равновесной химической реакцией. Реакция сольватированных электронов с химической связью А - В может протекать следующим образом:



реакция может протекать практически до завершения, так как приток энергии требующийся для достижения состояния перехода из стабилизированных растворителем продуктов очень высок вследствие отталкивания анионов  $\text{A}^-$  и  $\text{B}^-$ .

Способ по изобретению обеспечивает уничтожение очень токсичных ХБВ, обычно приводя к получению веществ с практически меньшей токсичностью или практически нетоксичных по отношению к млекопитающим. В контексте данного изобретения термины "уничтожающий", "уничтожение" и т.п., используемые в отношении химических боевых веществ, означают превращение химического боевого вещества в другое химическое вещество. То есть, по меньшей мере, одна химическая связь должна быть разрушена для "уничтожения ХБВ".

В отличие от других специфических реагентов, предложенных для химических боевых веществ, сольватированные электроны способны действовать как сильные восстановители в отношении широкого ряда ХБВ, превращая их в соли и, например, ковалентно связанные органические соединения, которые гораздо менее токсичны, чем ХБВ. Полученные продукты способны к дальнейшей обработке, если это желательно.

Предпочтительный вариант способа по данному изобретению можно продемонстрировать на примере ХБВ, обычно известного как "Зарин" или "GB", или 1-метилэтиловый эфир метилфосфонофтористой кислоты или изопропилметилфосфонфторидат, чрезвычайно активного ингибитора холинэстеразы с летальной дозой для человека всего лишь 0,01 мг/кг веса человека, и ХБВ, обычно известного как "Зоман" или "GD", или 1,2,2-триметилпропиловый эфир метилфосфонофтористой кислоты или пинакоилметилфосфонфторидат, также с летальной дозой всего лишь 0,01 мг/кг веса человека.

По отдельности или в смеси они могут быть эффективно уничтожены сольватированными электронами, полученными в процессе растворения металлов в азотсодержащем основании, таком как безводный жидкий аммиак. Полученный продукт не содержит ХБВ, в количестве, которое обнаруживается обычными аналитическими методами.

Уничтожение ХБВ согласно данному изобретению не обязательно требует активного металла. Согласно второму варианту данного изобретения активный металл не используется, а способ включает стадии получения реакционной смеси из исходных материалов, которые состоят из азотсодержащего основания и, по меньшей мере, одного ХБВ, и последующего взаимодействия смеси. Нервно-паралитический газ, известный как "Табун" или "GA", или этиловый эфир диметилфосфоридаминоциановой кислоты, или этил-N,N-диметилфосфоридаминоцианид, сильный ингибитор холинэстеразы, который токсичен не только при вдыхании, но и при адсорбции через кожу и глаза с летальной дозой для человека не более 0,01 мг/кг веса человека, эффективно уничтожается при контактировании ХБВ с одним азотсодержащим основанием, таким как, например, безводный жидкий аммиак, как описано подробно далее.

Возможно осуществлять окисление продукта, полученного согласно второму варианту изобретения, а также продукта, полученного по предпочтительному варианту, описанному выше; например, перекисью водорода, озоном, перманганатом металла, дихроматом или другим окисляющим агентом, хорошо

известным специалисту, получая безвредные для окружающей Среды продукты, такие как воду и углекислый газ.

Обычно легче получать сольватированные электроны, требующиеся для осуществления предпочтительного способа по изобретению химическими средствами, например, по реакции между азотсодержащим основанием и активным металлом.

Однако, деструкция ХБВ способом по изобретению может осуществляться независимо от источника сольватированных электронов. Например, известно, что сольватированные электроны можно получить в азотсодержащем основании, как и в других сольватирующих жидкостях электрохимическими методами. Полученная среда, содержащая сольватированные электроны, также может быть использована в способе согласно данному изобретению при контактировании ХБВ с этой средой.

Хотя процесс согласно данному изобретению, вероятно легче всего осуществлять с запасами ХБВ, изобретение также охватывает демилитаризацию вооружения в виде средств для доставки, содержащих химические боевые вещества. Важной модификацией способа является способ, осуществляемый таким образом, чтобы свести к минимуму обращение с химическими боевыми веществами и возможность воздействия на рабочий персонал летальных доз ХБВ.

Преимущественно осуществлять способ по данному изобретению без удаления химических боевых веществ из их контейнеров или анализа с целью определения содержащихся в них специфических агентов. Вместо этого данное изобретение предусматривает проведение реакций, используемых в способе, где это целесообразно, непосредственно в снаряжении, снаряде, канистре, ракете, бочке или упаковке, содержащих ХБВ, тем самым сводится к минимуму воздействие их на рабочих. То есть реакционная смесь, включающая азотсодержащее основание, активный металл, если это необходимо, и ХБВ, может быть получена *in situ* в контейнере, возможно, где ХБВ было обнаружено, и в том состоянии, в каком оно было обнаружено.

Были созданы и теперь доступны способы, при осуществлении которых можно проникнуть в боеголовки и другие контейнеры. В контейнерах или оболочках снаряда проделывают отверстия, через которые можно впрыснуть азотсодержащее основание и если необходимо, активный металл. Или же можно получить реагент, содержащий сольватированные электроны вне контейнера и ввести его через отверстие в контейнер. Кроме того, процесс является таким дешевым и простым, что возможна обработка ХБВ в их контейнерах, где они обнаружены, из генератора сольватированных электронов, смонтированного на передвижном транспортном средстве. Реагент, содержащий сольватированные электроны, можно также впрыскивать для промывания и очистки контейнеров, в которых ранее хранились химические боевые вещества.

Способ по изобретению включает также детоксикацию и очистку аппаратов, оборудования, инструментов, одежды, почвы и других матриц и субстратов, загрязненных ХБВ.

Хотя способ по изобретению можно осуществлять в контейнерах, где обнаружены ХБВ, во многих случаях, особенно, если ХБВ доступны при хранении в навалку, может быть удобным осуществлять предпочтительный способ по изобретению в устройстве согласно данному изобретению. В широком смысле устройство по изобретению представляет собой систему реакторов, которая применяется для проведения химической реакции между большой группой органических соединений, предпочтительно, жидких или сжиженных соединений, и реагентом, необязательно включающим сольватированные электроны.

Система реакторов включает реакционный сосуд для органического соединения в смеси с азотсодержащим основанием, возможно содержащим сольватированные электроны, конденсатор для обработки газа, выделившегося из реакционного сосуда, декантор для приема продуктов реакции из реакционного сосуда и разделения продуктов реакции на жидкую фракцию и твердую фракцию, и растворитель для приема твердой фракции и обработки ее водой с получением жидкой смеси для дальнейшего использования.

Способ и устройство по изобретению будут понятны со ссылкой на чертеж, который приложен к данному описанию, и нижеследующие примеры.

Краткое описание рисунка

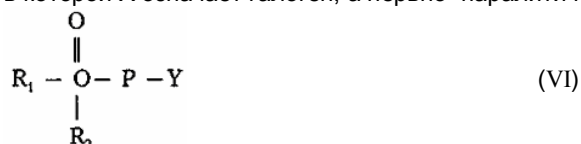
На Фиг. показана схема, иллюстрирующая один вариант системы реакторов согласно данному изобретению.

Предпочтительные формы осуществления изобретения

Хотя способ по изобретению применим для уничтожения широкого круга ХБВ, способ особенно эффективен, когда ХБВ выбрано из группы, состоящей из нарывных, нервно-паралитических веществ и их смесей, причем молекула указанных нарывных веществ содержит, по меньшей мере, одну группу формулы:



в которой X означает галоген; а нервно- паралитические вещества представлены формулой:

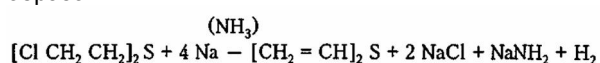


где R<sub>1</sub> означает алкил, R<sub>2</sub> выбран из алкила и аминогруппы и Y означает удаляемую группу.

В случае нарывных веществ, для которых может быть применен способ по данному изобретению, предпочтительно, чтобы X в формуле (III) был выбран из фтора, хлора и брома. В нарывных веществах, наиболее широко распространенных по всему миру, X означает хлор и поэтому особенно предпочтительно, чтобы X в формуле (III) означал хлор. Двумя, наиболее широко распространенными и поэтому важными нарывными веществами, для которых можно применять данный способ являются горчиный газ, называемый также "HD", или тио-бис-(2-хлорэтан) или ди-(2-хлорэтил) сульфид и "Льюизит", или дихлор-(2-хлорвинил)арсин.

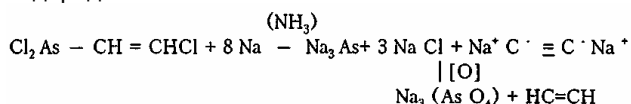
Оба эти химические боевые вещества использовались во время Первой мировой войны и военные запасы, изготовленные в то время, около 75 лет назад, и содержащие эти ХБВ, все еще находят в земле, на старых складах и т.д. По меньшей мере, в некоторых военных запасах, содержащих горчиный газ HD, часть, большинство или весь HD превратился в гель или хрупкий полимеризованный материал неизвестной структуры и состава. Совершенно неожиданно было установлено, что способ уничтожения ХБВ согласно данному изобретению является эффективным при уничтожении не только HD, но также гелеобразных и хрупких продуктов распада HD, называемых "остатком HD".

Не ограничиваясь нижеприведенными рассуждениями, полагают, что уничтожение HD сольватированными электронами, полученными растворением активного металла, представленного натрием, в азотсодержащем основании, представленном Жидким аммиаком, протекает следующим образом:



В то время как неустановленное количество смолистого остатка является одним из компонентов продукта, элементный анализ с определением C и S соответствует дивинилсульфиду.

Не ограничиваясь этими рассуждениями, полагают, что уничтожение Льюизита сольватированными электронами, полученными растворением активного металла, представленного натрием, в азотсодержащем основании, представленном жидким аммиаком, протекает следующим образом, причем восстановление при растворении металла возможно сопровождается окислением, например, перекисью водорода:



Арсенат натрия можно осадить, например, кальциевой солью и выделить в виде арсената кальция. Ацетилен можно собрать в холодной ловушке. Способ также эффективен при уничтожении подобного ХБВ, называемого "Адамситом", или фенареазинхлоридом.

В случае нервно-паралитических агентов формулы (IY), к которым также можно применить способ по изобретению, Y означает удаляемую группу; то есть Y является группой, которая энергетически стабильно в виде аниона, наиболее предпочтительными удаленными группами являются такие, которые наиболее легко вытесняются из углерода в нуклеофильных замещениях и, как анионы, имеют наибольшую стабильность. Хотя хорошо известно множество таких удаляемых групп, предпочтительно, чтобы удаляемая группа Y была выбрана из галогена, нитрильной группы (-CN) и сульфидной группы (-S-), так как эти группы Y содержащиеся в нервно-паралитических веществах, широко распространенных по всему миру. Среди галогенов, наиболее предпочтительно, чтобы Y обозначал фтор, хлор или бром, причем в большинстве доступных нервно-паралитических агентов особенно эффективным является фтор.

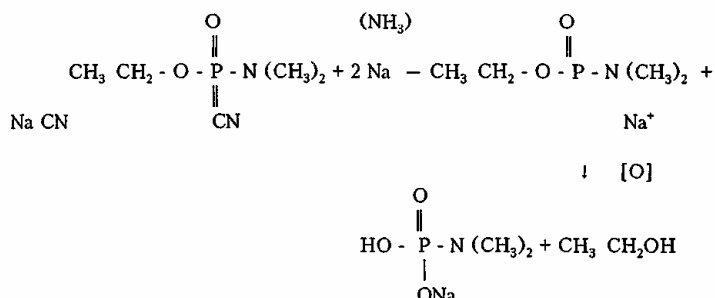
R<sub>1</sub> в формуле (IY) означает алкил, предпочтительно, низший алкил, то есть C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, линейный разветвленный или циклический, например, метил, этил, пропил, изопропил, изобутил, третбутил, циклогексил или триметилпропил. В большинстве широко распространенных агентов R<sub>1</sub> означает метил, этил или 1,2,2-триметилпропил или по этой причине эти алкильные группы предпочтительны.

R<sub>2</sub> в формуле (IY) может означать алкил или аминогруппу. В случае, когда R<sub>2</sub> означает алкил, предпочтительно, чтобы алкил принимал значения, указанные для R<sub>1</sub>, причем в наиболее широко распространенных нервно-паралитических агентах R<sub>2</sub>, означает метил, поэтому, предпочтительно, чтобы R<sup>2</sup> обозначал метил. В случае, когда R<sup>2</sup> обозначает аминогруппу, R<sup>2</sup> может означать первичную, вторичную или третичную алкиламино- или диалкиламино- или триалкиламиногруппу, причем алкил принимает значения, указанные выше для R<sup>2</sup>, диалкиламиногруппа является предпочтительной, а диметиламиногруппа является особенно предпочтительной, вследствие того, что R<sup>2</sup> в наиболее широко распространенных нервно-паралитических агентах, когда Rx обозначает аминогруппу означает диметиламиногруппу.

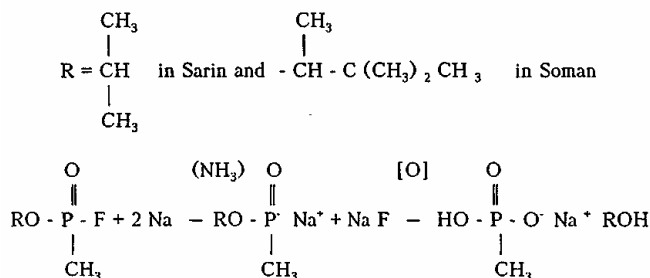
Конкретными нервно-паралитическими агентами, широко распространенными по всему миру и поэтому наиболее важными веществами, для которых применим способ согласно изобретению, являются "Табун", или "GA", или метилфосфорамидоциановая кислота, или этил-N,N-диметилфосфорамидоцианат; "Зарин", или "GB", или 1-метилэтиловый эфир метилфосфонофтористой кислоты, или изопропилметилфосфонофторид; "Зоман", или "GD", или 1,2,2-триметилпропиловый эфир метилфосфонофтористой кислоты, или пиноколилметилфосфонофторид; и "VX", или S - [2-[бис-(1-метилэтил)амино]этил]этиловый эфир метилфосфонотиокислоты, или этил-3-2-диизопропиламиноэтилметилфосфотиоат.

Не ограничиваясь нижеприведенными ограничениями, полагают, что уничтожение "Табуна"

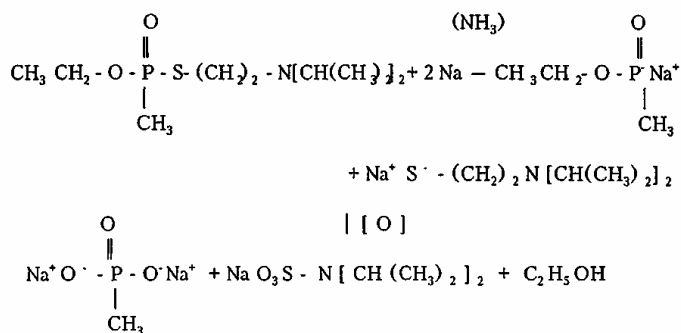
сольватированными электронами, полученными при растворении активного металла, представленного натрием, в азотсодержащем основании, представленном жидким аммиаком, протекает следующим образом, причем восстановление при растворении металла возможно сопровождается окислением, например, перекисью водорода:



Не ограничиваясь этими рассуждениями, полагают, что уничтожение "Зарина" и "Зомана" сольватированными электронами, полученными при растворении активного металла, представленного натрием, в азотсодержащем основании, представленном жидким аммиаком, протекает следующим образом, причем восстановление при растворении металла возможно сопровождается окислением, например, перекисью водорода:



Не ограничиваясь этими рассуждениями, полагают, что уничтожение "VX" сольватированными электронами, полученными при растворении активного металла, представленного натрием, в азотсодержащем основании, представленном жидким аммиаком, протекает следующим образом, причем восстановление при растворении металла возможно сопровождается окислением, например, перекисью водорода:



Что касается активного металла, используемого согласно предпочтительному варианту способа согласно данному изобретению, в то время, как в литературе сообщается об использовании ряда других металлов, таких как Mg, Al, Fe, Sn, Zn их сплавы, при растворении с расплавлением металлов, в способе согласно данному изобретению предпочтительно, чтобы активный металл был выбран из одного или сочетания металлов, находящихся в группах IA или IIA Периодической таблицы элементов; то есть щелочных и щелочземельных металлов.

В основном вследствие доступности и снижения стоимости наиболее предпочтительно, чтобы активный металл был выбран из Li, Na, K, Ca и их смесей.

В большинстве случаев оказывается удовлетворительным использование натрия, который широко доступен и является недорогим.

Азотсодержащее основание, которое используется при осуществлении данного способа, может быть выбрано из аммиака, аминов и т.п. и их смесей. Безводный жидкий аммиак является легко доступным, так как он широко используется как удобрение в агротехнических препаратах. Соответственно, он также является сравнительно недорогим и поэтому является предпочтительным азотсодержащим основанием. Однако, аммиак кипит при, примерно, -33°C, что требует охлаждения растворов жидкого аммиака, сжатия под давлением или сочетании этих стадий. В тех случаях, когда это неудобно, в качестве азотсодержащего основания можно использовать ряд легко доступных аминов.

Примеры классов пригодных аминов включают первичные амины, вторичные амины, третичные

амины и их смеси. Конкретные примеры таких аминов включают алкиламины, типа метиламина, этиламина, n-пропиламина, изопропиламина, 2-метилпропиламина и трет.бутиламина, которые являются первичными аминами; а также диметиламин и метилэтиламин, которые являются вторичными аминами; и третичные амины, такие как триметиламин. Можно также использовать ди- и триалкиламины, а также насыщенные циклические амины, такие как пиперидин. Предпочтительны амины, которые являются жидкостями при желательной температуре реакции и среди этих аминов метиламин (т.кип.-6,3°C), этиламин (т.кип.-16,6°C), пропиламин (т.кип. 49°C), изопропиламин (т.кип.-33°C), бутиламин (т.кип. 77,8°C) и этилендиамин (т.кип. 116,5°C) особенно пригодны.

В некоторых случаях выгодно комбинировать азотсодержащее основание с другим сольватирующим веществом, таким как простой эфир, например, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, диоксан, или 1,2-диметоксиэтан или углеводород, например, пентан, декан и т.д. При выборе азотсодержащего основания и любых соразтворителей, используемых с ним, следует иметь в виду, что сольватированные электроны чрезвычайно реакционноспособны, поэтому предпочтительно, чтобы ни азотсодержащее основание, ни любой соразтворитель, используемый с ним, не содержал группы, которые конкурируют с ХБВ и реагируют с сольватированными электронами. Такие группы включают, например, ароматические углеводородные группы, которые могут подвергаться реакции восстановления Бэрча, и кислотные, гидроксильные, пероксидные, сульфидные группы, галогены и этиленовую ненасыщенность, и в общем следует избегать наличия этих групп, чтобы предотвратить нежелательные побочные реакции. Следует также избегать присутствия воды, хотя воду можно эффективно использовать при обработке продукта. Сообщается, что в некоторых случаях может быть благоприятным присутствие гидроксилсодержащего спирта.

Несмотря на эти предостережения неожиданно было установлено, что даже если восстановительные реакции металлов осуществляются в полевых условиях в присутствии влаги, воздуха и ряда загрязняющих веществ, которые, как ожидается, могут участвовать в реакции, уничтожение ХБВ согласно изобретению тем не менее протекает успешно.

Хотя иногда можно использовать успешно и другие условия, способ по изобретению предпочтительно проводить при температуре в интервале от примерно - 35°C до примерно 50°C и, хотя реакция может протекать при повышенном давлении, предпочтительно, чтобы способ осуществляли при давлении в интервале от, примерно, атмосферного до, примерно, 21кг/см<sup>2</sup>. Более предпочтительно, осуществлять реакции при, примерно, комнатной температуре, например, около 20°C под давлением около 9,1кг/см<sup>2</sup>.

При осуществлении способа по изобретению отношение азотсодержащее основание/ХБВ в реакционной смеси составляет, предпочтительно, от, примерно, 10000/1 (вес/вес), более предпочтительно, от, примерно, 10/1 до 1000/1 и, наиболее предпочтительно, от, примерно, 100/1 до, примерно, 1000/1.

Количество активного металла, если он используется в реакционной смеси, находится, предпочтительно, в интервале от, примерно, 0,1вес.% до, примерно, 12вес.%, более предпочтительно от, примерно, 2% до, примерно, 10% и наиболее предпочтительно, от, примерно, 3,5% до, примерно, 4,5%.

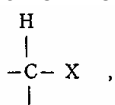
Что касается весового отношения металла к ХБВ, то в реакционной смеси оно, предпочтительно, составляет 0,1-2,0, более предпочтительно, примерно, 0,15-1,5 и наиболее предпочтительно, примерно, 0,2-1,0. В любом случае, когда используют активный металл, реакционная смесь должна содержать, по меньшей мере, 2 моля активного металла на моль ХБВ.

Течение реакции с участием сольватированных электронов можно легко проследить путем мониторинга голубого цвета реакционной смеси, который характерен для растворов азотсодержащего основания и активного металла. Когда голубой цвет исчезает это является сигналом того, что ХБВ прореагировало со всеми сольватированными электронами и для того, чтобы, по меньшей мере, два моля активного металла прореагировали с одним молем ХБВ можно добавить более активный металл или раствор, содержащий сольватированные электроны. Во многих случаях предпочтительно, чтобы добавление активного металла или дополнительного количества сольватированных электронов продолжалось до тех пор, пока ХБВ не прореагирует полностью с сольватированными электронами, об этом сигнализирует момент, когда голубой цвет смеси не изменяется. Скорость реакции между ХБВ и сольватированными электронами высока, причем в большинстве случаев реакция практически завершается в течение промежутка времени от нескольких минут до нескольких часов.

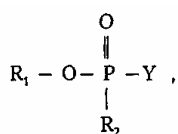
Согласно особенно предпочтительному варианту способа по изобретению способ заключается в том, что в начале получают реакционную смесь из исходных веществ, которые включают:

(1) азотсодержащее основание, выбранное из группы, состоящей из аммиака, аминов и их смесей; причем амины, выбраны из группы, состоящей из метиламина, этиламина, пропиламина, изопропиламина, бутиламина и этилендиамина;

(2) по меньшей мере, одно химическое боевое вещество, выбранное из группы, состоящей из нервных, нервно-паралитических веществ и их смесей, причем молекула нервного вещества содержит, по меньшей мере одну группу формулы:



где X - галоген, а нервно-паралитические вещества представлены формулой:



где R<sub>1</sub> - алкил, R<sub>2</sub> выбрана из алкила и аминогруппы, и Y - удаляемая группа; (3) по меньшей мере, один активный металл, выбранный из групп IA и IIA Периодической таблицы и их смеси; и последующее взаимодействие смеси для уничтожения, по меньшей мере, примерно, 90%, предпочтительно, по меньшей мере, 95% и наиболее предпочтительно, примерно, 99вес.% химического боевого вещества.

Реакцию уничтожения ХБВ можно осуществлять в контейнере, особенно в тех случаях, когда есть достаточное свободное место для реагентов, требующихся для проведения процесса. Кроме того, контейнер, содержащий химическое боевое вещество, должен быть в подходящем состоянии для проведения реакции.

Контейнер с химическими боевыми веществами, который находился в земле какое-то время и подвергся коррозии может быть уже в непригодном состоянии в отличие от контейнера, где реакция протекает *in situ*. Однако трудности в таких случаях возникают не из-за того, что могло произойти разложение ХБВ, из-за того, что контейнер мог уже не сохранить свою целостность, чтобы содержать реакционную смесь.

Изобретение может быть также осуществлено в реакторе или системе реакторов, пригодных для размещения первоначальных контейнеров, которые могут не иметь достаточного пространства для введения требуемого количества азотсодержащего основания или полученного вне реактора раствора сольватированных электронов, или которые находятся в таком плохом состоянии, что неспособны к проведению в них реакции. В этих случаях уничтожение ХБВ может проводиться при открытии контейнеров или отделении их и помещении открытых или отделенных частей контейнера вместе с химическим боевым веществом в систему реакторов большего размера или в реакционный сосуд большего размера с целью осуществления уничтожения ХБВ. С использованием этой процедуры могут быть одновременно обработаны химические боевые вещества и контейнеры.

Независимо от того, где осуществляется уничтожение ХБВ - в контейнере, в полевых условиях, в системе реакторов или в реакционном сосуде, куда навалом загружается ХБВ, если применяется предпочтительный вариант способа с использованием технологии сольватированных электронов, обычно требуется вводить, по меньшей мере, два моля сольватированных электронов на каждый моль ХБВ, подлежащего уничтожению. Это обусловлено тем, что как полагают, для разрыва химической связи требуется два моля сольватированных электронов, см. уравнение (II) выше. С другой стороны, может быть выгодным использовать избыток сольватированных электронов, то есть достаточное количество сольватированных электронов для разрыва, например, возможно примерно двух -четырех связей в ХБВ. Продукты, полученные при протекании более интенсивной реакции ХБВ, легче подвергать обработке с точки зрения безопасности и/или действия на окружающую среду.

Независимо от того, где осуществляется уничтожение ХБВ - в контейнере или в системе реакторов с загрузкой навалом ХБВ и от того, осуществляется реакция только с азотсодержащим основанием или с сольватированными электронами, процесс может включать необязательную, но часто предпочтительную стадию, следующую за начальной стадией уничтожения ХБВ. То есть после стадии использования азотсодержащего основания или сольватированных электронов реакционная смесь может (и это желательно) подвергаться окислению, предпочтительно, нетермическими средствами, при взаимодействии продуктов уничтожения ХБВ с химическим окислителем. Однако, предпочтительно, до введения окислителя удалять остаточное азотсодержащее основание, например, аммиак удаляется из реактора, а оставшимся парам дают испариться. Примеры окислителей и смесей окислителей включают перекись водорода, озон, дихроматы и перманганаты щелочных металлов и т.п. При оптимальном проведении этой дополнительной стадии в систему реакторов или кожух контейнера требуется вводить достаточное количество подходящего окислителя для полного завершения реакции с любыми остаточными органическими продуктами, остающимися после начальной стадии взаимодействия с сольватированными электронами или азотсодержащим основанием. Цель этой стадии окисления состоит в том, чтобы привести любой остаточный органический компонент в высшее состояние окисления и, если это достигается, в двуокись углерод и воду.

Отсюда, если должно использоваться окисление после стадии уничтожения, химическое боевое вещество сначала реагирует с азотсодержащим основанием, предпочтительно, включающем сольватирующие электроны, с последующей второй стадией обработки, включающей взаимодействие остаточных продуктов с окисляющим агентом.

Если иное не оговорено, следующие примеры, иллюстрирующие периодический процесс уничтожения ХБВ, осуществлялись в реакционном сосуде из нержавеющей стали с вытяжным колпаком под давлением, причем сосуд может быть снабжен рубашкой для нагрева/ охлаждения и имеет внутренний объем около 2л. Сосуд был снабжен механической мешалкой, удаляемым смотровым стеклом, термометром, входным отверстием, соединенным с насосом устройства для проведения жидкостной хроматографии высокого разрешения, который использовали для добавления ХБВ из контейнера, находящегося вне реактора, отверстием в верхней части сосуда для измерения манометрического давления и, в некоторых примерах соединен с рядом скрубберов, предназначенных для выделения любых конденсируемых веществ или летучих, выделившихся из реакционного сосуда, причем ряд скрубберов соединен с верхом реакционного сосуда через игольчатый клапан. Реакционный сосуд также имел отверстие, через которое добавлялось



азотсодержащее основание и сливное отверстие в данной части реакционного сосуда. Для наблюдения за условиями реакции применяли регистраторы данных. В ряде примеров объем реагентов был ограничен примерно одним литром, и объем 1л оставался свободным.

В каждом примере реакционноспособный металл вводили в реакционный сосуд, удаляя смотровое стекло, добавляя металл и вновь закрывая смотровое стекло для герметизации сосуда. Затем насосом подавали в реакционный сосуд при перемешивании азотсодержащее основание, растворяли металл, получая при этом интенсивную голубую окраску, характерную для сольватированных электронов. Затем насосом подавали в реакционный сосуд химическое боевое вещество, поставляемое Армией США.

Наблюдая за реакцией уничтожения ХБВ, в большинстве случаев содержимое реакционного сосуда сливали и анализировали. Определение натрия и мышьяка осуществляли с использованием метода индуцируемой плазмы (ИП). Для определения фтора и хлорида использовали ион-селективные электроны, для определения сульфидов - метод EPA (Метод Государственного бюро по охране окружающей Среды) метиленовой голубизны и для определения углерода применяли метод элементного анализа. Газ в верхней части реактора и реакционную смесь в некоторых случаях анализировали методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии для определения летучих органических компонентов. Для определения остаточного ХБВ использовали химические методы анализа во влажном состоянии, для анализа горчичного газа применяли DB -3 метод и для анализа Льюизита - метод дериватизации с помощью 1,2 -этандитиола, для анализа VX, GA, GB и GD нервно-паралитических веществ - метод ингибирования холинэстеразы.

Пример 1.

Уничтожение горчичного газа HD. ли(2-хлорэтилсульфила.

Опыт А

В реакционный сосуд добавляют металлический натрий (15,04г, 0,65м) с последующим введением безводного жидкого аммиака (1л, - 680г, - 40м) при перемешивании. Медленно добавляют жидкое ХБВ, HD (10,26г, 0,00645м) с такой скоростью, чтобы давление в сосуде не превышало 9,8кг/см<sup>2</sup>. Температура реакционной смеси не превышает 21°С. После окончания добавления реакционная смесь в виде суспензии сохраняет голубой цвет, что свидетельствует о наличии избытка сольватированных электронов.

Суспензию сливают из реакционного сосуда и добавляют к ней воду (-250мл) для разрушения избытка сольватированных электронов и растворения имеющихся солей. Дают аммиаку испариться в вытяжной колпак в течение ночи. Полученную жидкую смесь анализируют для определения материального баланса и идентификации продуктов реакции. Получают следующие результаты:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	15,04	15,0	99,7	NaCl, NaOH
Сера	2,05	1,98	96,5	Na <sub>2</sub> S, NaHS
Углерод	3,61	2,45	67,9	[CH <sub>3</sub> =CH] <sub>2</sub> S
Хлор	4,6	4,6	100,0	NaCl

Газовую фазу из верхней части реактора анализируют гх/мс и в ней содержится <0,14г органических углеводородсодержащих веществ, которые идентифицируются как этанол (0,02г), этандиол (0,008г), пропанамин (0,01г), бутантиол (0,02г), этилпропанамин (0,06г).

Опыт В

Повторяют опыт IA, за исключением того, что все входящие газы промывают в следующей серии промывных растворов: додекан (243мл), додекан (245мл), додекан (246мл), вода (263мл), 1М водный раствор соляной кислоты (251мл) и додекан (255мл). В этом случае используют 10,64г, 0,46м натрия и добавляют 18,34г, 0,115м HD, что вызывает начало исчезновения голубого цвета, свидетельствуя о том, что все сольватированные электроны прореагировали. Вводят дополнительное количество 1,95г, 0,085м натрия для того, чтобы обеспечить небольшой избыток сольватированных электронов. Из водной суспензии удаляют все органические отходящие газы пропусканием через скруббер с додеканом (257мл). Конечный объем скруббера с додеканом равен 187мл.

И водную суспензию и все промывочные растворы анализируют на наличие HD. Остаточный HD не обнаруживается, что показывает в пределах возможности его обнаружения, что HD уничтожен на 99,9999999%. В стехиометрическом отношении это означает, что прореагировал 1моль HD на 4,76 моля Na, что соизмеримо с разрывом 2 связей углерод - хлор в молекуле HD. Определяют материальный баланс:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	12,6	12,9	102	NaCl, NaOH
Сера	3,7	3,7	100	Na <sub>2</sub> S, NaHS
Углерод	6,4	3,8	59	[CH <sub>2</sub> =CH] <sub>2</sub> S
Хлор	8,2	7,8	98	NaCl

Как и в опыте А, углеродсодержащие продукты вначале были не летучими. Это подтверждается экстракцией водной суспензии дейтрированным хлороформом и анализом экстракта методом ЯМР - спектроскопии. Газ из верхней части сосуда также анализируют методом гх/мс на наличие летучих органических веществ; результаты анализа: этанол (0,03г), этантиол (0,01г), 2-бутеналь (0,2г), бутантиол (0,003г) и 1,3-дителиан (0,04г). Анализируют также содержимое различных скрубберов: обнаружен только

этанол (0,06г). Анализ на серосодержащие вещества показывает, что они присутствуют в концентрации <14 на миллион.

#### Опыт С

Уничтожение большого количества HD осуществляют в реакционном сосуде, описанном выше, но большего объема. Этот сосуд снабжен датчиком электропроводности для осуществления управления реакцией. В сосуд загружают безводный жидкий аммиак (~4,4л, ~2,99кг, ~176м) с последующим добавлением натрия (169,1г, 7,35м). Натрий добавляют порциями таким образом, чтобы концентрация сольватированных электронов в растворе первоначально равнялась 4вес.%. По мере израсходования натрия порциями добавляют дополнительное количество натрия. В реактор при перемешивании добавляют HD (310г, 1,95м) таким образом, чтобы температура смеси не превышала 21°C и давление было ниже 9,8кг/см<sup>2</sup>. В этот момент суспензию в реакторе сливают в другой сосуд и оставляют стоять, испарение аммиака осуществляется через скруббер.

В реакционный сосуд вводят вторую порцию жидкого аммиака (4,4л) и дополнительное количество натрия (209,5г, 9,11м) вводят порциями с последующим добавлением HD (326г, 2,05м). После добавления всего количества натрия реакционную смесь в виде суспензии сливают из реакционного сосуда в отдельный сосуд, содержащий продукт, полученный при первой загрузке аммиака.

К объединенному продукту добавляют воду (30мл) для разрушения непрореагировавшего натрия и объединенный продукт передают в третий контейнер. Реакционный сосуд промывают 600мл воды и воду после промывки собирают отдельно.

Объединенный продукт оставляют на два дня, в течение этого времени продукт затвердевает. Для растворения твердого продукта добавляют воду, но это удается лишь частично. Объединенный продукт не был гомогенным, а состоял из прозрачной жидкости, чистых кристаллов и осадка беловато-серого цвета. Эти трудности делают любое определение материального баланса сомнительным.

Однако, анализ гетерогенного объединенного продукта реакции показывает, что уничтожению подвергается 99,999999% HD, в стехиометрическом отношении это составляет 1моль HD на 4,1 моля натрия. Дальнейший анализ приводит к выводу, что продукты реакции имеют тот же состав, что и продукты, полученные при проведении опытов в меньшем масштабе.

#### Опыт D

Покрытый коркой желированный HD (1,97г, 0,012М) растворяют в 800мл жидкого аммиака в лабораторном сосуде. Для достижения нейтрального pH добавляют гидроокись натрия (390мг в 8,0мл воды). Металлический натрий (5,18г, 0,23М) добавляют порциями по 0,06г до тех пор, пока реакционная смесь сохраняет голубой цвет. Затем аммиаку дают испариться и остаток анализируют на наличие HD. В результате анализа установлено, что по меньшей мере, 99,999999% HD уничтожено.

#### Пример 2

Уничтожение нарывного вещества Льюизита, дихлор-(2-хлорвинил) арсина

#### Опыт А

Верхняя часть реакционного сосуда соединена с рядом, состоящим из пяти скрубберов, каждый из которых содержит около 250мл жидкости; а именно, два с водой, потом с водным раствором HCl и два с додеканом. В реакционный сосуд добавляют натрий (20,5г, 0,89М) и жидкий аммиак (~1л, ~680г, ~40М) и перемешивают смесь до тех пор, пока не растворится металл, что приводит к появлению характерного для сольватированных электронов голубого цвета. ХБВ Льюизит (18,12г, 0,087М) добавляют в сосуд с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 21°C, а давление в сосуде оставалось ниже 9,8кг/см<sup>2</sup>. Раствор после добавления ХБВ остается окрашенным в интенсивно голубой цвет, что свидетельствует об избытке сольватированных электронов.

Суспензию сливают из сосуда и соединяют с жидким аммиаком, используемым для промывки сосуда. Аммиаку дают испариться из суспензии в задней части вытяжного колпака. Суспензию анализируют на содержание остаточного Льюизита, последний не обнаружен. ЯМР - спектроскопия показывает наличие в суспензии алканов. Ни в одном из скрубберов не обнаруживается ни мышьяк, ни органические вещества, ни Льюизит. Анализ суспензии позволяет установить следующий материальный баланс:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	2065	1861	88	NaCl,
Хлор	9624	9625	100	NaCl
Углерод	261	166	75	Ацетилид натрия
Мышьяк	665	568	89	Na <sub>3</sub> As

#### Опыт В

Повторяют первый опыт за исключением того, что вслед за испарением остаточного аммиака из суспензии оставшийся твердый продукт обрабатывают в колбе Эрленмейера 100мл водного раствора перекиси водорода. При перемешивании смеси твердое вещество почти полностью растворяется, содержимое колбы становится теплым и из раствора выделяется газ.

#### Пример 3

Уничтожение нервно-паралитического агента VX, этил-3-2-диизопропиламина этилметилфосфориата

#### Опыт А

В реакционный сосуд добавляют натрий (10,41г, 0,45М) и жидкий аммиак (~1л), раствор приобретает голубую окраску, характерную для сольватированных электронов. Жидкий VX медленно подают насосом в

раствор в реакционный сосуд с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 21°C а давление оставалось ниже 9,8кг/см<sup>2</sup>. Добавляют в целом 54,77г, 0,205М VX до того, как начнет исчезать голубой цвет, Затем добавляют дополнительное количество натрия (9,56г, 0,42М) и продолжают перемешивание с получением смеси, имеющей интенсивную голубую окраску. Вводят снова VX (47,64г, 0,18М) до того, как цвет снова начнет исчезать. Затем вновь добавляют натрий (1,12г, 0,05М) для того, чтобы обеспечить завершение реакции VX. В целом используют 21,09г, 0,92М натрия для реакции с 102,41г, 0,38М VX. Таким образом, стехиометрическое отношение составляет 2,42 моля VX на моль натрия, что соответствует разрыву одной связи в молекуле VX.

Суспензию сливают из реакционного сосуда и соединяют с промывными аммиачными водами от двух промывок реакционного сосуда. Объединенная смесь разбавляется водой и дают постоять в течение ночи для сдувки газов в задней части вытяжного колпака. Объем конечного продукта равен 259мл. Продукт анализируют на содержание VX, он не обнаруживается, что свидетельствует о том, что, по меньшей мере, 99,9999999% уничтожено. Затем определяют материальный баланс:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	21,9	17,8	84	NaOH
Сера	12,3	10,9	89	меркаптаны, Na <sub>2</sub> S
Углерод	50,7	32,0	63	фосфонаты
P	11,9	10,6	89	-"

Анализ продукта методом гх/мс показывает наличие следующих летучих органических веществ: этилпропанамина (0,07г), пропанамина (0,02г), метилэтилбутанамина (0,01г) и бутантиола (0,03г). Дальнейший анализ этого продукта методом ЯМР-спектроскопии показывает наличие смеси продуктов, некоторые из которых содержат фосфор. ЯМР-спектры последних по сравнению с ЯМР-спектром VX показывают полное отсутствие поглощения фосфора при 54,6 частей на миллион, но группа P-CH<sub>3</sub> осталась целой, также как группа P=O. Основываясь только на этом объяснении, эти наблюдения можно объяснить разрывом связи P-S и последующим гидролизом фосфонатных групп.

#### Опыт В

В этом опыте используют натрий (15,12г, 0,56М) и жидкий аммиак (1л), как и ранее, для получения раствора голубого цвета, содержащего сольватированные электроны. К этому раствору при перемешивании медленно добавляют ХБВ VX (15г, 0,056М) с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 21°C, а давление оставалось ниже 9,8кг/см<sup>2</sup>. В этом примере во время реакции верхняя часть реакционного сосуда была соединена с рядом скрубберов. Скрубберы содержат, по порядку, дистиллированную воду, дистиллированную воду, 0,1 N водный раствор соляной кислоты и два последних содержат додекан, причем объем каждого скруббера равен 250мл. В процессе реакции через скрубберы проходит очень мало пузырьков; в последнем скруббере, содержащем додекан, вообще не отмечено появление пузырьков.

После завершения реакции суспензию сливают из сосуда и соединяют с промывочными водами, содержащими жидкий аммиак, полученными при промывке реакционного сосуда, дают аммиаку испариться в течение ночи в вытяжной колпак. Полученная суспензия, не содержащая газов, анализируется на содержание VX, последний не обнаружен, что позволяет сделать вывод об уничтожении 99,99999999% VX. Анализ содержимого скрубберов также свидетельствует об отсутствии VX; в водных растворах в скрубберах обнаружен аммиак, содержание фосфора составляет <5 частей на миллион. Данные о материальном балансе:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	15,12	12,6	83	NaOH
Сера	1,77	1,44	81	меркаптаны, Na <sub>2</sub> S
Углерод	7,3	5,0	69	фосфонаты
P	1,7	1,0	60	-"

#### Опыт С

Используя такой же реакционный сосуд, как в примере 1С, осуществляют уничтожение ХБВ VX в большем объеме. Вначале в реакционный сосуд добавляют жидкий аммиак (~4,5л, ~3,06кг, ~180молей), затем вводят металлический натрий (106,6г, 4,63молей). Металл добавляют порциями так, чтобы поддерживать концентрацию натрия равной, примерно, 4вес.%, осуществляя контроль за проводимостью смеси. Затем добавляют VX (329,5 г, 1,23 М) со скоростью, обеспечивающей температуру ниже 2ГС и давление ниже 9,8 кг/см<sup>2</sup>. После завершения реакции, о чем свидетельствует устойчивый голубой цвет, суспензия из реакционного сосуда передается во второй сосуд и аммиаку дают испариться.

В реакционный сосуд еще раз добавляют жидкий аммиак (4,5л) и натрий (29,6г, 1,29М), причем добавление осуществляют порциями. Добавляют опять VX так же как и ранее, чтобы температура и давление были такими, как после первой загрузки. Полученный продукт реакции добавляют к продукту, полученному после первой загрузки и к этому объединенному продукту добавляют воду (20мл). Объединенные продукты реакции (980мл) были вязкими, щелочными, имели цвет ирисок, содержали также частицы белого цвета.

Анализ полученной смеси позволяет сделать вывод, что один моль VX прореагировал с 2,7 молями натрия, этот результат похож на результат, полученный в случае опыта с меньшим объемом реагентов.

Кроме того, продукты реакции были практически такими же, как полученные в других опытах. Анализ продукта на содержание ХБВ VX показывает, по меньшей мере, 99,9999999% VX уничтожено. Материальный баланс:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	136,2	136	100	NaOH
Сера	57,6	51,3	89	меркаптаны Na <sub>2</sub> S
Углерод	237,5	179	76	фосфонаты
P	55,7	51,7	90	-"

#### Опыт D

Повторяют опыт A, но вместо натрия применяют литий (6,2г, 0,9М). Получают практически те же результаты, что и в опыте A.

#### Пример 4

Уничтожение вещества нервно-паралитического действия GA. этил-N,N-диметилфосфорамидоцианата.

#### Опыт A

Реакционный сосуд снабжен средствами для улавливания любых газообразных продуктов, выделяющихся из реакционной смеси; верхняя часть сосуда соединена с рядом из шести скрубберов, через которые должен пройти газ, выходящий из реактора. После трех скрубберов с додеканом следуют скрубберы, заполненные, последовательно, водой, 1М HCl и додеканом.

В реактор вводят натрий (10,45г, 0,45М), затем при перемешивании добавляют безводный жидкий аммиак (~1л, ~680г, ~40М). Когда натрий растворится и появится интенсивная голубая окраска раствора, свидетельствующая о наличии сольватированных электронов, добавляют ХБВ GA (6,89г, 0,043М) со скоростью, которая позволяет поддерживать температуру не выше 21°C и давление менее 9,8кг/см<sup>2</sup>.

После завершения реакции полученную суспензию сливают из сосуда и для промывки последнего используют жидкий аммиак, затем аммиаку дают испариться. Полученный твердый остаток весит 17,55г. Этот остаток анализируют на содержание GA, который не обнаружен, в скрубберах не содержится никаких органических веществ: Таким образом, можно сделать вывод, что уничтожено 99,9999999999% ХБВ. Анализ твердого остатка показывает, что материальный баланс равен:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	10,45	8,8	84	NaCH <sub>3</sub> , NaNH <sub>3</sub>
Цианид	1,09	1,09	100	NaCN
Углерод	2,4	2,1	87	фосфонаты
P	1,3	1,5	114	-"

#### Опыт B

Повторяют опыт A, за исключением того, что безводный аммиак заменяют этиламином (1,5л, 1,04кг, 23М). Получают практически те же результаты, что и в опыте A.

#### Опыт C

Повторяют опыт A, но без применения активного металла. После завершения реакции смесь анализируют на содержание GA. В результате можно сделать вывод, что GA уничтожен, по меньшей мере, на 99,998%.

#### Пример 5

Уничтожение агента нервно-паралитического действия GB, изопропилметилфосфорфторида

#### Опыт A

В реакционный сосуд при перемешивании добавляют натрий (~15,0г, ~0,65М) и аммиак (~1л). Верхняя часть реактора соединена рядом скрубберов. После полного растворения натрия добавляют ХБВ GB так медленно, чтобы температура реакционной смеси была не выше 21°C, а давление было ниже 9,8кг/см<sup>2</sup>.

После завершения реакции содержимое сосуда сливают. Воду не добавляют, аммиаку дают испариться в вытяжном колпаке, остается твердый остаток, который растворяют в воде и анализируют. Непрореагировавший GB не обнаружен. В скрубберах также не обнаружены ни GB, ни какое-либо органическое соединение. Эти результаты свидетельствуют, что, по меньшей мере, 99,9999999999% агента подверглось уничтожению. Данные материального баланса:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	15,0	10,4	69	NaF
Фтор	1,35	0,93	68	NaF
Углерод	3,4	2,6	75	фосфонаты
P	2,2	1,2	52	-"

#### Опыт B

В реакционном сосуде смешивают при перемешивании жидкий аммиак (~1л) и металлический натрий (~10,24г, ~0,45М), затем сосуд герметизируют. ХБВ GB добавляют к реакционной смеси со скоростью, позволяющей поддерживать температуру не выше 21°C и давление ниже 9,8кг/см<sup>2</sup>. После того, как было

добавлено 26,78г (0,19М) GB, голубой цвет раствора начинает исчезать. В этот момент добавляют снова натрий (10,55г, 0,46М), перемешивая раствор, после чего металл растворяется и снова появляется голубой цвет. Затем возобновляют добавление GB, после добавления 25,61г, 0,18М, цвет снова начинает исчезать. Цикл добавления натрия с последующим введением ХБВ GB повторяют еще два раза, после чего голубой цвет снова начинает исчезать. В этот момент добавляют еще 1,72г, 0,07М натрия для того, чтобы обеспечить избыток сольватированных электронов и завершают реакцию. Всего в реакции с 36,63г, 1,6М натрия участвует 92,0г, 0,66М GB; то есть 1М GB реагирует примерно с 2,5М натрия, что соизмеримо с разрывом 1 химической связи в молекуле GB. Не придерживаясь только этого утверждения, полагают, что, вероятно, разрывается связь P-F.

После завершения реакции гетерогенную реакционную смесь сливают из сосуда и соединяют с двумя промывочными водами после промывки сосуда, содержащими жидкий аммиак, до добавления воды, смесь оставляют на ночь для того, чтобы отвести газы в вытяжной колпак. Полученное твердое вещество анализируют на содержание GB, последний не обнаружен, что свидетельствует о том, что GB подвергся уничтожению, по меньшей мере, на 99,999999%. Последующий анализ суспензии позволяет определить материальный баланс:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	36,63	37,9	90	NaF
Фтор	11,96	11,4	95	NaF
Углерод	30,36	19,9	66	фосфонаты
P	20,24	16,1	80	-

Для дальнейшей идентификации продуктов реакции используют ЯМР-спектоскопию. Примечательным является тот факт, что ЯМР спектр показывает полное отсутствие  $^{31}\text{P}$  дублета при 28част. на миллион, но свидетельствует о сохранившейся двойной связи у атома фосфора. Не будучи связанными нижеследующим утверждением, полагают, что связь P-F была разорвана в процессе реакции, поскольку в ЯМР спектре она не обнаружена. Однако связь P-CH<sub>3</sub> оказывается целой.

#### Опыт С

С использованием реакционного сосуда, описанного в Примере 1С проводят опыт с большим объемом реагентов. Вначале в реакционный сосуд вводят жидкий аммиак (~4,5л), затем добавляют натрий (139г, 6,04М), причем его добавляют частями при перемешивании так, чтобы концентрация его была равна примерно 4вес.%. ХБВ GB (292г, 2,09М) добавляют медленно, чтобы поддерживать температуру не выше 21°C и давление ниже 9,8кг/см<sup>2</sup>. После завершения добавления химического боевого вещества суспензию реакционной смеси подают насосом в отдельный сосуд и дают аммиаку испариться.

Добавляют в реакционный сосуд вторую загрузку жидкого аммиака (~4,5л) и порциями, как и выше, вводят натрий (117г, 5,1М). Как и в первый раз добавляют GB (279г, 2,0М), получая суспензию реакционного продукта. Этот продукт добавляют к полученному после первой загрузки и прибавляют к этой смеси 15мл воды. Полученный продукт (1250мл) представляет собой густую серую пенистую неомогенную жидкость.

Анализ полученного продукта на содержание GB показал, что в процессе реакции уничтожению подверглось, по меньшей мере, 99,999999% GB. Можно сделать вывод, что прореагировал 1моль GB с 2,6 молями натрия, что похоже на результаты, которые были получены при проведении реакции в меньшем объеме.

Продукты реакции имеют тот же состав, что и полученные при проведении реакции в меньшем объеме, за исключением того, что в реакционной смеси обнаружен также изопропанол. Данные по материальному балансу:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	256	225	88	NaF
Фтор	74	54	72	NaF
Углерод	188	-	-	-
P	125	116	93	фосфонаты

#### Опыт D

Повторяют опыт А, за исключением того, что вместо натрия используют кальций (14г, 0,35М). Результаты опыта практически такие же, как в опыте А.

#### Опыт E

Повторяют опыт А, но вместо безводного жидкого аммиака используют этилендиамин. Результаты практически такие же, как в опыте А.

#### Пример 6

Уничтожение нервно-паралитического агента GD, пинаколилметилфосфонофторида

#### Опыт А

Верхняя часть реакционного сосуда соединена с рядом скрубберов, а именно с тремя скрубберами, наполненными додеканом, затем скрубберы, наполненные водой и водным раствором HCl, причем каждый скруббер содержит 250мл жидкости. В реакционный сосуд при перемешивании добавляют металлический натрий (3,9г, 0,17М) и жидкий аммиак (~1л). После того, как натрий растворится

добавляют ХБВ GD (9,41г, 0,45М) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 21°C и давление оставалось ниже 9,8кг/см<sup>2</sup>. После окончания реакции реакционная смесь остается ярко голубой, что свидетельствует об избытке сольватированных электронов. Суспензию из сосуда сливают и промывочные воды, содержащие жидкий аммиак, после промывки сосуда добавляют к суспензии. Затем добавляют 100мл воды и дают аммиаку испариться в вытяжном колпаке.

Содержимое скрубберов анализируют, обнаружено, что в скрубберах содержится 0,08г диметилбутана, 0,16г метилпентена и 0,09г пропилциклопропана. Неорганические вещества не обнаружены.

Суспензия, не содержащая газов, анализируется на содержание GD, GD не обнаруживается. Можно сделать вывод, что подверглось уничтожению 99,999999% GD. ЯМР-спектоскопия суспензии дает основания предположить, что во время реакции связь P-F разорвалась, поскольку спектр свидетельствует об отсутствии связи P-F. Суспензия также содержит 0,12г метилпентена. Данные по материальному балансу:

Элемент	Добавлено (г)	Выделено (г) (%)		Идентификация
Натрий	3,8	2,9	76	NaF, NaOH
Фтор	0,94	0,93	99	NaF
Углерод	4,32	3,6	83 <sup>a</sup>	фосфонаты
P	1,6	0,90	54	-"

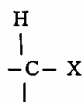
<sup>a</sup> 91%, если добавить содержание углерода в скрубберах

Вышеприведенные примеры иллюстрируют способ согласно изобретению, осуществляемый с индивидуальными загрузками ХБВ. Способ по изобретению можно также осуществлять в системе реакторов, которые работают периодически или непрерывно. Система реакторов может быть использована не только для уничтожения боевых химических веществ, но и для осуществления реакций, протекающих по похожему химическому механизму.

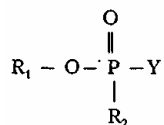
Как показано на фиг. система реакторов включает ряд устройств, включая реакционный сосуд 20, который снабжен рубашкой для нагрева/охлаждения, если это желательно, и различными мониторами температуры, давления и т.д. и приспособлен для загрузки или азотсодержащего основания или раствора сольватированных электронов из аппарата для раствора 30 и ХБВ из приемника 40. Система реакторов также включает конденсатор 50, декантор 60, растворитель 70, окислитель 80, являющийся необязательным, и модуль 90 для обработки отходящих газов, который также является необязательным. Система реакторов снабжена вспомогательным оборудованием, необходимым для регулирования температуры и давления в различных элементах системы, что необходимо для проведения уничтожения ХБВ при желательных величинах этих параметров. Многие модификации каждого из элементов системы являются коммерчески доступными, что позволяет опытному инженеру выбрать оптимальные элементы для работы.

Хотя система реакторов, показанная на фиг., специально предназначена для случая, когда ХБВ доступно при хранении в массе и его можно загрузить в реакционный сосуд 20 из емкости для хранения 40, очевидно, что реакционный сосуд 20 может быть такого размера, что в него можно помещать, если желательно, контейнеры с ХБВ, в этом случае емкость для хранения 40 и связанные с ней линии и оборудование будут ненужными, может быть также желательно отделять пустые контейнеры от потока продукта 26 до дальнейшей обработки потока продукта.

Периодическую работу системы реакторов 10 можно осуществлять способом, похожим на способ, описанный выше в Примерах. Однако эта система реакторов 10 может также быть использована при осуществлении непрерывного процесса. Таким образом, данное изобретение обеспечивает предпочтительный способ уничтожения химического боевого вещества, выбранного из группы, состоящей из нервных веществ, нервно-паралитических агентов и их смесей, причем молекула указанных нервных веществ содержит, по меньшей мере, одну группу формулы:



где X означает галоген; указанные нервно-паралитические вещества имеют формулу:



где R<sub>1</sub> означает алкил, R<sub>2</sub> выбран из алкила и аминогруппы и Y означает отщепляемую группу; указанный способ предусматривает систему реакторов, которая включает (1) реакционный сосуд для помещения ХБВ, (2) емкость для растворения, содержащую азотсодержащее основание, в которой можно растворить активный металл с получением раствора сольватированных электронов, (3) конденсатор для обработки газа, выделившегося из реакционного сосуда, (4) декантор для приема суспензии продуктов реакции из реакционного сосуда и разделения продуктов реакции на жидкую фракцию и фракцию твердых веществ, и

(5) растворитель для контактирования твердой фракции с водой и получением жидкой смеси; способ включает непрерывную загрузку в емкость для растворения азотсодержащего основания и, если это желательно, активного металла; и непрерывное введение азотсодержащего основания или раствора сольватированных электронов в реакционный сосуд; непрерывное введение химического боевого вещества в реакционный сосуд; непрерывное выделение азотсодержащего основания из отходящего газа и введение выделенного азотсодержащего основания в емкость для растворения как дополнительную порцию; непрерывную передачу суспензии продуктов реакции в декантор и непрерывное разделение продуктов реакции на твердую фракцию и жидкую фракцию.; непрерывное введение жидкой фракции в емкость для растворения как дополнительную фракцию; и непрерывное контактирование твердой фракции с водой в растворителе с получением жидкой смеси; при этом жидкая смесь содержит менее, примерно, 10%, предпочтительно, менее, примерно, 5% и, наиболее предпочтительно, менее, примерно, 1% от веса химического боевого вещества, введенного в реакционный сосуд.

Непрерывная работа системы реакторов протекает следующим образом: в случае ХБВ, хранящихся в массе, в растворитель 30 непрерывно загружают азотсодержащее основание в необходимом количестве (поток 31). Если нужно использовать вариант способа с применением сольватированных электронов, активный металл также непрерывно загружают в виде потока 33 в растворитель 30. Поток 33 является необязательным, если реакция, которую желательно осуществить, не требует применения активного металла, поток 33 отсутствует, но остальная процедура осуществляется как описано ниже.

Химическое боевое вещество добавляют в реакционный сосуд 30 непрерывно в виде потока 42, возможно, с использованием насоса 41, после запуска мешалки 21. Температура реакционной смеси в сосуде 20 регулируется таким образом, чтобы азотсодержащее основание и газообразные продукты разложения ХБВ, находящиеся в верхней части сосуда 20, переходили в виде потока 25 в конденсатор 50, где конденсирующийся газ, например, азотсодержащее основание, конденсируется, после чего, по меньшей мере, часть этого конденсата возвращается в реакционный сосуд в виде потока флегмы 52. Часть конденсата можно сливать в виде потока 53, который возвращается, возможно, с применением насоса 51 в растворитель 30 как дополнительная порция азотсодержащего основания.

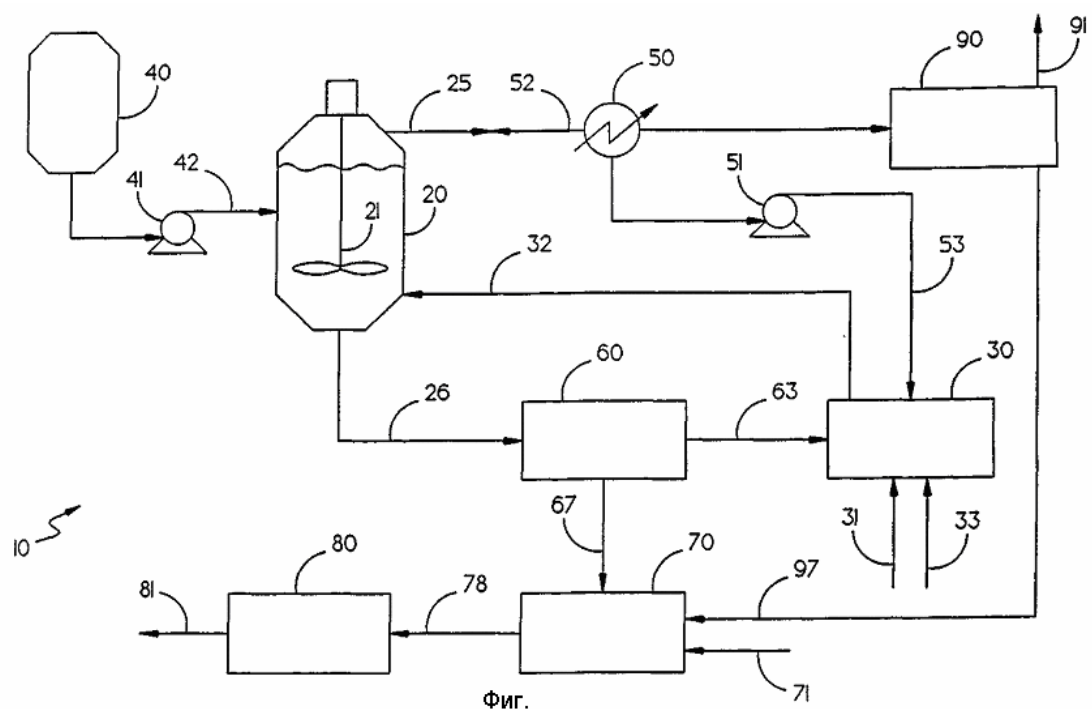
Любой несконденсированный газ, выходящий из конденсатора 50, можно обработать в модуле 90 для обработки отходящих газов с использованием, например, скрубберов, для выделения любых газов, которые являются безвредными и сдуваются в виде потока 91, и перемещения любых токсичных газов, или растворов из скрубберов, содержащих эти газы, в растворитель 70 в виде потока 97.

Тем временем реакционная смесь, содержащая полученный продукт, в виде суспензии непрерывно выводится из реакционного сосуда 20 и передается в виде потока 26 в декантор 60, где реакционную смесь непрерывно декантируют с получением жидкой фракции, обогащенной азотсодержащим основанием, которая подается в виде потока 63 в растворитель 30 как дополнительная порция, и твердой фракции, которая подается в виде потока 67 в растворитель 70.

Вода подается в виде потока 71 непрерывно подается в растворитель 70, где она контактирует с любым водорастворимым компонентом твердой фракции и растворяет его. Растворимое в воде твердое вещество обычно содержит неорганические соли, которые в дальнейшем могут быть очищены и отправлены на продажу, если это желательно, или обработаны как сточные воды. Вещество, подаваемое в растворитель и не растворяющееся в воде, обычно содержит органические вещества, которые могут быть обработаны как отходы или возвращены в реакционный сосуд 20 для переработки.

Можно один или другой или оба компонента - растворимый и не растворимый в воде, находящиеся в растворителе 70, подавать в виде потока 78 в установку для окисления 80, предпочтительно, для химического окисления, при этом выходящий поток 81 в идеале содержит только углекислый газ, воду и неорганические вещества, которые могут быть обработаны как отходы производства или могут быть ценными продуктами, выделенными из смеси.

Хотя данное изобретение было описано с приведением конкретных примеров, они не ограничивают объем изобретения. Изобретение ограничено только следующей формулой изобретения.



Фиг.