

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ

Майкл Л. Хитчмен, Р. Энтони Спекмен, Ф. Хавьер Джуста, и Бенуа Морель

Уничтожение существующих арсеналов или складов химического оружия является серьезным препятствием на пути успешного выполнения Конвенции по химическому оружию, которая стала открытой для подписи в 1993 году. Было предложено много подходов и ни один из них нельзя считать панацеей. У каждого из них есть свои достоинства и недостатки. В этой статье мы рассмотрим различные технологии и предложим новую, фотокаталитическое окисление, которая в принципе может заполнить важный пробел: создание дешевой, небольшой и мобильной установки для компонентов химического оружия, которые трудно перевозить, или которые размещены в удаленных районах. Мы сообщаем некоторые экспериментальные результаты, имеющие отношение к этой технологии для уничтожения химического оружия.

Майкл Л. Хитчмен - профессор факультета фундаментальной и прикладной химии университета Стратклайд, Глазго G1 1XL, Шотландия; Р. Энтони Спекмен - научный сотрудник того же факультета, Ф. Хавьер Джуста - студент-дипломник того же факультета, и Бенуа Морель - доцент факультета технической и общественной политики университета Карнеги-Меллон, Питтсбург, PA, 15213, США.

ВВЕДЕНИЕ

После долгих лет переговоров конвенция, запрещающая производство, обладание и использование химического оружия, была открыта для подписания 13 января 1993 г. в Париже¹. После того, как конвенция будет ратифицирована, она предоставит основную структуру и программу для уничтожения химического оружия странам, присоединившимся к ней. Основная структура будет включать такие темы, как определения терминологии, общие правила верификации и меры по верификации, степень разрушения химического оружия, деятельность, не запрещенную конвенцией, и расследования случаев подозреваемого применения химического оружия. Программа будет требовать, чтобы страны, обладающие химическим оружием, начали его уничтожение не позднее, чем через год после ратификации конвенции, и чтобы они завершили ее в течение десятилетнего периода. От стран, уничтожающих оружие, требуется представить планы его уничтожения. Эти планы должны включать план-график процесса уничтожения, список уничтожаемого оборудования и зданий, предлагаемые меры по верификации, мероприятия по безопасности, которые должны выполняться при уничтожении, описания типов уничтожаемого химического оружия, и типов и количества их химических наполнителей, и описание метода уничтожения.

До того, как конвенция была открыта для подписания, обладание химическим оружием было официально признано только тремя странами: в 1987 г. - США, годом позже - Советским Союзом, и Ираком, чьи запасы были уничтожены под международным контролем. Подозревают, что несколько других стран также обладают химическим оружием. В некоторых странах химическое оружие было оставлено на их территории прошлыми захватчиками: так было в Маньчжурии, где японцы предположительно оставили три миллиона боеприпасов, или в Бельгии, где до сих пор остаются химические вещества, привезенные немцами еще в первую мировую войну! Во время подписания конвенции общие масштабы распределения химического оружия по земному шару еще не были известны широкой публике². Тем не менее, обычно полагают, что когда химическая конвенция вступит в силу, еще несколько стран сообщат об обладании в той или иной форме боевыми отравляющими веществами, которые должны быть уничтожены. Для утилизации входящих в химическое оружие веществ имеется или было предложено большое число методов, но они могут оказаться не пригодными во всех ситуациях. В этой статье мы рассмотрим возможный подход к уничтожению химического оружия, который до сих пор широко не обсуждался, и который может оказаться весьма полезным в особых случаях; например, когда потребуется метод уничтожения, оборудование для которого может поместиться в грузовике, и может поэтому легко перемещаться из одного места в другое.

Используется по меньшей мере два метода классификации боевых отравляющих веществ: медицинский и военный. С медицинской точки зрения отравляющие вещества обычно классифицируются в соответствии с их фармакологическими свойствами. Однако, часто оказывается более удобным классифицировать их в соответствии с их общим

влиянием на эффективность ведения боевых действий. Обе классификации приведены в табл. 1. Среди всех типов веществ, перечисленных в табл. 1, наиболее летальными являются нервно-паралитические газы, и именно эти вещества вызвали наибольшее беспокойство в конвенции 1993 г. В этой статье мы обратим наибольшее внимание на эти вещества, хотя, как показано в табл. 1, имеется немало других, менее неприятных веществ, которые также подлежат уничтожению.

Таблица 1: медицинская и военная классификация химических веществ.

Медицинская классификация
Нервно-паралитические вещества (табун, зарин)
Вещества, повреждающие легкие (удушающие вещества, например, фосген или хлор)
Кожно-нарывные вещества (нарывные вещества, например, иприт, люизит)
Психотомиметические вещества (выводящие из строя; например, ЛСД)
Цианиды (вещества, повреждающие кровь; например, цианистый водород)
Вещества для устранения беспорядков (слезоточивые газы)
Военная классификация
Летальные вещества (нервно-паралитические)
Летальные вещества (удушающие)
Повреждающие вещества (кожно-нарывные)
Выводящие из строя вещества (психические)
Летальные вещества (повреждающие кровь)
Вещества для устранения беспорядков (выводящие из строя - физически)

Первое нервно-паралитическое вещество, табун, было открыто в 1936 г. при исследованиях фосфоорганических соединений. Этот класс веществ стал, и остается до сих пор, наиболее токсичным классом веществ, проникающих в тело через кожу или при дыхании. Вещества этого класса активны в очень малых дозах, а их воздействие аналогично тому, которое вызывается антихолинэстеразными лекарствами. После открытия табуна было найдено много похожих на него соединений, некоторые из которых являются гораздо более сильными. Большая часть нервно-паралитических веществ являются фосфоорганическими эфирами, летучесть которых изменяется в широком диапазоне, от летучести бензина до летучести тяжелых смазочных масел. Их разделяют на три группы: табун (GA), зарин (GB) и зоман (GD), и V-газы (VX); буквы в скобках соответствуют обычно применяемому американскому военному кодовому обозначению. Химическая структура этих фосфоорганических соединений показана на рис. 1. Можно видеть, что зарин и зоман очень похожи, и отличаются всего лишь эфирной группой, что приводит к различию их летучести. Зарин, выпущенный японской террористической группой в токийском метро в марте 1995 г., наиболее летуч.

Цвет нервно-паралитических веществ меняется от прозрачного до бледно-желтого; они почти не пахнут, хотя табун обладает слабым фруктовым запахом. Они хорошо

лись только частью системы процессов, необходимых для демилитаризации арсенала США. Например, отделение самого отравляющего вещества от боеприпаса и взрывчатого вещества, химическая нейтрализация отравляющего вещества, окисление продуктов нейтрализации и окисление остатков отравляющих веществ на металлических деталях представляют собой единичные процессы, которые, вместе взятые, составляют альтернативную систему демилитаризации. Такие альтернативные процессы демилитаризации могут частично или полностью заменить существующую "базовую технологию", или использоваться в дополнение к ней, при обработке отравляющих и энергетических веществ, металлических деталей, упаковочных материалов, или каких-либо других потоков отходов, которые в принципе могут оказаться загрязненными отравляющими веществами.

Однако, имеется много факторов, которые должны приниматься в расчет при анализе альтернативных стратегий для демилитаризации химического оружия. Например, боевые отравляющие вещества могут находиться в различных окружениях. В одном случае они находятся внутри боеголовки, и тогда уничтожение потребует либо извлечения отравляющего вещества из боеголовки, либо уничтожения боеголовки в целом. Отравляющие вещества могут храниться в контейнерах, но в некоторых случаях контейнеры могут оказаться поврежденными, что осложняет извлечение и перевозку отравляющих веществ. В других случаях перевозка выглядит менее проблематичной. Поэтому для любой технологии уничтожения мобильность и влияние на окружающую среду являются важными факторами для ее оценки. Другой аспект влияния на окружающую среду заключается в том, что все отравляющие вещества состоят из углерода, водорода и кислорода, а некоторые содержат фтор, азот, фосфор и серу. Поэтому все эти элементы будут присутствовать в отходах независимо от выбранной технологии уничтожения. В идеальном случае конечными продуктами веществ, содержащих углерод, кислород и водород, должны быть углекислый газ и вода, в то время как необходимость поиска допустимых с точки зрения охраны окружающей среды конечных продуктов других составляющих заставляет отдавать предпочтение сравнительно неразрушимым солям кальция, таким, как CaF_2 , CaSO_4 , и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, которые удобны для окончательного захоронения в земле. Однако, поскольку эти соли легко образуются только в щелочной среде, то многие альтернативные технологии уничтожения могут потребовать стадии регулировки pH. Кроме того, во многих случаях перед отправкой на захоронение соли должны быть высушены, что приведет к образованию потоков загрязненных отходов.

Другие аспекты, которые следует принимать в расчет при анализе любой технологии демилитаризации химического оружия, таковы: конечная форма отравляющего вещества после обработки (степень разрушения), производительность, стоимость, степень разработки, готовность к применению, и эффективность метода. Все эти факторы должны быть рассмотрены в различных ситуациях, в которых применяется технология, и, хотя количество возможных технологий велико, их оценка показывает, что, скорее всего, ни одна из них не способна решить всех проблем. В частности, не предполагается, что демилитаризация химического оружия будет длительной проблемой. Поэтому пригодны только те технологии, которые показали на опыте свою пригодность к возможному применению. В результате этого только несколько методов могут реально рассматриваться в качестве потенциального вклада в решение проблемы демилитаризации химического оружия.

Ниже приводится очень краткий обзор таких технологий. Более подробную информацию о различных методах можно найти в Приложении А.

Подходы к демилитаризации химического оружия, отличающиеся от "базовой технологии" (т.е., сжигания)

Стратегия 1: Дезинтоксикация

К этой категории относятся "дезинтоксикация в жидкой фазе при низкой температуре" и "окисление во влажном воздухе".

Стратегия 2: Минерализация

К этой категории относятся "сверхкритическое окисление в воде (СКОВ)", "процессы окисления при низкой температуре и низком давлении", и "процессы пиролиза при высокой температуре и низком давлении".

Многие другие методы упоминались или предлагались для уничтожения химического оружия (см. Приложение А), но ни один из них не стал серьезным кандидатом. Они либо слишком неразвиты для того, чтобы иметь шансы на своевременное внедрение, либо обладают недостатками по сравнению с более развитыми технологиями.

Один из методов был исключен из доклада NRC по политическим соображениям, но он принадлежит любому серьезному широкому техническому обсуждению демилитаризации химического оружия. Это применение подземных ядерных взрывов^{10,11}. Хотя глубокий технический анализ и показывает, что этот метод не свободен от проблем, он все еще обладает потенциалом помочь в уничтожении больших арсеналов. Два весьма серьезных преимущества этого подхода таковы: во-первых, при создаваемых ядерным взрывом физических условиях большие количества боевых отравляющих веществ будут мгновенно превращены в атомы, и, во-вторых, в этом случае не нужно будет проводить демонтаж реальных боеприпасов, хотя их и нужно будет перевозить, что представляет собой наиболее деликатную и дорогую фазу уничтожения химического оружия. Хотя эта идея вряд ли будет принята на Западе, для России ядерный вариант может оказаться привлекательным. Его преимущество заключается в возможности уничтожения больших количеств химического оружия за сравнительно короткое время, и он все еще остается наименее неудобным решением для уничтожения большого количества химических боеголовок. Тем не менее, для того, чтобы считать ядерное разрушение химического оружия надежным, чистым, и несомненно эффективным по стоимости подходом, необходимо провести более детальный анализ.

ОБЗОР МЕТОДОВ УНИЧТОЖЕНИЯ

Несмотря на то, что имеется большое количество возможных методов, которые могут быть применены для уничтожения химического оружия, очень немногие из них применялись на деле, и даже они обладают недостатками и ограничениями.

Методы, соответствующие первой стратегии, не приводят к адекватному разрушению боевых отравляющих веществ, поскольку они не достигают достаточного уровня разрыва фосфор-метилового связи. У более агрессивных методов, соответствующих второй стратегии, имеются проблемы, связанные с неполным преобразованием органических соединений в неорганические, т.е., неполная минерализация всех элементов исходного вещества. Следовательно, во многих процессах высокотемпературного сжигания или пиролиза необходимо дожигание для полной минерализации выбрасываемых газов. Кроме того, имеются специфические проблемы для конкретных методов. Например, коррозия покрытия реактора ионами фтора представляет особую проблему для метода СКОВ, а сорбция отравляющего вещества в массе микробных клеток или в удерживающей ферменты матрице является специфической проблемой биологических методов.

Представляется, что в ближайшем будущем реальными возможностями будут обладать только метод сжигания типа программы JACADS, и, возможно, применение подземных ядерных взрывов в исключительных ситуациях, которые могут иметь место в России. Оба этих метода дорогостоящи и характеризуются весьма строгими требованиями, и ни один из них не позволяет создать мобильных установок уничтожения. И даже если эти методы будут использованы для уничтожения большей части арсеналов США и России, они могут оказаться менее удобными для уничтожения арсеналов других стран. Представляется, что в особенности для последнего случая, было бы необходимо добавить к методам уничтожения химического оружия технологии, не требующие дорогих реактивов или больших капиталовложений в оборудование, не опасные для окружающей среды, и способные работать в мобильном

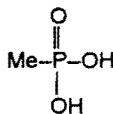
варианте, позволяя обрабатывать нетранспортабельные запасы химического оружия.

С этой целью мы исследовали возможность применения фотокаталитических процессов, чтобы увидеть, смогут ли они заполнить пробел в методах демилитаризации химического оружия, и смогут ли они быть подготовлены к эксплуатации к периоду выполнения требований конвенции. Этот подход является расширением упоминавшегося ранее применения УФ-излучения для образования радикалов OH[•]. Метод предлагался ранее для разрушения окисляющих веществ, таких, как O₃ или H₂O₂. Однако, этот процесс требует непрерывного добавления этих реактивов. Рассматриваемый здесь фотокаталитический подход заключается в образовании OH[•] на месте при фотоокислении воды на каталитической поверхности. Перед описанием результатов наших предварительных исследований мы опишем сначала химическую физику гетерогенного фотокатализа.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Детальное описание физики процесса приведено в Приложении Б. В двух словах, УФ-излучение используется для освещения полупроводника (диоксида титана). Фотоны УФ-излучения обладают энергией, достаточной для возбуждения электронов в полосу проводимости диоксида титана и образования электрон-дырочной пары. Если электрон удаляется до того, как рекомбинирует с дыркой, то энергия дырки будет достаточно велика для окисления практически любого органического соединения, и, в частности, разрушения P-C связи.

Были проведены достаточно обширные исследования возможности применения этого принципа для обработки водных отходов¹². Здесь мы сообщим об экспериментах для изучения перспектив этого подхода для окисления нервно-паралитических веществ. Из-за очевидной опасности использования таких веществ мы выбрали в качестве реактива для испытаний метилфосфоновою кислоту (МФК).



МФК очень похожа на зарин, который получается из нее заменой одной группы OH на F и одного атома H на изопропил. Уже была показана возможность разрушения P-C связи в бутил-, бензил-, и фенил-гомологах МФК¹³. Однако, о разрушении P-Me связи, наиболее устойчивого остатка нервно-паралитических веществ после деградации, пока не сообщалось. Мы полагаем, что разрушение метилфосфоновою кислоты аналогично разрушению нервно-паралитических веществ, хотя, очевидно, при этом будут возникать другие конечные продукты. Тем не менее, достижение разрыва P-Me связи сильно поддерживает потенциальные приложения к более летальным веществам. Фотохимическое окисление производится при одновременном облучении и аэрации водных дисперсий диоксида титана, содержащих МФК. Степень реакции определялась измерением концентрации неорганических фосфатов (ортофосфата), образовавшихся в реакции; детали этой процедуры приведены в Приложении В.

Подробное техническое описание наших результатов и их научные приложения приводятся в Приложении Г. На рис. 2 показана зависимость выхода ортофосфата от начальной концентрации МФК. На рис. 3 показана зависимость выхода от концентрации диоксида титана. Кривые для двух разных концентраций МФК перекрываются, в соответствии с проявляющейся зависимостью нулевого порядка этих составляющих. На рис. 4 показана типичная зависимость выхода от длительности облучения. Эти результаты ясно показывают, что катализ фотоокисления МФК диоксидом титана может быть достигнут при облучении аэрированной водной дисперсии титана, содержащей органические вещества. Например, образцы по 4 мл метилфосфоновою кислоты с концентрацией от 0,5 ммоль до 10 ммоль были полностью минерализованы до ортофосфата менее, чем за 100 минут, при облучении ртутно-ксеноновой дуговой лампой мощностью 200 Вт.

Рисунок 2: выход ортофосфата в зависимости от начальной концентрации метилфосфоновою кислоты при концентрации диоксида титана в 0,5 г/дм³ после 45 минут облучения.

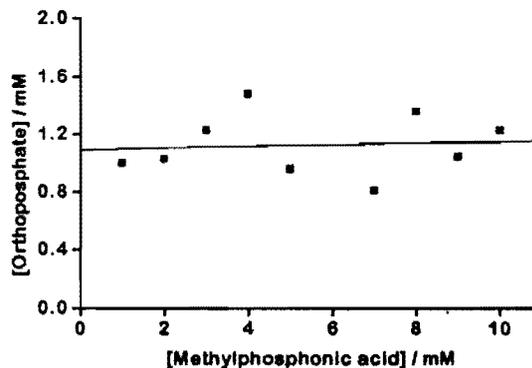


Рисунок 3: выход ортофосфата в зависимости от загрузки диоксида титана при начальных концентрациях МФК 1 ммоль (■) и 2 ммоль (○) и при длительности облучения 10 минут.

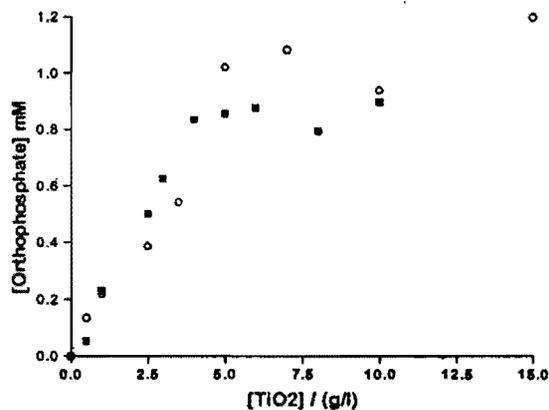
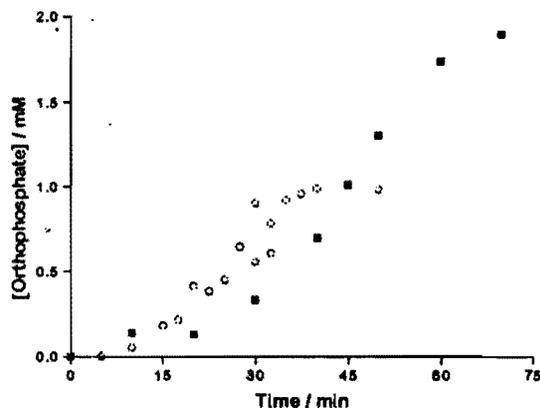


Рисунок 4: выход ортофосфата в зависимости от длительности облучения в минутах при начальных концентрациях МФК 1 ммоль (○) и 2 ммоль (■) и концентрации диоксида титана в 0,5 г/дм³.



Однако, хотя и ясно, что фотокаталитическое окисление может эффективно уничтожить и минерализовать фосфоорганическую кислоту, подобную тем, что используются в нервно-паралитических веществах типа зарина, табуна и др., в наших исследованиях не были затронуты некоторые важные вопросы, на которые надо получить

ответы. Например, "Насколько полно каталитическое окисление?", или, другими словами, сколько "девятко" может быть достигнуто в результате процесса? Этот аспект подвергается детальному изучению, так же, как и оптимизация процесса уничтожения МФК. Вскоре будут опубликованы дальнейшие результаты. Однако, здесь надо заметить, что поскольку обработанный образец может быть обработан повторно, то можно будет достичь высокой степени уничтожения. Другие вопросы, которые надо еще изучить, связаны со степенью уничтожения, которая может быть достигнута, и с практичностью этого метода для уничтожения больших количеств нервно-паралитических веществ.

Во-первых, мы отметим сравнительную легкость минерализации нервно-паралитических веществ по сравнению с минерализацией МФК. Как отмечалось ранее, основным препятствием для разрушения большинства нервно-паралитических веществ является разрыв Р-С связи. Но, например, присутствие F в зарине и зомане ослабляет Р-Ме связь и облегчает ее разрыв. Однако, влияние фтора на фотокатализатор неизвестно и требует изучения. Если обнаружится эффект отравления, то его надо будет преодолеть, возможно, гидролизом Р-F связи до фотокаталитической обработки для гораздо более прочной к разрыву связи Р-С. Образование ионов фтора не может стать препятствием ни для утилизации, ни для сохранности стенок реактора от разгедания, если обработка будет проводиться в разбавленном растворе, и, кроме того, стеклянные стенки фотокаталитического реактора будут защищены от разгедания фтором двуокисью титана. Другие составляющие, такие, как CN, эфиры и тиоэфиры, легко гидролизуются и претерпевают полную минерализацию. Поэтому, по крайней мере с химической точки зрения, концепция фото-окисления может быть использована для уничтожения нервно-паралитических веществ.

Рассмотрим теперь возможность уничтожения, скажем, одной тонны нервно-паралитического вещества в год. На рис. 4 показано, что без значительных усилий по оптимизации возможно уничтожить 1 ммоль МФК, растворенного в 4 мл, в течение 10 минут. Предположив, что степень уничтожения МФК, достигнутая в наших экспериментах, удовлетворяет допустимому стандарту, это соответствует примерно 0,5 мг за 10 минут. Для уничтожения одной тонны в год, или примерно 20 г за 10 минут, необходимо увеличить масштаб в 40 000 раз. Если предположить, что эффективность уничтожения не может быть улучшена, например, за счет улучшения ввода света в реактор (что, возможно, является слишком пессимистичным), то единственным способом увеличения производительности будет увеличение реактора. Объем жидкости в данном эксперименте равнялся 4 см³, и она была размещена в трубке кипятильника диаметром 1,5 см. Поэтому увеличение длины трубки реактора до 1,25 м увеличит производительность примерно в 50 раз. Удвоение диаметра трубки и ее облучение со всех сторон доведет общий выигрыш до примерно 400. Использование ста трубок реактора позволит довести увеличение производительности до требуемого значения в 40 000 раз. Это количество трубок в квадратной решетке 10 x 10 с соответствующим размещением УФ-облучателей займет общую площадь примерно в 1 м². Общий объем, необходимый для размещения трубок реактора и ламп, будет поэтому ненамного больше 1 м³. Это небольшая система, которая легко может быть сделана мобильной, и эта особенность имеет большое значение с точки зрения охраны окружающей среды, поскольку она не потребует транспортировки самих отравляющих веществ.

Мощность лампы, использованной в описанных в этой статье экспериментах, равнялась 200 Вт. Установка лампы, соответствующей трубкам метровой длины, определяет общий уровень мощности в 15 кВт. При трехфазном питании напряжением в 250 В потребуются ток в 20 А на фазу, что вполне разумно и легко может быть обеспечено в месте расположения мобильной установки. Кроме того, поскольку предварительные эксперименты проводились с очень слабым раствором метилфосфоновой кислоты, потребуется развести нервно-паралитическое вещество. Если взять зарин с молекулярным весом 140 как пример, то в литре будет около 7 молей. Поэтому потребуются фактор разведения около 3500, хотя эта величина может быть уменьшена, если общая скорость уничтожения будет увеличена. Однако, преимуществом работы с сильно разбавленными раст-

ворами будет то, что сток будет разбавленным, и потребует очень малой дополнительной обработки перед сбросом, если она вообще окажется необходимой.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В заключение, можно сказать, что наши эксперименты показали, что фотокаталитическое окисление обладает потенциалом для того, чтобы стать основой дешевой, гибкой и весьма мобильной системы уничтожения нетранспортабельных боевых отравляющих веществ, которые расположены на разбросанных площадках в не очень больших количествах. Этот подход может оказаться приемлемым в тех случаях, когда сжигание, с предшествующей дезинтоксикацией, или без нее, не может решить проблемы. Технология, описанная в нашей работе, является единственной технологией (за возможным исключением плазменного факела, разработанного фирмой Вестингауз¹⁴), имеющей реальные шансы справиться с такими случаями.

Как важно иметь мобильную систему, показывают последние новости, в которых сообщалось о том, что утечка из химических боеприпасов США может стать серьезной угрозой в следующем десятилетии, и что Армия США разрабатывает аварийный план утилизации ракет и боеголовок¹⁵. Мобильная система может также оказаться полезной при утилизации малых количеств нервно-паралитических веществ, которые недавно были обнаружены в Японии у религиозной группы.

В особой ситуации, которую можно ожидать в странах, в которых боевые отравляющие вещества были оставлены прошлыми захватчиками¹⁶, эта технология может предложить наибольшие шансы на создание гибкой, мобильной, малогабаритной и дешевой системы уничтожения химического оружия. Легкий доступ к этой технологии может также убрать важное препятствие для присоединения некоторых стран третьего мира к конвенции по химическому оружию.

ПРИЛОЖЕНИЕ А ОБЗОР РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ДЕМИЛИТАРИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ

А.1. Стратегия 1: Дезинтоксикация

Низкотемпературная дезинтоксикация в жидкой фазе. Это название обычно относится к нейтрализации щелочным гидролизом. Химическая нейтрализация зарина водным раствором гидроксида натрия освобождает фтористый натрий, значительно уменьшая токсичность, и хотя нейтрализация VX водным раствором гидроксида натрия не приводит к такому же уменьшению токсичности, токсичные продукты процесса нейтрализации легко уничтожаются при добавлении перекиси водорода. Однако, химическая нейтрализация не разрывает связи Р-С, которая с наибольшим трудом формируется в процессе производства¹⁷. Поскольку энергия Р-С связи не больше энергии других связей фосфора (энергия Р-С связи равна -300 кДж/моль, энергия связи Р-О примерно такая же, тогда как энергия связи Р=О равна -500 кДж/моль, а энергия связи Р-F равна -460 кДж/моль), разрыв энергии связи Р-С требует большей энергии активации, в особенности, если алкил является метилом, и в результате этого связь становится особенно прочной^{18,19}. На деле эта характеристика связи может использоваться для обнаружения производства отравляющих веществ в потоке отходов, поскольку связь Р-Ме может появляться в продуктах деградации интересующих веществ в форме МФК и других производных²⁰.

Окисление во влажном воздухе (ОВВ). В этом методе органические вещества окисляются в разбавленной жидкой водной матрице при температуре в 200 - 300 °С; давление, необходимое для поддержания жидкой фазы, лежит в пределах 16 - 186 бар. В этом процессе воздух (или воздух, обогащенный кислородом) и исходная водная смесь сжимаются и при необходимости нагреваются, и смесь подается в реактор. В этом методе фосфоросодержащие вещества разлагаются очень быстро, но в результате образуется большое количество низкомолекулярных соединений, которые окисляются значительно медленнее; считается, что Р-С связь реагирует медленно.

А.2. Стратегия 2: Минерализация

Сверхкритическое окисление в воде (СКОВ). Вода в надкритическом состоянии является привлекательной средой для реакций окисления, поскольку она обеспечивает высокую растворимость как органических веществ, так и кислорода, и поскольку при этом отсутствуют обычные проблемы переноса и смешивания, связанные с реакциями в двух или более фазах. Свойства надкритической воды (т.е., воды при температуре более 450 °С и давлении более 250 бар) сильно отличаются от свойств жидкой воды при обычных условиях. Они гораздо больше похожи на свойства пара. Диэлектрическая постоянная при 450 °С и 250 бар равна 2, а константа ионной диссоциации уменьшается с 10^{-14} до 10^{-23} . Надкритическая вода ведет себя как неполярная жидкость. Ее свойства растворителя больше похожи на свойства органической жидкости малой полярности и поэтому углеводороды становятся растворимыми, а неорганические соли - нерастворимыми. Гетероатомы, преобразованные в неорганические соединения высокой степени окисления, могут быть осаждены как соли при добавлении какого-либо основания. Скорости реакции могут быть высокими, а окисление может быть доведено до конца, в отличие от процесса ОБВ.

Окисление при низкой температуре и низком давлении.

А - Химическое окисление. Оно означает добавление мощных окислителей, таких, как соли пероксидисульфатов, органические перекиси, двуокись хлора, перекись водорода, и озон. Например, Ливерморская лаборатория им. Лоуренса предложила использовать пероксидисульфат, произведенный в электрохимическом процессе, однако, в этом процессе образуется большое количество отходов сульфатов и серной кислоты.

Б - Электрохимическое окисление. Промежуточные электрохимические процессы приводят к образованию реакционноспособных ионов, таких, как Ag^{2+} , Co^{3+} , или Fe^{3+} , которые могут реагировать с органическими веществами и водой, образуя углекислый газ. При этом могут быть окислены и гетероатомы: сера до сульфата, фосфор до фосфата, и т.д. Однако, одним из недостатков является потребление электроэнергии, составляющее 800 кВт в течение всех суток на одну тонну зарина в год, что в несколько раз больше теплоты сгорания самого вещества. Другим недостатком является то, что разлагаемые органические материалы могут подвергаться полимеризации, образуя нерастворимые материалы. Однако, в последних лабораторных экспериментах была достигнута эффективность разрушения зарина, равная 99,9999%.

В - Биологическое окисление. Представляется, что наиболее обещающий подход связан с прямой дезинтоксикацией накопленных фосфоорганических нервно-паралитических веществ при помощи клеточных или ферментных реакций, биодеградации и минерализацией продуктов реакции химического разрушения нервно-паралитических веществ зарина и VX, причем биодегградация будет использоваться как завершающий процесс обработки водных отходов других процессов дезинтоксикации, таких, как химическое или термическое окисление. Недавно была выделена фосфоорганическая гидролаза, способная уничтожить зарин оружейного качества менее чем за час при концентрации до 1,1 М. Были отождествлены несколько ферментных и клеточных систем, способных разрывать Р-С связь и разрушить метилфосфонатные продукты гидролиза вещества²¹. Однако, следует рассмотреть остаточную токсичность от сорбции отравляющих веществ в массе микробных клеток или в удерживающей ферменты матрице. Кроме того, способность ферментов или клеточных процессов к полному уничтожению отравляющих веществ (например, с эффективностью более 99,99%) еще не была продемонстрирована в практической системе реактора. Более того, любая биологическая обработка потоков отходов процесса, скорее всего, потребует введения первичной стадии обратного осмоса или испарения для удаления солей, накопившихся при нейтрализации рН и галогенных ионов, выделившихся при деградации отравляющего вещества.

Г - Процессы, контролируемые УФ-излучением. УФ-излучение может разлагать озон или перекись водорода с образованием радикалов гидроксила, которые, в свою очередь, могут окислять большинство органических соедине-

ний. Публикаций по обработке концентрированных органических отходов или боевых отравляющих веществ этим методом было немного, и кажется, что лучшим применением этой технологии была бы окончательная обработка разбавленных растворов после основного разложения и окисления, выполненных с помощью других методов.

Процессы пиролиза при высокой температуре и низком давлении.

А - Процессы на расплавленных металлах. Металлы (такие, как железо, медь или кобальт) при температуре около 1650 °С могут термически разлагать и растворять органические вещества с образованием шлака. Разлагаемое вещество закачивается со дна ванны, в которой находится расплавленный металл. Вещество разлагается на небольшие молекулы или атомы и распределяется внутри ванны. Образующиеся газы выходят в систему контроля загрязнения воздуха, в которой заканчивается окисление и удаляется твердая составляющая. Расплавленный неорганический шлак, нерастворимый в жидком металле, поднимается вверх и снимается. Ванны с металлов в принципе пригодны для разрушения отравляющих и энергетических веществ. Они могут расплавить металлические детали, разрушая все находящиеся на них остатки отравляющих веществ. Однако, металлические печи не исключают необходимости в процессе сжигания; образующиеся газы должны окисляться в отдельном устройстве. Скорее всего, эти газы будут очень грязными, с сажей от пиролиза металла и с частицами шлака.

Б - Плазменно-дуговые факелы. Они образуют ионизованную плазму с температурой в 3000 - 12000 К. При таких высоких температурах вещества отходов могут быть полностью пиролизированы. Органические вещества в присутствии небольшого количества кислорода будут окисляться до газов, состоящих в основном из водорода, окиси углерода, двуокиси углерода, и небольших углеводородов (метана, этана и пропана). Источником кислорода может быть пар или используемый для создания плазмы воздух. Образующиеся газы - это топливо с низкой теплотворной способностью, которое может сжигаться при добавлении воздуха. Одним из преимуществ плазменной дуги перед сжиганием может быть то, что она действует как двухступенчатая система: сначала, как дезинтоксикационный реактор (плазменная дуга), а затем как разрушающий реактор (как дожигатель или каталитический окислитель). Время прогрева и тушения дуговых вешей очень мало (около 5 минут при устойчивой работе). Эта особенность удобна для обеззараживания металлических деталей.

В - Газификация. Это процесс, в котором частичное окисление распыленного угля с паром и воздухом приводит к образованию горючего газа. Было предложено смешивать боевые отравляющие вещества с сырьем газификационного реактора, что позволит уничтожить его в две стадии: начальное преобразование паром при высокой температуре и последующее сжигание. Так же, как и для других процессов при высоких температуре и давлении, ожидается, что может возникнуть проблема разъедания покрытия реакторов кислотными продуктами реакции, такими, как HF.

Г - Процесс дезинтоксикации "Синтетика". В этом процессе исходный материал испаряется в высокотемпературном паре (700 °С), где будет происходить пиролиз, и некоторые другие реакции с паром. Подходящим испарителем для боевых отравляющих веществ может быть испаритель с движущимся основанием, который состоит из опускающегося основания из шаров однородного размера, содержащего реагирующий щелочной материал, который будет частично нейтрализовать вещество. Пар, содержащий оставшиеся органические вещества, пар и продукты реакции с паром, будет выходить из испарителя в дезинтоксикационный реактор. В этом реакторе материал будет нагреваться электрическим током до высокой температуры, обычно равной 1300 °С. Окончательный газовый поток нейтрализуется. Основным преимуществом парового реформинга является распределение образующихся продуктов. Продукты реакции с паром отличаются от продуктов реакции с кислородом. Расчеты равновесия показывают, что при очень высокой температуре реформинга продукты, причиняющие беспокойство (такие, как NO_x , SO_x и твердые частицы), не образуются.

Окисление при высокой температуре и низком давлении.

А - Каталитическое окисление на смоченном основании. В этом методе в качестве теплопередающей среды используется основание из смоченных гранул. Материал поддерживается в равновесии газовым потоком, в основном состоящем из воздуха. Основание действует как хорошо перемешанный реактор с высокой тепловой инерцией. Температура поддерживается сравнительно невысокой, около 900 - 1000 °С, что понижает возможность образования NO_x , диоксинов и СО. Тестообразные органические материалы, содержащие до 25% воды, успешно разрушались в устройствах коммерческого размера. Для достижения высокой степени разрушения со смоченным основанием необходимо дожигание, завершающее процесс разрушения. Оборудование со смоченной подушкой может быть использовано для обработки продуктов гидролиза и взрывчатых веществ. Можно обрабатывать и твердые вещества, такие, как размельченные упаковочные материалы и металлические детали. Важно отметить, что на подушке из песчаника или доломита удаляется большая часть кислотных составляющих.

Б - Расплавленная сода. Расплав с температурой 900 - 1000 °С используется в воздушной среде, в которой окисляются смеси горючих твердых веществ, органических жидкостей, водных растворов и/или ила. Кислотные продукты окисления отравляющих веществ будут реагировать, образуя соли, которые растворятся в содовой ванне. Выходящие газы должны пройти через фильтр для удаления образующихся в ванне мелких частиц, и в процессе, скорее всего, потребуются дожигание. С другой стороны, башенная схема с противотоком расплавленной соли может быть использована как дожигатель для удаления кислотных газов в потоке отходов от других процессов.

В - Каталитическое окисление. В этом процессе используется катализатор окисления с природным газом для нагрева катализатора до рабочей температуры в 500 °С. Эта технология обычно приложима к конечной очистке очень разреженных газовых потоков. С некоторыми изменениями, возможно с электрическим нагревом, он может быть использован как замена дожигателя в системе "базовой технологии".

Другие технологии

Некоторые другие методы, не связанные напрямую с первой или второй стратегией могут быть рассмотрены в качестве альтернативы "базовой технологии", но их применимость неопределенна из-за отсутствия понимания их химии или природы продуктов реакции. В каждом из этих случаев не сообщалось о разрушении боевых отравляющих веществ, но аргументом в пользу их рассмотрения является то, что они с успехом использовались для обработки других загрязнителей окружающей среды (например, полихлорбифенилов). В частности, применение ионизирующего излучения или реакций с водородом и серой упоминались в докладе комитета NRC²².

Проникающее ионизирующее излучение. Рентгеновское излучение, гамма-лучи от распада ^{60}Co и излучение отработанного реакторного топлива может быть использовано для изменения химической структуры веществ, и этот метод сейчас активно исследуется. Возможно, что этот подход может быть применен к оружию, содержащему боевые отравляющие вещества. Этот процесс может быть применен к снаряженному оружию, такому, как артиллерийские снаряды, мины, и ракетные боеголовки, содержащим боевые отравляющие вещества, и поэтому требующих дезинтоксикации заряда перед извлечением.

Гидрогенизация. Органические вещества с высоким содержанием серы для ее извлечения в виде H_2S обычно обрабатываются водородом. Сейчас разработан процесс гидрогенизации для аналогичного извлечения хлора. Не исключено, что другие гетероатомы (такие, как Р или F) также будут реагировать с водородом при определенных условиях; это должно быть еще доказано.

Процесс Адамса. Этот процесс разрушения органических соединений основан на взаимодействии с элементарной серой при температуре в 500 - 600 °С. При этом образуются газообразные и твердые продукты. Такие газы, как CS_2 , COS , HCl , и H_2S , должны быть извлечены для

дальнейшего уничтожения. Твердые образующиеся частицы состоят из высокомолекулярных соединений углерода и серы неопределенного состава, в состав которых могут входить другие гетероатомы (Р, Cl, F и O) исходного органического вещества.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б ГЕТЕРОГЕННОЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Исследования фотокатализа в полупроводниках активно велись в 70-х и начале 80-х г.г. для создания фотоэлектрохимических и микрофотоэлектрохимических систем преобразования солнечной энергии в химическую²³. Была показана эффективность гетерогенного фотокатализа для полного окисления органических веществ²⁴⁻²⁸. Иногда эта фотокаталитическая активность была нежелательной, как при развале связующих веществ в краске, а иногда желательной, как при разложении токсичных примесей²⁹.

Окислительное разложение обычно проводилось при помощи суспензий частиц полупроводника в водном растворе (а иногда на фиксированном основании), облучаемых ближним УФ-излучением, и в присутствии O_2 , ведущего к полной минерализации органических составляющих. Для этой цели лучше всего применять полупроводниковые окислы (из-за их относительной стабильности); среди них чаще всего использовалась двуокись титана, которая показала себя как эффективный фотокатализатор окислительного разложения широкого круга органических соединений³⁰.

Полупроводник - это материал, характеризующийся непрерывным распределением энергетических уровней. Между самой верхней заселенной молекулярной орбиталью (НО-МО) и самой нижней незаселенной молекулярной орбиталью (LUMO) имеется щель. Орбитали НОМО и LUMO называют также валентной зоной и зоной проводимости. При тепловом или оптическом возбуждении электроны (e^-) могут возбуждаться и переходить в зону проводимости, оставляя равное количество дырок (h^+) в валентной зоне. После возбуждения электрон зоны проводимости движется в кристаллической структуре случайным образом и на определенной стадии рекомбинирует с дыркой, возвращаясь в валентную зону. После рекомбинации электрон и дырка перестают быть свободными. Среднее время существования электрона или дырки между рождением и рекомбинацией называется временем жизни носителя заряда. Значения времени жизни лежат в пределах от 10^{-9} до 10^{-6} секунды³¹. Электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны обладают определенной энергией по отношению к частицам в растворе. Их реакционная способность по отношению к этим частицам может быть описана энергетически окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП), который является мерой электронного сродства в окислительно-восстановительной системе. Чем больше положительное значение ОВП, тем больше электронное сродство и тем меньше тенденция отдавать электроны³².

Имеется много доступных полупроводниковых материалов, но лишь немногие из них пригодны для катализа фотоминерализации широкого круга органических веществ. В случае очистки воды катализатор должен быть фотоактивным, способным использовать ближнее УФ-, или, предпочтительнее, видимое излучение, биологически и химически инертным, фотостабильным (т.е., не подверженным фотоанодной коррозии), и дешевым. Для того, чтобы полупроводник был фотохимически активным как катализатор минерализации, положительный ОВП фотовозбужденной валентной зоны должен быть достаточно велик для того, чтобы образовывать адсорбированные OH^\cdot радикалы, которые впоследствии будут окислять органический загрязнитель, а отрицательный ОВП фотовозбужденного электрона в зоне проводимости должен быть достаточно для восстановления O_2 . Схематическое представление энергетики общего процесса показано на рис. 5.

Среди исследованных полупроводниковых фотокатализаторов наиболее активной представляется двуокись титана³³. Кроме того, несмотря на то, что двуокись титана поглощает только УФ-излучение (ширина энергетической зоны равна $E_g = 3,2$ эВ), она дешева, нерастворима в большинстве случаев, фотостабильна и неядовита. На рис. 6 фотокаталитическая окислительная способность двуокиси титана сравнивается с несколькими окислительно-восстанови-

тельными парами. Широкая применимость этого материала очевидна. Однако механизм окисления до сих пор до конца не понят. Ясно то, что для эффективности катализатора различные процессы переноса электронов через поверхность (включая реакции e^- и h^+ с адсорбированными молекулами) должны эффективно конкурировать с основным путем деактивации - электрон-дырочной рекомбинацией. Это может происходить как в одиночных реакциях, так и в последовательности из нескольких этапов, включающих нерегулярности поверхности, иногда называемые поверхностными состояниями. Примеры конкурирующих реакций приведены ниже (R1-R4).

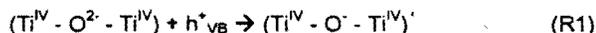


Рисунок 5: схематическое представление модели энергетических зон общего процесса полупроводникового фотокатализа при очистке воды.

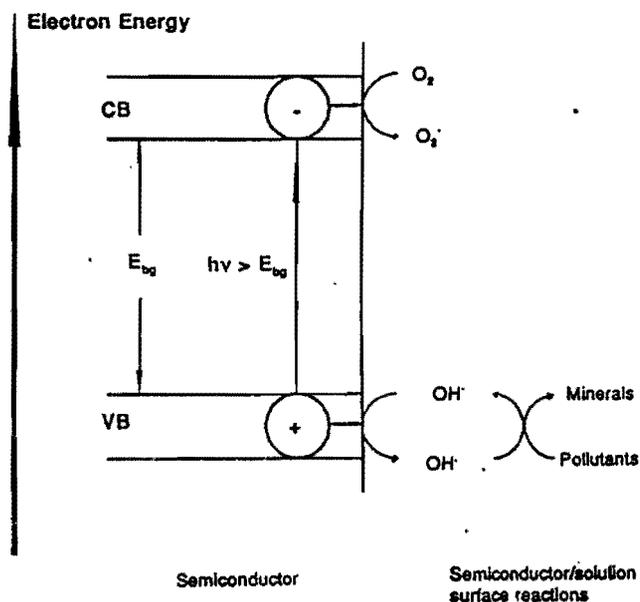
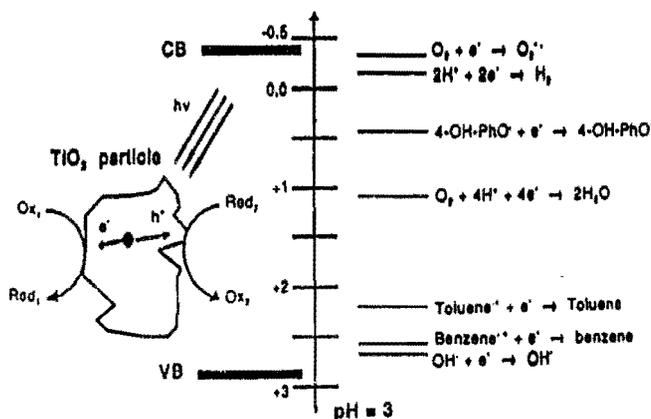
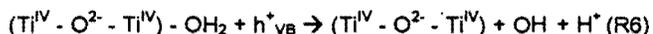
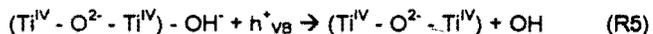


Рисунок 6: Простая схема облучаемой полупроводниковой частицы и последующих окислительно-восстановительных реакций. На шкале ОВП показаны потенциалы зоны проводимости и валентной зоны и некоторых окислительно-восстановительных пар.



Высокая скорость электронно-дырочной рекомбинации требует, чтобы Red_2 и Ox_1 были адсорбированы до светового возбуждения фотокатализатора двуокиси титана.

Однако, имеется много указаний на то, что поверхность двуокиси титана, погруженная в водный раствор, претерпевает активную гидратацию и гидроксидизацию, так что для прямого окисления органических соединений дырками позиций Ti^{IV} будет очень мало. Поэтому захват дырок при поверхностном переносе электронов будет в основном приводить к образованию связанных на поверхности радикалов OH^{\cdot} (R5 и R6), которые и будут в основном осуществлять фотокаталитическое окисление органических молекул в растворе.



Очевидно, что вода является важным фактором в минерализации органических соединений; в отсутствие воды фоторазложение либо отсутствует, либо идет очень медленно. Это поддерживает механизм, основанный на образовании радикалов OH^{\cdot} и последующем окислении этих соединений. Кроме того, важен и адсорбированный кислород, поскольку он захватывает электроны, замедляя электронно-дырочную рекомбинацию:



И снова в отсутствие кислорода фотоокисление является очень слабым.

Даже в том случае, когда окисление органических соединений возникает в основном при взаимодействии с радикалами OH^{\cdot} , нельзя пренебречь прямым окислением адсорбированных органических соединений дырками с образованием органического радикала-катиона, поскольку дырки участвуют в неводном фотоокислении как основные окисляющие агенты. Поэтому в литературе последних лет оба механизма упоминаются как действующие в водных растворах. Однако, когда происходит взаимодействие с радикалами OH^{\cdot} , эти образующиеся под действием света окисляющие агенты не мигрируют очень далеко от фотовозбужденного активного центра на двуокиси титана, и процесс разложения должен происходить либо на поверхности фотокатализатора, либо на расстоянии нескольких атомных диаметров от его поверхности. Поэтому предварительная адсорбция органических соединений все равно необходима.

ПРИЛОЖЕНИЕ В ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРТОФОСФАТА

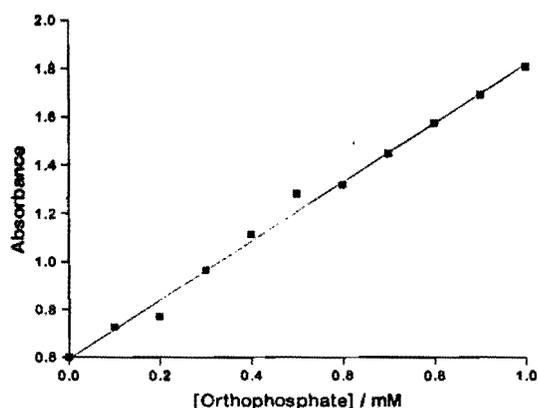
Известно, что при перемешивании водных растворов неорганического фосфата (ортофосфата) и подкисленного молибдата аммония они реагируют с образованием желтого комплекса фосфомолибдата³⁴, что можно определить количественно по поглощению видимого и УФ-излучения. В частности, мы обнаружили, что для определения образцов ортофосфата в диапазоне концентраций от 0,1 до 1 ммоль на длине волны 320 нм подходит раствор, содержащий 9 частей молибдата аммония (4 ммоль) и 1 часть ортофосфата. Поэтому было предложено проводить определение ортофосфата для слежения за степенью разложения МФК.

Для проведения исследования мы предположили, что разложение МФК до ортофосфата не сопровождается образованием заметных количеств фосфорсодержащих промежуточных соединений. Поэтому мы считали, что в любой момент сумма концентраций МФК (исходного продукта) и ортофосфата (конечного продукта) равна начальной концентрации МФК. На основе этого предположения была получена рабочая кривая для выхода ортофосфата при фотокаталитическом окислении раствора МФК (1 ммоль), показанная на рис. 7. Каждая точка на кривой была получена при измерениях поглощения на длине волны 320 нм смеси 9 частей молибдата аммония (4 ммоль) и 1 часть общего фосфора (суммы концентраций МФК и ортофосфата в 1 ммоль). На рисунке показана также прямая, полученная по методу наименьших квадратов; уравнение этой прямой, включающее стандартные отклонения, имеет следующий вид:

Погл. = $(1,220 \pm 0,036)$ Конц. ортофосфата + $(0,592 \pm 0,048)$

Зависимость на рис.7 применима также к анализу продуктов реакций, в которых концентрация МФК была выше 1 ммоль; для этого перед измерениями поглощения следует разбавить образцы до 1 ммоль. Для образцов с концентрацией, меньшей 1 ммоль, измерения изменялись так, что смесь образца и реактива содержала 0,1 ммоль общего фосфора и 3,6 ммоль молибдата аммония (стандартные условия измерений).

Рисунок 7: калибровочная кривая для выхода ортофосфата при разложении.



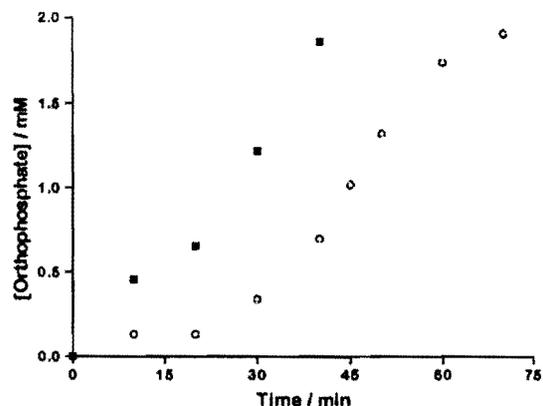
ПРИЛОЖЕНИЕ Г ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поначалу эксперимент проводился для того, чтобы определить, будет ли ортофосфат, ожидаемый продукт окисления МФК, адсорбироваться на порошке двуокиси титана в условиях наших исследований фотокатализа. Раствор, содержащий 1 ммоль ортофосфата и 0,5 г/л двуокиси титана, облучался в течение 1 часа и затем анализировался на ортофосфат при помощи фосфомолибдатого теста, описанного в Приложении В. Результат этого эксперимента показал, что за время облучения концентрация ортофосфата не уменьшилась и, следовательно, не было заметной адсорбции ортофосфата на фотокатализаторе двуокиси титана. Поэтому было решено использовать обнаружение ортофосфата для контроля за степенью разложения МФК при фотокатализе на двуокиси титана.

На рис.4 показана типичная зависимость концентрации ортофосфата от длительности облучения при исследованиях фотоокисления МФК в дисперсии двуокиси титана (0,5 г/л). Следует отметить, что было проведено сравнение данных для двух различных концентраций МФК (1 ммоль и 2 ммоль), причем наблюдалось хорошее согласие начальной кривизны кривых выхода продукта для обоих случаев. Аналогичные результаты были получены для концентрации 0,5 ммоль МФК. Эти данные показывают, что на начальной стадии реакции ее скорость имеет нулевой порядок по концентрации МФК (вывод, полученный Фоксом и др.³⁵ для разложения фенил-, бутил- и бензилфосфоновых кислот). Это поведение характерно для гетерогенных реакций, подчиняющихся кинетике Ленгмюра-Хиншеллуда³⁶, и оно указывает на то, что скорость реакции определяется поверхностным процессом, а не переносом МФК к поверхности двуокиси титана. Еще одно указание на нулевой порядок процесса было показано на рис.2, где представлена зависимость выхода ортофосфата от начальной концентрации МФК при облучении образца в течение 45 минут в присутствии 0,5 г/л двуокиси титана.

Хотя скорость реакции и имеет нулевой порядок по отношению к МФК, ее зависимость от времени более сложна, как показывают данные на рис.4 для фотоокисления раствора с концентрацией МФК в 2 ммоль. В частности, наблюдалось увеличение скорости реакции до предельного значения в течение первых 45 минут облучения и ее постоянство до тех пор, пока не разложится остаток МФК.

Рисунок 8: выход ортофосфата в зависимости от времени облучения при начальной концентрации МФК в 2 ммоль и 0,5 г/л двуокиси титана; начальная температура образца равна 21 °C (○) и 50 °C (■).



Наблюдаемое постоянное увеличение скорости реакции в течение первых 45 минут облучения указывает на проявление поведения Аррениуса, т.е. пропорциональность логарифма скорости обратному значению абсолютной температуры. Измеренная начальная температура образца равнялась 21 °C, а после примерно 45 минут облучения температура достигла предельного значения в 50 °C. Поэтому было решено предварительно нагреть образцы до этой температуры до облучения и изучить зависимость выхода ортофосфата от времени. На рис.8 сравниваются данные, полученные с предварительным нагревом и без него, и они показывают, что после предварительного нагрева скорость реакции не меняется со временем и равна предельному значению для рис.4, т.е. 45 мкмоль/мин. Для исключения возможности термического разложения МФК при 50 °C был проведен бланковый эксперимент без облучения. Анализ на ортофосфат образца с 1 ммоль МФК, проведенный после выдерживания при 50 °C в течение одного часа, показал, что разложения в ортофосфат не было, и МФК был термически устойчив при 50 °C.

Анализ Аррениуса для всех данных, приведенных на рис.4, при разложении МФК с концентрацией 2 ммоль, показал, что энергия активации должны быть равна 130 кДж на моль, что не противоречит такому процессу активации разрыва связей, как адсорбция. Однако, вероятно, что энергия активации для самой адсорбции намного меньше, потому что для адсорбции диметилового эфира МФК была измерена величина в 30 кДж/моль, и в обоих случаях этот процесс зависел от активации общей для обоих веществ двойной связи между фосфором и кислородом. Тем не менее, следует отметить, что энергия активации гетерогенного процесса, определенная из графика Аррениуса, может включать компоненты из нескольких процессов³⁶, таких, как перенос массы, адсорбция, разрыв связей, поверхностная диффузия.

Определение важности кислорода для фотохимического процесса производилось при помощи продувки дисперсии азотом во время облучения. После 45 минут облучения ортофосфата обнаружено не было, откуда следует важная роль кислорода в этой реакции. Однако, при замене воздуха на чистый кислород наблюдалось только небольшое увеличение скорости реакции.

И, наконец, было сделано исследование зависимости скорости реакции от концентрации двуокиси титана. На рис.3 показана зависимость выхода ортофосфата от концентрации двуокиси титана при времени облучения 10 минут и при концентрациях МФК, равных 1 и 2 ммоль. Кривые для двух концентраций МФК пересекаются, в согласии с обсуждавшейся ниже зависимостью нулевого порядка. Форма кривых такова, что при увеличении концентрации двуокиси титана выход ортофосфата увеличивается линейно до некоторого предельного значения. Линейное соотношение (при концентрации двуокиси титана ниже 5 г/л) предсказывается кинетикой Ленгмюра-Хиншеллуда, поскольку при высокой интенсивности излучения скорость реак-

ции ограничивается количеством поверхностных состояний катализатора, захватывающих образованные под действием света дырки.

ПРИМЕЧАНИЯ И ССЫЛКИ

1. *Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction*, HMSO, London, (1993).
2. Burck, G. and C.C. Flowerree, "International Handbook of Chemical Weapons Proliferation", Greenwood Press, (1991).
3. Ministry of Defence, D/Med (F&S)(2)/10/1/1, *Medical Manual of Defence Against Chemical Agents*, HMSO, London, (1987).
4. Там же.
5. United Nations Secretariat, *Chemical and Bacteriological (Biological) Weapons and the Effects of their Possible Use*, (1969).
6. Committee on Alternative Chemical Demilitarization Technologies, *Alternative Technologies for the Destruction of Chemical Agents and Munitions*, National Academy Press, New York, (1993), и цитированная там литература.
7. Там же.
8. Black, S. and B. Morel, *Nature*, **360**, (1992), 621.
9. Smithson, A.E. and M. Lenihan, "The Destruction of Weapons Under the Chemical Weapons Convention", *Science and Global Security*, **6**, 1, pp. 79-100.
10. Black, p. 621 (см. ссылку 8).
11. Андришин, И.А., Ю. Трутнев и А.К. Чернышев, "Отчет о некоторых аспектах создания технологии ядерных взрывов для уничтожения токсичных и опасных материалов и отходов", АРЗАМАС 16, (1992).
12. Fox, M.A., and M.T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, (1993), 341.
13. Krosley, K.W., D.M. Collard, J. Adamson and M.A. Fox, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **69**, (1993), 357.
14. Young, R., Westinghouse Corporation, частное сообщение.
15. US Military Newswire Service, (January 17, 1995).
16. Веществом может быть иприт, к которому метод может быть применен так же, как и к тем, которые легче разрушить.
17. Black, p. 621 (см. ссылку 8).
18. Sanderson, R.T., *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, New York, (1971).
19. Long, L.H. and J.F. Suckman, *Trans. of Farad. Soc.*, **53**, (1957), 1606.
20. Black S., B. Morel and P. Zapt, *Nature*, (1991), 515.
21. Van Doorn, J.A., *Rec. Trav. Chim.*, **111**, (1992), 170.
22. Committee on Alternative Chemical Demilitarization Technologies, (1993) (см. ссылку 6).
23. Mills, A., R.H. Davies and D. Worley, *Chem. Soc. Rev.*, (1993), 417.
24. Fox, p. 341 (см. ссылку 12).
25. Krosley, p. 357 (см. ссылку 13).
26. Mills, p. 417 (см. ссылку 23).
27. Pelizzetti, E. and C. Minero, *Electrochim. Acta*, **38**, (1993), 47.
28. Mills, G. and M.R. Hooman, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, (1993).
29. Fox, p. 341 (см. ссылку 12).
30. Mills, p. 417 (см. ссылку 23).
31. Morris, N.M., "Semiconductor Devices", The MacMillan Press, (1976).
32. Pelizzetti, p. 47 (см. ссылку 27).
33. Mills, p. 417 (см. ссылку 23).
34. Allen, R.J.L., *J. Biochem.*, **34**, (1940), 858.
35. Krosley, p. 357 (см. ссылку 13).
36. Mills, p. 417 (см. ссылку 23).
37. Aurian-Blajeni, B. and M.M. Boucher, *Langmuir*, **5**, (1989), 170.
38. Hitchman, M.L., R.A. Spackman, F.J. Yusta, and B. Morel (в печати); Budzeolar, P.H.M., *Rec. Trav.Chim.*, **110**, (1991), 420.