

Технологии химической утилизации имитационных рецептур и компонентов специальных средств на химической основе

М.В. Воробьев¹, А.А. Цветков¹, О.В. Лапшинов²

¹Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко» Министерства обороны Российской Федерации, 156015, Российская Федерация, г. Кострома, ул. Горького, д. 16

²Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации, 105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13

Поступила 07.09.2021 г. Принята к публикации 23.09.2021 г.

Существуют проблемы уничтожения учебно-имитационных рецептур и компонентов специальных средств на химической основе и дегазирующих рецептур на основе органических растворителей. Их решение требует поиска экономически выгодных и экологически безопасных решений и подходов к их утилизации, особенно обращая внимание на то, что составные части изделий практически невозможно до конца освободить от токсичных химикатов. В свою очередь необходимо максимально снизить токсичные и неприятно пахнущие выбросы в атмосферу при нейтрализации и уничтожении. *Цель работы* – предложить химические методы нейтрализации и утилизации токсичных веществ и неприятно пахнущих составов (одоранты, малодоранты) при утилизации учебно-имитационных рецептур и специальных средств. Показано, что для нейтрализации составов на основе веществ одорантов целесообразно использовать соединения окислительно-хлорирующего действия, четвертичные аммониевые основания и сокатализатор. Установлена роль каждого из используемых компонентов рецептуры. Гипохлорит натрия является окислителем, «Катамин АБ» – катализатор межфазного переноса, обеспечивающий перенос аниона из водной фазы в органическую, метансульфокислота – сокатализатор, обеспечивающий протекание реакции как в водной, так и в органической фазах. Обоснован оптимальный количественный и качественный состав дегазирующей рецептуры для нейтрализации одорантов. В состав рецептуры должны входить следующие компоненты, выраженные в % масс.: водный раствор гипохлорита натрия (5 %) «Белизна» – 99,0; диметилакил(C₈-C₁₈)бензиламмония хлорид «Катамин АБ» – 0,5; метансульфокислота – 0,5.

Ключевые слова: гипохлорит натрия; дегазирующая рецептура; малодорант; одорант, катализаторы межфазного переноса; Катамин АБ; метансульфокислота; сокатализатор; учебно-имитационная рецептура.

Библиографическое описание: Воробьев М.В., Цветков А.А., Лапшинов О.В. Технологии химической утилизации имитационных рецептур и компонентов специальных средств на химической основе // Вестник войск РХБ защиты. 2021. Т. 5. № 3. С. 247–259. [s://doi.org/10.35825/2587-5728-2020-5-3-247-259](https://doi.org/10.35825/2587-5728-2020-5-3-247-259)

По состоянию на 27 сентября 2017 г. в Российской Федерации уничтожены все запасы химического оружия – это 39 967 т отравляю-

щих веществ (ОВ) или 100 % имевшихся запасов. Россия завершила работу по уничтожению химического оружия с опережением графика:

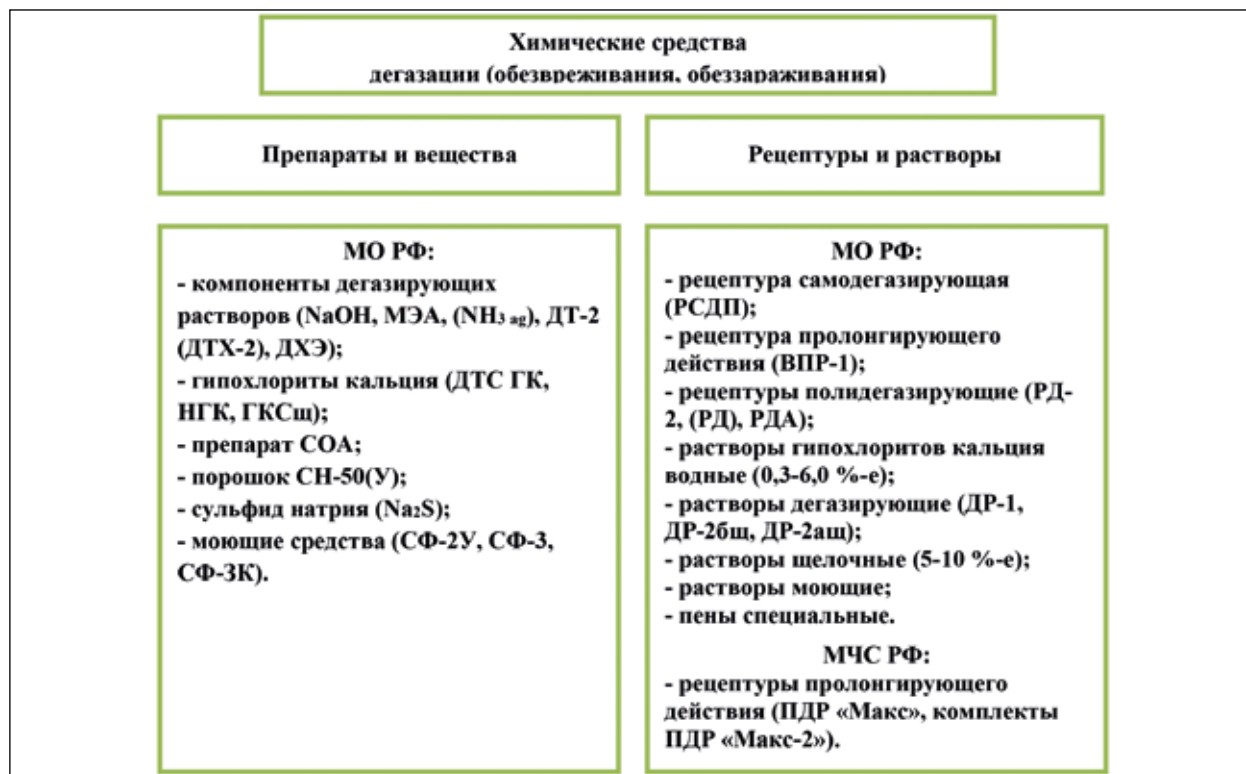


Рисунок 1 – Химические средства дегазации (обеззараживания) отравляющих веществ [5]

вместо 2020 г. – в 2017 г.¹ Однако в данное время на складах Министерства обороны Российской Федерации хранится значительное количество учебно-имитационных рецептур, содержащих смесь: хлорацетофенона и дизельного топлива; изделий для имитации химического оружия с включением в состав ортохлорбензеденмалонодинитрила и хлорацетофенона. Существующие способы утилизации имитационных рецептур [1, 2] не эффективны для утилизации неприятно пахнущих веществ (одорантов, малодорантов) и допускают возможность попадания в окружающую среду вредных компонентов, способных на длительный срок заражать объекты и местность[3], что вызывает необходимость проводить специальную обработку.

Цель работы – предложить химические методы нейтрализации и утилизации токсичных веществ и неприятно пахнущих составов при утилизации учебно-имитационных рецептур и специальных средств.

Задачами исследований являлись:

- определение возможного состава создаваемой водной дегазирующей рецептуры для нейтрализации одорантов;
- оценка роли каждого из используемых компонентов дегазирующей рецептуры в процессах нейтрализации одорантов;

- анализ количественного и качественного состава дегазирующей рецептуры для нейтрализации одорантов.

Для решения поставленных задач использовался опыт создания дегазирующих рецептур для нейтрализации ОВ. Универсального состава для дегазации ОВ не существует. Концепция разработки средств специальной обработки была направлена на создание селективно действующих рецептур, обеспечивающих эффективную деконтаминацию ОВ, что обеспечивалось протеканием необратимых химических реакций между компонентами рецептуры и конкретным ОВ. Поскольку практически все ОВ представляют собой липофильные соединения, то для их дегазации применяют растворы на основе органических веществ (хлорбензол, 1,2-дихлорэтан, N-метилпирролидон, моноэтанолламин, целлозольвы, бензин или керосин) [4]. Использование подобных составов требует хранения и транспортировки к месту проведения специальной обработки больших объемов растворителей и активных веществ.

Краткая характеристика рецептур для специальной обработки

На момент развертывания работ по химическому разоружению в России на снабжении в

¹ В Российской Федерации уничтожили последний химический боеприпас // Интерфакс: URL: <https://www.interfax.ru/russia/580801=20> (дата обращения: 16.08.2021).

МО РФ и МЧС РФ находились в соответствии с классификацией *по функциональной принадлежности и принципу действия* (рисунок 1) [5]:

- монодегазирующие рецептуры (ДР-1, ДР-2бщ, ДР-2аш, щелочные растворы (NaOH, Na₂S) и др.);

- полидегазирующие рецептуры (РСДП, ВПР-1, ПДР «Макс», комплекты ПДР «Макс-2», РД-2 (РД), РДЛ, водные растворы гипохлоритов кальция, водные моющие растворы, растворители и др.);

- бифункциональные композиции (ВПР-1, ПДР «Макс», комплекты ПДР «Макс-2», водные растворы гипохлоритов кальция и др.);

- полифункциональные композиции (водные растворы препаратов СОА, СН-50, СН-50У, СФ-2У и др.).

По характеру среды дегазирующие рецептуры (растворы) подразделяются на водные, водно-органические и неводные (сольвентные). Монодегазирующими рецептурами считаются системы на основе воды или органического растворителя для результативной дегазации ОВ одного типа (или фосфорорганических ОВ, или кожно-нарывных ОВ) или же ОВ одного наименования.

Полидегазирующими рецептурами называются водные или неводные (сольвентные) рецептуры, которые одновременно с высокой результативностью дегазируют все классические (унитарные) ОВ и большинство аварийно химически опасных веществ (АХОВ). Бифункциональные композиции (БФР) – многокомпонентные системы, растворимые в воде или водно-органической среде для одновременной и результативной дегазации (обезвреживания) ОВ (АХОВ) и дезинфекции микроорганизмов в неспоровой и споровой формах существования (данное определение принято у специалистов войск радиационной, химической и биологической (РХБ) защиты).

Являясь одновременно и ПДР и БФР, водные растворы гипохлоритов кальция (гипохлоритные системы окислительно-хлорирующего действия с «активным» хлором) в зависимости от выполняемой задачи имеют уникальное свойство менять свою реакционную способность в отношении ОВ (ви-экс, зарина, зомана, иприта) при изменении pH среды, то есть реакционной способностью гипохлоритной системы можно управлять, меняя значения pH.

Для сравнения, проблема дезактивации вооружения и военной техники (далее – ВВТ) в вооруженных силах решена с помощью применения водных растворов поверхностно-активных веществ. Так, для проведения дезактивации используют 0,15 % водный раствор СФ-2У. В данном случае для получения 1,0 т дезактивирующего раствора к месту проведения меро-

приятия по дезактивации ВВТ необходимо доставить лишь 1,5 кг СФ-2У [4].

Опыт применения дегазаторов на водной основе прослеживается со времен Первой мировой войны. Были разработаны такие рецептуры на водной основе, как дегазирующий раствор № 2-аш, дегазирующий раствор № 2-бщ и водная суспензия ДТС ГК (дегазация протекает в условиях гетерофазы) [4]. Для нейтрализации ОВ может быть также использован порошок СФ-2У, а при его отсутствии – другие коммерческие поверхностно-активные вещества (дегазация протекает в условиях мицеллообразования). Таким образом, наиболее рациональным при дегазации больших площадей является использование водных растворов дегазаторов, так как к месту проведения специальной обработки будет необходимо осуществить доставку небольших объемов реагентов и уже на месте готовить дегазирующую рецептуру.

Другие методы утилизации одорантов и дурнопахнущих веществ

Анализ доступных зарубежных источников по вопросам дегазации и утилизации одорантов и малодорантов показал, что данная проблема решается различными путями. Это связано с технологиями снижения вредных выбросов на производстве и в коммунальном хозяйстве, а также при добыче нефти и газа.

Дегазация сероводорода остается важным компонентом системы при получении кристаллической серы. Процесс осуществляется продувкой реакционной массы сжатым воздухом в различных приспособлениях. В последующем воздух, загрязненный парами серы, сероводорода и оксида серы подвергаются сжиганию и очистке в замкнутой системе [6].

Снижение количества меркаптанов и сероводорода в нефти определяет ее качество и безопасность для окружающей среды. При этом применяющиеся способы для дегазации дурнопахнущих веществ могут использоваться и для снижения их количества в других целях. Для этого широко используется нейтрализатор меркаптанов и сероводорода «Десульфон-SNPCН-1200». При использовании этого дегазирующего компонента происходит химическое взаимодействие, в результате которого образуются инертные малотоксичные соединения [7–12].

Для десульфуризации нефтяных продуктов применяется также метод воздействия на реакционную массу ультразвуком в присутствии уксусной кислоты и активированного угля [13].

Во всем мире рост городов приводит к уплотнению застройки и строительству жилых, социальных и коммерческих объектов даже в

непосредственной близости от очистных сооружений канализации. Новые здания могут размещаться и на территориях, ранее отведенных под санитарно-защитную зону. Например, в пригороде Сиднея (Австралия) в лесу на побережье расположена станция очистки сточных вод Cronulla, а с другой стороны леса, в 500 м от границы станции был построен элитный коттеджный поселок с яхт-клубом. После заселения поселка начались жалобы жителей на неприятный запах. В результате руководству канализационной станции пришлось принимать меры по снижению выброса неприятно пахнущих веществ – установить дорогостоящие системы газоочистки на основе биофильтров [14].

Высокая эффективность адсорбции пахучих веществ на активированном угле часто делает его оптимальным решением для финишной очистки или доочистки воздуха (с концентрациями сероводорода до нескольких мг/м³) или для работы при небольших расходах воздуха (менее 300–1000 м³/ч). Однако при больших концентрациях дурнопахнущих веществ традиционно используются более дешевые технологии грубой предварительной очистки воздуха. Классическим решением данной задачи являются химические скрубберы. Вариантом реализации химических скрубберов являются перекисные скрубберы для удаления сероводорода. В этом случае в щелочной скруббер добавляется перекись водорода, что позволяет увеличить скорость реакции и уменьшить размеры реактора. Кроме того, продуктом реакции в данном случае становится сульфат натрия, который проще утилизировать, нежели традиционный сульфид натрия. Такие установки, например, испытывались в Австрии [15]. Скрубберы эффективно работали, однако расходы на их содержание (реагенты) оказались достаточно высоки, поэтому технология не получила широкого распространения. Кроме того, используемая перекись водорода пожароопасна и требует специальных условий хранения (температура окружающего воздуха не выше 30 °С, что требует дополнительных мер предосторожности в летний период). Поэтому данный метод не получил широкого распространения.

Накопление выведенных из эксплуатации емкостей хранения одоранта – одна из проблем, остро стоящих в газораспределительной системе Российской Федерации. Абсолютное большинство газораспределительных станций применяют в своей работе одорант СПМ – смесь низших природных меркаптанов. В настоящее время разработан экологически безопасный метод утилизации выведенных из эксплуатации емкостей хранения одоранта. Обезвреживание емкостей производится путем окисления остатка одоранта природного газа в процессе обра-

ботки озоном в водном растворе. В результате обезвреживания класс опасности отхода (емкости хранения одоранта) понижается со второго до четвертого [16].

Таким образом, все вышеописанные методы только подтверждают факт необходимости разработки надежных способов утилизации неприятно пахнущих веществ.

Технологии утилизации одорантов и малодорантов

Водные дегазирующие рецептуры имеют свои недостатки – они малоэффективны для дегазации многих ОВ, которые либо плохо растворимы в воде, либо устойчивы к воздействию активных водорастворимых компонентов дегазирующих составов. Поэтому предпочтительным направлением является использование водно-органических двухфазных систем «жидкость–жидкость», которые, с одной стороны, позволяют эффективно проводить деконтаминацию липофильных ОВ, с другой стороны – минимизируют количество органических растворителей, доставляемых к месту специальной обработки.

В арсенале органической химии давно существуют методические приемы, способствующие эффективному протеканию химических реакций в системах с активными компонентами, находящимися в несмешивающихся жидких фазах. Для этого используют катализаторы межфазного переноса (далее – КМП).

Механизм действия КМП зависит от того, в какой фазе протекает реакция с субстратом и образование продукта. При простом, даже интенсивном перемешивании между реагентами в органической и водной фазах, как правило, не происходит никакой реакции. При введении в систему КМП наблюдается перемещение активных компонентов из фазы в фазу с использованием транспортных возможностей катализатора. Так, при нуклеофильном замещении неорганическим анионом последний переносится из водной фазы в органическую, где реагирует с субстратом. Анион, переведенный катализатором в органическую фазу, малосольватирован («голый» анион), что резко повышает его реакционную способность. Образование органических анионов протекает, как правило, на поверхности раздела фаз, а их реакции с субстратом – на поверхности раздела фаз или в органической фазе. Липофильный катион катализатора межфазного переноса выполняет транспортную функцию, обеспечивая «челночные рейсы» ионных пар из фазы в фазу, регенерируясь в ходе межфазного процесса. Применительно к реакциям нейтрализации одорантов по данному алгоритму возможно разрушение липофильного одоранта водорастворимым

нейтрализующим компонентом. Исследования в направлении межфазного катализа ведутся более 50 лет [17], что позволяет прогнозировать возможность создания высокоэффективных нейтрализующих рецептур на водной основе, обладающих свойствами составов на основе органических растворителей.

Значительное число реакций, протекающих по механизму межфазного катализа, осуществляется на поверхности раздела фаз; в этом случае объемы органической и водной фаз не задействованы в химическом взаимодействии активных компонентов. Это обусловлено неспособностью большинства известных катализаторов межфазного переноса эффективно экстрагировать высоко гидрофильные анионы в объем органической фазы. Для решения проблемы плохой экстракции анионов и обеспечения возможности протекания химической стадии процесса в объеме органической фазы представляет интерес использование добавок сокатализаторов кислотно-основной природы. В настоящее время представления о механизме синергического действия КМП и сокатализаторов, а также способах разработки их наиболее оптимальных композиций не выходят за рамки

предположений и гипотез. Тем не менее, представляется целесообразным задействовать это направление в разработке универсальной дегазирующей рецептуры.

Таким образом, концептуально задача разработки дегазирующей рецептуры для деконтаминации одорантов заключается в создании композиции, содержащей активный нейтрализующий компонент, катализатор межфазного переноса, позволяющий использовать в качестве растворителя водно-органические системы, и сокатализатор, расширяющий зону проведения химической реакции. Рассмотрим более подробно каждый элемент этой композиции.

Реакционной средой процесса нейтрализации разрабатываемой рецептуры должна быть водно-органическая система. Для формирования гетерофазы были рассмотрены различные неполярные апротонные растворители. В них должны хорошо растворяться вещества, подлежащие нейтрализации. Важным условием также является дешевизна и доступность. В наибольшей степени этим требованиям отвечает бензин. Сульфиды, меркаптаны, амины и замещенные ароматические углеводороды образуют в нем истинные растворы, что является

Таблица 1 – Примеры изменений в структуре замещенных ароматических углеводородов, приводящие к снижению интенсивности запаха, либо к его потере [18]

Первичная структура молекулы (наличие запаха)	Измененная структура молекулы (отсутствие запаха)	Первичная структура молекулы (наличие запаха)	Измененная структура молекулы (отсутствие запаха)
Увеличение длины алкильного радикала		Отсутствие алкильного радикала	
Изменение положения алкильного радикала		Изменение положения алкильного радикала	
Метоксилирование		Окисление	

Таблица 2 – Примеры изменений в структуре молекул (окисление), приводящие к потере запаха одорантов в ряду производных сульфидов, меркаптанов, аминов и карбоновых кислот [18]

Первичная структура молекулы (наличие запаха)	Измененная структура молекулы (отсутствие запаха)
$R-S-R$	
$R-SH$	
$R-NH_2$	
$R-NH-R$	
$R-N(R)-R$	
$R-CH_2-COOH$	

значимым фактором эффективности дегазации одорантов.

Нейтрализация рецептур на основе одорантов осложняется тем, что это многокомпонентные смеси переменного состава, содержащие сульфиды, меркаптаны, амины, карбоновые кислоты и замещенные ароматические углеводороды, обладающие различными физико-химическими свойствами. В связи с этим, весьма широк спектр химических реакций, приводящих к структурным изменениям одорантов, которые сопровождаются либо потерей интенсивного неприятного запаха, либо значительным снижением их концентраций.

Анализ данных литературы показывает, что потеря функциональной активности одорантов, обусловлены изменением первичной структуры соединений, затрагивающим группы, ответственные за наличие у одорантов интенсивного неприятного запаха.

В таблицах 1 и 2 показано как изменение структуры одорантов приводит к снижению интенсивности запаха, либо к его полной потере.

Анализ данных, приведенных в таблицах 1 и 2, показывает, что потеря запаха для замещенных ароматических углеводородов наблюдается при изменении положения группы, отвечающей за проявление запаха, либо изменении ее природы; для производных сульфидов, меркаптанов, аминов и карбоновых кислот – при образовании окисленных аналогов рассматриваемых соединений. Подобные трансформации структур происходят при протекании реакций алкилирования (ацилирования) или (и) окисления.

Реализация реакций алкилирования и (или) ацилирования в процессах нейтрализации одорантов маловероятна ввиду технологической сложности процессов и неприемлемости в процедурах спецобработки.

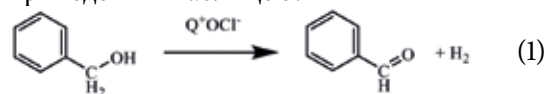
Использование окислительных процессов предполагает применение рецептурных композиций на основе солей перекиси водорода или других окислителей (перманганата калия, перхромата калия). Соли перекисей практически нерастворимы в неполярной среде, что ограничивает их использование в неполярных органических растворителях. Несколько лучше они растворимы в протонных средах, однако именно в этих средах они крайне неустойчивы [19]. Известны варианты применения перекисных солей в условиях межфазного переноса (далее – МФП), в качестве катализаторов рассматриваются краун-эфиры. Было показано, что краун-эфиры образуют комплексы и растворяют перекись калия в таких растворителях, как диметилсульфоксид, бензол, тетрагидрофуран, N,N-диметилформамид, диметоксиэтан и диэтиловый эфир [20]. Однако, указанные составы работают исключительно в системе твердое тело–органический растворитель, что не позволяет их рассматривать в качестве нейтрализаторов одорантов.

При оценке возможности применения нейтрализующих составов окислительно-хлорирующего действия для одорантов следует отметить, что гипохлориты в качестве дегазаторов широко используются и находятся на снабжении ВС РФ (водная суспензия ДТС ГК). Гипохлориты являются коммерческим продуктом, производятся промышленностью в больших количествах, могут храниться в сухом виде длительный период [21].

Рабочей формой гипохлоритов являются водные растворы, что ограничивало их использование для нейтрализации ОВ, плохо растворимых или нерастворимых в воде. Как уже было отмечено выше, для расширения возможностей применения водорастворимых активных компонентов в органических системах могут быть использованы КМП.

Известно, что гипохлорит-ион является эффективным окислителем для различных соединений при проведении реакции в условиях межфазного переноса [22]. Так, например, реакция гипохлорита натрия с бензиловыми спир-

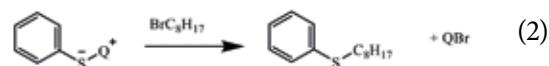
тами в хлористом метиле, катализируемая ионом тетрабутиламмония, приводит к образованию для первичных спиртов – альдегидов, а для вторичных – кетонов (уравнение 1), результаты приведены в таблице 3:



где Q – четвертичное аммониевое основание.

Известно, что в качестве межфазных катализаторов, главным образом, используют четвертичные аммониевые и фосфониевые или другие ониевые соли². Однако на практике наибольшее распространение, вследствие простоты изготовления, дешевизны, доступности и наличия удовлетворительных эксплуатационных характеристик, получили соли тетралкиламмония.

Эффективность четвертичных аммониевых оснований рассмотрим на примере реакции тиофенолят-иона с бромистым октаном (уравнение 2):



где Q – четвертичное аммониевое основание.

Активность четвертичных аммониевых оснований для данного типа реакций в системе бензол–вода приведена в таблице 4.

Приведенные результаты оценки относительной эффективности катализаторов подтверждают эмпирические правила, касающиеся соотношения активности и структуры липофильного катиона Q⁺: большие четвертичные катионы эффективнее ионов меньшего размера, каталитическая активность повышается с увеличением размера наиболее длинной цепи. Перечисленным требованиям соответствует диметилалкил(C₈–C₁₈) бензиламмоний хлорид (коммерческое название «Катамин»). «Катамин» является наиболее дешевым КМП, нашедшим широкое распространение в качестве дезинфицирующего средства и КМП. Его годовое про-

Таблица 3 – Выходы альдегидов и кетонов в реакциях окисления бензиловых спиртов гипохлоритом натрия [22]

Исходный компонент	Продукт реакции	Выход, %
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	C ₆ H ₅ CHO	76
4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ OH	4-ClC ₆ H ₄ CHO	82
4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ OH	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	78
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ OH	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO	79
2-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ OH	2-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO	79
(C ₆ H ₅) ₂ CHOH	(C ₆ H ₅) ₂ CO	82

² ГОСТ 11086-76. Гипохлорит натрия. Технические условия. Введ. 1977-07-01. Изд-во стандартов, 1976.

Таблица 4 – Активность галогенидов четвертичных аммониевых оснований в системе бензол–вода²

Химическое название	Структурная формула	Относительная скорость реакции, моль·мин·л ⁻¹
Тетраметиламмония бромид	$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	$< 2,2 \cdot 10^{-4}$
Тетрапропиламмония бромид	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
Тетрабутиламмония бромид	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	0,70
Тетрабутиламмония йодид	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$	1,00
Триоктилметиламмония хлорид	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3\text{Cl}$	4,20
Бензилтриэтиламмония бромид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	$< 2,2 \cdot 10^{-4}$
Бутилпиридиния бромид	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_4\text{H}_9\text{Br}$	$< 2,2 \cdot 10^{-4}$
Гептилпиридиния бромид	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_7\text{H}_{15}\text{Br}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
Додецилпиридиния бромид	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Гептилтриэтиламмония бромид	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Октилтриэтиламмония бромид	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Децилтриэтиламмония бромид	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Додецилтриэтиламмония бромид	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
Гексадецилтриэтиламмония бромид	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
Гексадецилтриметиламмония бромид	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

изводство в мире оценивается десятками тысяч тонн [23].

Для увеличения эффективности создаваемой дегазирующей рецептуры были предложены добавки сокатализаторов³. На основе рассмотренных химических процессов нейтрализации одорантов и малодорантов специалистами войск РХБ защиты было разработано и запатентовано «Средство для нейтрализации малодорантов при авариях на химически опасных объектах» (Д.П. Колесников, О.В. Лапшинов, М.С. Логинов и др.) [25].

Данное изобретение относится к дегазирующим составам и может быть использовано для нейтрализации малодорантов на поверхностях, в объемах воздуха и замкнутых пространствах. Для этого используют состав для нейтрализации на основе 5 % водного раствора гипохлорита натрия, катализатора межфазного переноса «Катамин АБ», сокатализатора – метансульфоокислота в следующих соотношениях компонентов, мас. %: катализатор межфазного переноса «Катамин АБ» – 0,5; сокатализатор – метансульфоокислота – 0,5; 5 % водный раствор гипохлорит натрия – остальное. Введение сокатализатора позволило расширить границы взаимодействия одорантов с компонентами нейтрализующей рецептуры и проводить реакцию во всем объеме реагирующих компонен-

тов. Данное техническое решение обеспечивает нейтрализацию малодорантов при возникновении чрезвычайных ситуаций и ликвидации аварий на химически опасных объектах, обработке рабочих площадок, площадок временного хранения производственных [25].

В качестве модельных одорантов были использованы коммерческие соединения: амины, замещенные ароматические углеводороды (3-метилиндола) и серусодержащие вещества (дипропилсульфид).

Работа по определению эффективности разрабатываемых составов была построена на поэтапном выборе качественного и количественного состава компонентов для эффективной нейтрализации запаха одорантов. Калибровку и анализ содержания одорантов в реакционной системе проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 7820 A с масс-селективным детектором 5977 E MSD. Остаточную концентрацию одорантов определяли по калибровочной кривой, построенной по методу внешнего стандарта [25].

Оптимизации количественного и качественного состава дегазирующей рецептуры для нейтрализации одорантов заключалась в проведении исследований с использованием термостатируемого реактора объемом 50 мл. Работы проводили при 25 °С. В реактор загру-

³ Сокатализаторы – это вещества, усиливающие действие катализатора, многократно участвующие в химическом превращении реагентов в продукты реакции и регенерирующиеся в исходной форме после каждого акта превращений. В качестве сокатализаторов исследуются низкомолекулярные вещества, хорошо растворимые как в воде, так и органических растворителях, используемых для нейтрализации одорантов. Сокатализатор должен иметь значение $\lg P$, равное » 7,0, и быть активной СН-кислотой [24].

Таблица 5 – Результаты экспериментальных исследований по оптимизации количественного и качественного состава компонентов рецептуры для нейтрализации одорантов водным раствором гипохлорита натрия «Белизна» [25]

№ опыта	«Катамин АБ», мл	Метансульфо-кислота, мл	Дипропилсульфид, мг/мл		3-Метилиндол, мг/мл	
			С _{нач}	С _{конеч}	С _{нач}	С _{конеч}
1.	*	*	5,0	1,5	-	-
2.	0,2	*	5,0	0,06	-	-
3.	0,2	0,1	5,0	НПО	-	-
4.	*	*	-	-	5,0	1,6
5.	0,2	*	-	-	5,0	0,03
6.	0,2	0,1	-	-	5,0	НПО
7.	*	*	5,0	4,8	5,0	5,0
8.	0,2	*	5,0	0,09	5,0	0,14
9.	0,2	0,1	5,0	НПО	5,0	НПО
10.	0,02	0,02	5,0	1,1	5,0	0,4
11.	0,01	0,02	5,0	1,0	5,0	0,2
12.	0,01	0,01	5,0	2,2	5,0	0,6
13.	0,2	0,2	5,0	НПО	5,0	НПО
14.	0,1	0,05	5,0	НПО	5,0	НПО
15.	0,05	0,1	5,0	НПО	5,0	НПО
16.	0,05	0,05	5,0	НПО	5,0	НПО

Примечание.
НПО – ниже предела обнаружения.
* Компонент не использовался в реакции.

жали: гексановый раствор одоранта с концентрацией 5 мг/мл, водный раствор гипохлорита натрия «Белизна» с содержанием активного хлора ~ 5 %, водный раствор «Катамина АБ» с содержанием основного вещества 49,0–51,0 %, метансульфо-кислоту. Реакционную массу интенсивно перемешивали в течение 1 мин, отбирали органический слой на анализ. В органическом слое определяли остаточное содержание одорантов. Результаты исследований приведены в таблице 5.

Анализ материалов, приведенных в таблице 5, свидетельствует (опыт № 13–16), что в состав средства нейтрализации одорантов должны входить следующие компоненты, выраженные в % масс.:

- водный раствор гипохлорита натрия (5 %) «Белизна» – 99,0;
- диметилалкил(C₈-C₁₈)бензиламмония хлорид «Катамин АБ» – 0,5;
- метансульфо-кислота – 0,5.

Гипохлорит натрия является окислителем, «Катамин АБ» – катализатор межфазного переноса, обеспечивающий перенос аниона из водной фазы в органическую, метансульфо-кислота – сокатализатор, обеспечивающий протекание реакции как в водной, так и органической фазах.

Учитывая актуальность проблемы нейтрализации или удаления учебно-имитационных рецептур с зараженной местности, техники, зданий и сооружений необходимо дальнейшее совершенствование способов и применяемых веществ для дегазации территорий и помещений. Перспективным направлением в этом вопросе может быть применение дегазирующей пенной рецептуры. Исходя из предыдущих разработок, было определено, что в состав рецептуры пенной дегазирующей должны входить 5 компонентов: технический дихлорамин, гидроокись натрия, катализатор межфазного перехода (триэтилбензиламмоний хлорид), глицерин и пенообразователь [26].

Дальнейшие исследования пенных рецептур получили свое развитие в изобретении В.А. Ковтуна с соавт. «Пенный состав для нейтрализации малоодорантов в условиях межфазного катализа» [27]. Изобретение относится к области пенных составов, применяемых для нейтрализации малоодорантов на поверхностях и в растворах. Поставленная задача решается созданием пенного состава на основе водного раствора гипохлорита натрия «Белизна», катализатора межфазного переноса – диметилалкил(C₈-C₁₈)бензиламмония хлорида «Катамин АБ», сокатализатора – метансульфо-кислоты и

пенообразователя, поверхностно-активного вещества – продукта обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена («ОП-10»).

Состав и свойства рассмотренных рецептур [23, 25, 27] позволяют их использовать для нейтрализации одорантов при возникновении чрезвычайных ситуаций и ликвидации аварий, обработке рабочих площадок временного хранения производственных отходов, а также мест разлива одорантов и т.д. Особенностью данных составов является возможность создания эффективных рецептур из доступного, дешевого сырья, ассимилированного в российской экономике.

Заключение

1. Анализ данных научно-технической литературы по главным направлениям исследований химических процессов, проводимых с использованием катализатора межфазного переноса в разнообразных системах, показал, что для дегазирующей рецептуры для нейтрализации составов на основе одорантов рационально применять соединения окислительно-хлорирующего действия, четвертичные аммониевые основания и сокатализатор.

2. Определено, что в состав разрабатываемой дегазирующей рецептуры на водной

основе должны входить гипохлорит натрия, катализатор межфазного переноса – диметилалкил(C_8-C_{18})бензиламмония хлорид «Катамин АБ» и сокатализатор – метансульфокислота.

3. Выявлен оптимальный количественный и качественный состав дегазирующей рецептуры для нейтрализации одорантов. В состав рецептуры должны входить следующие компоненты, выраженные в % масс.:

- водный раствор гипохлорита натрия (5 %) «Белизна» – 99,0;
- диметилалкил(C_8-C_{18})бензиламмония хлорид «Катамин АБ» – 0,5;
- метансульфокислота – 0,5.

4. Определена роль каждого из применяемых компонентов рецептуры. Гипохлорит натрия является окислителем, «Катамин АБ» – катализатор межфазного переноса, обеспечивающий перенос аниона из водной фазы в органическую, метансульфокислота – сокатализатор, обеспечивающий протекание реакции как в водной, так и в органической фазах.

5. Для увеличения эффективности рассматриваемых рецептур, возможно, использовать пенообразователи при проведении нейтрализации одорантов в условиях межфазного катализа.

Вклад авторов

Все авторы внесли свой вклад в концепцию рукописи, участвовали в обсуждении и написании этой рукописи, одобрили окончательную версию. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи. / All authors contributed to the conception of the manuscript, the discussion, and writing of this manuscript, approved the final version. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

Сведения о рецензировании

Статья прошла открытое рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала и в РИНЦе.

Список источников/References

1. Патент РФ № 2178719С2 (2002). Patent RF No. 2178719С2 (2002).
2. Алимов Н.И., Медвецкий И.В., Мигачёв Ю.С., Мигачёв А.С. Разработка методов утилизации запахов имитационных рецептур // Экологические системы и приборы. 2005. № 11. С. 22–26.
Alimov N.I., Medvetzkiy I.V., Migachev Yu.S., Migachev A.S. Development of methods for disposal of stocks of imitation formulations // Ecological systems and devices. 2005. No. 11. P. 22–26 (in Russian).
3. Селиванов В.В., Левин Д.П. Оружие нелетального действия. М.: Из-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2017. 356 с.
Selivanov V.V., Levin D.P. Weapons of Non-lethal action (textbook for higher educational institutions). Moscow: MGTU named N.E. Bauman, 2017. 356 p. (in Russian).
4. Кутяшов В.Б., Хантов В.П., Капустин И.В. Дегазирующие рецептуры Российской армии. Кострома: ВА РХБЗ ИВ, 2010. 131 с.
Kutyashov V.B., Khantov V.P., Kapustin I.V. Degassing formulations of the Russian Army. Kostroma: VA RHBZ IV, 2010. 131 p. (in Russian).
5. Кармишин А.Ю., Воробьёв Т.В., Лякин А.С. и др. Универсальная рецептура для обезвреживания в ходе ликвидации последствий деятельности объектов по хранению и уничтожению химического оружия // Теоретическая и прикладная экология.

2015. № 3. С. 100–109.

Karmishin A.Yu., Vorobyev T.V., Lyakin A.S. et al. Universal formulation for neutralization during the liquidation of the consequences of the activities of facilities for the storage and destruction of chemical weapons // *Theoretical and Applied Ecology*. 2015. No. 3 P. 100–109 (in Russian).

6 Clark P.D., Shields M.A., Huang M., Dowling N.I. Liquid sulphur degassing: fundamentals and new technology development in sulphur recovery // Department of Chemistry, University of Calgary and Alberta Sulphur Research Ltd. 2012. P. 1–20.

7. Baskar G., Kalavathy G., Aiswarya R., Sclvakumari A. Advances in bio-oil extraction from nondible oil seed and algal biomass. // *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment*. 2019. P. 187–210. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102728-8.00007-3>

8. Ehsaninejad A., Hajilary N., Tahmasbian S., Tohidi B. Identification and solutions for flow assurance problems in dew pointing and mercaptan removal unit in phase 2 & 3 // *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21. 2011. P. 1200.

9. Seyedeyn-Azad F., Ghandy. A., Aghamiri. S., Khaleghian-Moghadam R. Removal of mercaptans from light oil cuts using Cu(II)-Y type Zeolite // *Fuel Processing Technology*. 2019. 90. No 12. P. 1459–1463. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.06.028>

10. Luis P. Hybrid processes based on membrane technology // *Fundamental Modeling of Membrane Systems*. 2018. P. 301–343. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813483-2.00008-3>

11. Ganguly S., Das. G., Kumar G. et al. Catalytic oxidation of mercaptans in lightoil sweetening // *Kinetics and reactor design. Chemical Engineering Transactions*. 2018. No 32. P. 661–666. <https://doi.org/10.3303/CET1332111>

12. De Jong J., Dowling N., Sargent M., Etheridge A. et al. Effect of mercaptans and other organic sulfur species on high temperature corrosion in crude and condensate distillation units // *NACE – International Corrosion Conference Series*. 2007. P. 075651–075657. ISSN: 03614409.

13. Khlaif T.H., Bded A.S. Decreasing the sulfur content of crude oil by ultra-sound and activated carbon assisted oxidative method // 1st International conference on Petroleum Technology and Petrochemicals IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/579/1/0120121>

14. Richard S. Challenges in sampling and measuring odours and odorants // 8th IWA Conference on Odours & Air Emissions, October 14–17, 2019, Hangzhou, China.

15. Miltner M., Makaruk A., Krischan J., Harasek M. Chemical-oxidative scrubbing for the removal of hydrogen sulphide from raw biogas: potentials and economics // *Water Science & Technology*.

2012. 66 p.

16. Неретин Д.А., Шабанов К.Ю., Субботин В.А. и др. Экологически безопасный метод утилизации емкостей хранения одоранта природного газа // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2012. Т. 14. № 5(3). С. 823–828.

Neretin D.A., Shabanov K.Y., Subbotin V.A. et al. Environmentally safe method of utilization of storage tanks of natural gas odorant // *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2012. V. 14. № 5(3). P. 823–828 (in Russian).

17. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Из-во «Мир», 1980. 327 с. Weber V., Gokel G. Phase-phase catalysis in organic synthesis. Moscow: "Mir". 1980. 327 p. (in Russian).

18. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: в 4 т. Т. 2. М.: Смит; пер. с англ. 2-е изд. М.: Лаборатория знаний, 2020. 539 с. ISBN 978-5-906828-14-9.

March's organic chemistry. Reactions, mechanisms, structure: in 4 Vol. V. 2. Moscow: Smith; trans. from English. 2nd ed. Moscow: Laboratory of Knowledge, 2020. 539 p. ISBN 978-5-906828-14-9 (in Russian).

19. Шулов Л.М., Хейфиц Л.А. Душистые вещества с мускусным запахом. М. 1964. 43 с.

Shulov L.M., Kheifitz L.A. Fragrances with musky smell. Moscow. 1964. 43 p. (in Russian).

20. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. 252 с.

Vladimirov Yu.A., Archakov A.I. Lipid peroxidation in biological membranes. Moscow: Science, 1972. 252 p. (in Russian).

21. Herriott A.W., Picker D. Purple benzene: permanganate oxidations using quaternary ammonium ions // *Tetr. Lett.* 1974. No 16. P. 1511–1514.

22. Herriott A.W., Picker D. Phase transfer catalysis. An evaluation of catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 2345–2349.

23. Lee G.A., Freedman H.H. Phase transfer catalyzed oxidations of alcohols and amines by aqueous hypochlorite // *Tetr. Lett.* 1976. No 20. P. 1641–1644.

24. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза (издание второе, переработанное). // М.: Химия, 1984. 375 с.

Lebedev N.N., Manakov M.N., Shvets V.F. The theory of chemical processes of basic organic and petrochemical synthesis (second edition, revised). Moscow: Chemistry, 1984. 375 p. (in Russian).

25. Патент РФ RU2720112C2 (2020). Patent RF No. 2720112C2 (2020).

26. Решетников В.М., Аржанухин И.О. Поиск оптимального соотношения между компонентами для получения пенной дегазирующей рецептуры // *Научные и образовательные проблемы гражданской защиты*. 2015. № 3 С. 59–63.

Reshetnikov V.M., Arzhanukhin I.O. The search

for the optimal ratio between the components for obtaining a foam degassing formulation // Scientific and Educational Problems of Civil Protection. 2015. No. 3.

P. 59–63 (in Russian).

27. Патент РФ № 2748420C1 (2021).

Patent RF No. 2748420C1 (2021).

Об авторах

Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко» Министерства обороны Российской Федерации, 156015, Российская Федерация, г. Кострома, ул. Горького, д. 16.

Воробьев Михаил Васильевич. Докторант, канд. хим. наук, доцент.

Цветков Алексей Александрович. Начальник кафедры отравляющих веществ иностранных армий и токсикологии, канд. хим. наук, доцент.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации, 105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13.

Лапшинов Олег Валентинович. Начальник управления, канд. техн. наук.

Контактная информация для всех авторов: varhbx@mil.ru

Контактное лицо: Воробьев Михаил Васильевич: varhbx@mil.ru

Technologies for Chemical Utilization of Imitation Recipes and Components of Special Products on a Chemical Basis

M.V. Vorobiev¹, A.A. Tsvetkov¹, O.V. Lapshinov²

¹ *The Federal State Official Military Educational Establishment of Higher Education «Military Academy of Radiological, Chemical and Biological Defence named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko», Gorky Street 16, Kostroma 156013, Russian Federation*

² *Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation*

Received 7 September 2021. Accepted 23 September 2021.

There are problems of destruction of educational and simulation formulations and components of special chemical-based products and degassing formulations based on organic solvents. Their solution requires the search for cost-effective and environmentally friendly solutions and approaches to their disposal, especially paying attention to the fact that it is practically impossible to completely free the components of products from toxic chemicals. In turn, it is necessary to minimize toxic and unpleasant-smelling emissions into the atmosphere during neutralization and destruction. The *purpose of the work* is to propose chemical methods for neutralizing and disposing of toxic substances and foul-smelling compounds during the disposal of educational and simulation formulations and special tools. To neutralize compositions based on odorant substances, it is advisable to use compounds of oxidizing-chlorinating action, quaternary ammonium bases and a co-catalyst. The role of each of the used components of the formulation is established. Sodium hypochlorite is an oxidizer, «Katamin AB» is an interphase transfer catalyst that ensures the transfer of anion from the aqueous phase to the organic one, methanesulfonic acid is a co-catalyst that ensures the reaction in both the aqueous and organic phases. The optimal quantitative and qualitative composition of the degassing formulation for neutralizing odorants is considered. The composition of the formulation should include the following components, expressed in % by weight: an aqueous solution of sodium hypochlorite (5%) «Whiteness» – 99.0; dimethylalkyl(C₈-C₁₈) benzylammonium chloride «Katamin AB» – 0.5; methanesulfonic acid – 0.5.

Keywords: *catalysts of interphase transfer; co-catalyst; degassing formulation; educational and simulation formulation; Katamin AB; malodorants; methanesulfonic acid; odorant; sodium hypochlorite.*

For citation: Vorobiev M.V., Tsvetkov A.A., Lapshinov O.V. *Technologies for Chemical Utilization of Imitation Recipes and Components of Special Products on a Chemical Basis* // Journal of NBC Protection Corps. 2021. V. 5. № 3. P. 247–259. 

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board and from Russian Science Citation Index database.

References

See P. 247–259.

Authors

The Federal State Official Military Educational Establishment of Higher Education «Military Academy of Radiological, Chemical and Biological Defence named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko», Gorky Street 16, Kostroma 156013, Russian Federation.

Mikhail Vasilievich Vorobiev. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Alexey Alexandrovich Tsvetkov. Head of the Department of Toxic Substances of Foreign Armies and Toxicology. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation.

Oleg Valentinovich Lapshinov. Head of the Department. Candidate of Technical Sciences.

Contact information for all authors: varhbz@mil.ru

Contact person: Mikhail Vorobiev; varhbz@mil.ru