

АВАРИИ И КАТАСТРОФЫ

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ И ЛИКВИДАЦИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ

К н и г а 6

Под редакцией
В.А.Котляревского

*Допущено Ассоциацией строительных высших
учебных заведений в качестве учебного пособия
для студентов, обучающихся по специальности
«Промышленное и гражданское строительство»*



Издательство Ассоциации строительных ВУЗов
Москва 2003 г.

ББК 38.8
УДК 699.85

Рецензенты:

Попов Г.И. д-р техн. наук, профессор МАДИ,
Московский государственный строительный университет
(каф. «Железобетонных конструкций»)

Печатается по решению Ассоциации строительных ВУЗов, Секции военно-технических проблем Российской инженерной академии, Отделения строительства Международной академии информатизации и Центра исследований экстремальных ситуаций «ЦИЭКС».

Аварии и катастрофы. Предупреждение и ликвидация последствий.
Учебное пособие в 6 книгах. Книга 6./Под ред. В.А.Котляревского.
*В.А.Котляревский, Р.Д.Октябрьский, И.Е.Синицына, Б.С.Рассторгуев,
Т.Г.Габричидзе, В.И.Ларионов, С.П.Суцев, В.М.Колодкин, В.А.Алексеев,
Л.Л.Макарова, В.М.Кожевников, П.М.Фомин, М.А.Козлов,
Е.Ю.Дорофеев, С.Е.Попов, А.Н.Угаров, Н.И.Фролова, Акатьев В.А.,
С.М.Решетников, Н.Е.Зубцовский, А.В.Мурин, А.В.Аксаков,
А.М.Сивков, Л.В.Ионов, И.Б.Широбоков, З.А.Тухватуллин,
В.Г.Кумохин.*

М., Издательство АСВ, 2003 г. – 408 стр. с ил.

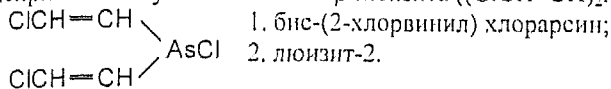
ISBN 5–87829–030–8

ISBN 5–93093–189–5

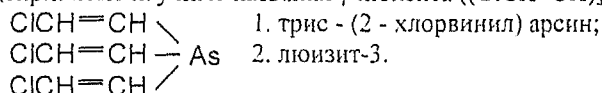
В пособии впервые систематически изложены данные об аварийных воздействиях природного и техногенного характера, а также об инженерных мероприятиях по снижению ущерба от подобных воздействий, организации аварийно-восстановительных работ в экстремальных условиях. Рассмотрен опыт инженерного реагирования на чрезвычайные ситуации на основе данных о недавних катастрофах. Изложены также вопросы предотвращения или снижения ущерба от рассматриваемых воздействий расчетным путем на стадии проектирования. Обобщен оригинальный и во многом уникальный материал. Для студентов строительных ВУЗов, слушателей военных академий и курсантов военных училищ. Может быть использовано в штабах гражданской обороны, страховыми организациями в целях прогноза вероятного ущерба и степени риска аварий на предприятиях, инженерно-техническим персоналом и научными сотрудниками проектных и научно-исследовательских организаций.

ISBN 5–87829–030–8
ISBN 5–93093–189–5

© Издательство АСВ, 2003
© Коллектив авторов, 2003



Общепринятые научные названия γ -люизита $((\text{ClCH}=\text{CH})_3\text{As})$:



Люизит обладает кожно-нарывным и раздражающим действием при общей высокой токсичности, связанной с ингибированием холинэстеразы и ацетилхолинэстеразы. Минимальная концентрация, обнаруживаемая по запаху, 0,014 мг/л. Минимально опасная концентрация при экспозиции 10 минут 0,0008 мг/л. В концентрации 0,0003 мг/л вызывает у человека раздражение верхних дыхательных путей, в концентрации 0,01 мг/л через 15 минут конъюнктивит глаз, отечность век и эритему кожи. Смертельная концентрация при действии через органы дыхания при экспозиции 15 минут около 0,25 мг/л. При плотности заражения кожи 0,05-0,1 мг/см² возникает эритема с болевым эффектом, при плотности 0,2 мг/см² – нарывы на коже. При резорбции через кожу ЛД₅₀ 25 мг/кг. В отличие от иприта, практически не обладает скрытым периодом действия. Защита от α -люизита – противогаз и спец. одежда. Токсикология и биохимия его воздействия детально изучены [162]. Из трех "люизитов" наиболее токсичен α -люизит. Значительно менее токсичен β -люизит. γ -Люизит не является БОВ. В "техническом продукте" присутствуют все три люизита и хлорид мышьяка (III).

Люизиты растворимы в большинстве органических растворителей; γ -люизит не растворим в спирте (можно использовать для его отделения от α - и β - люизита из смеси).

В рамках международных соглашений России в ближайшие годы предстоит уничтожить запасы химического оружия, в том числе около 6,5 тыс. тонн люизита (β -хлорвиниларсиндихлорида). Из них 6,4 тыс. тонн хранится в Камбарском районе Удмуртской Республики. Состав «Камбарской смеси» следующий:

- α -люизита (люизита-1; 2-хлорвинилдихлорарсин) более 65 % (цис-изомер – 10 %, транс-изомер – 90%);
- β -люизита (люизит-2; бис-(2-хлорвинил)хлорарсин) – 7-10%;
- хлорида мышьяка (III) (AsCl_3) – 16-21%;
- γ -люизита (люизит-3, трис-(2-хлорвинил)арсин – 4-12%.

В процессе подготовительных операций по расснаряжению емкостей с люизитом, заполнению и транспортировке транспортно-технологических контейнеров (ТТК) и др. возрастет степень риска попадания ОВ в окружающую среду.

Таблица 84.1. Свойства α -люизита /162...169/

Свойство	Величина
Бесцветная маслянистая жидкость с характерным резким запахом	
Молекулярная масса, г/моль	207,29
Плотность (при 20°C), г/см ³ ; d ₂₀ (транс-изомер), жидкость	1,875
Показатель преломления (при 25°C) n ²⁵ _D (транс-изомер)	1,6076
Растворимость в органических растворителях	Хорошо растворим в алифатических и ароматических углеводородах, в жирах, эфирах, маслах. Легко проникает в различные природные и синтетические материалы (дерево, резина, поливинилхлорид и пр.)
Температура кипения, °C	76,1 (10 мм. рт. ст.); 93 (26 мм. рт.ст.); 190 (760 мм. рт.ст. с частичным разложением)
Давление насыщенного пара (при 20°C), мм. рт.ст.	0,39
Концентрация паров в воздухе максимальная C ^{пара} _{max} (20°C), г/м ³	4,5
Температура плавления	-13 (по другим данным +0,1)
Летучесть L(20°C), мг/л	1,0 (при 0°C); 2,3 (при 20°C)
Поверхностное натяжение (20°C), дин/см	42,80

Таблица 84.2. Свойства технического продукта

Свойство	Величина
Темно-бурая жидкость с запахом листьев герани	
Плотность (при 20°C) d^{20}_4 , г/см ³	1,88
Показатель пре- ломления n^1_D (°C)	$n^{20}_D = 1,6153$ $n^{25}_D = 1,6064$
Плотность паров по воздуху $D_{возд.}$	7,2
Растворимость в воде (при 20°C), г/л	0,5
Растворимость в прочих раство- рителях:	Хорошо растворим в алифатических и ароматических углеводородах, в жирах, эфирах, маслах. Легко проникает в различные природные и синтетические материалы (дерево, резина, поливинилхлорид и пр.)
Температура ки- пения, °C	190 (760 мм. рт.ст. с частичным разложением)
Давление насы- щенного пара (при 20°C), мм.рт.ст	0,39
Концентрация паров в воздухе максимальная $C^{пара}_{max}$ (20°C), г/м ³	4,5
Температура за- мерзания, °C	-10... -18
Летучесть L. (20°C), мг/л	4,41
Вязкость (при 20°C), г/см·с	0,0219

Таблица 84.3. Свойства хлорида мышьяка (III) AsCl_3

Свойство	Величина
Бесцветная маслянистая жидкость, дымящаяся на воздухе, при застывании образует кристаллы с перламутровым блеском. Чрезвычайно токсичен (ПДК 0,2 мг/м ³ (меньше 1 минуты))	
Плотность (при 20°C) d^{20}_4 , г/см ³	2,163
Растворимость в воде по массе (при 20°C), %	53
Растворимость в прочих растворителях:	Хорошо растворим в алифатических и ароматических углеводородах, в жирах, эфирах, маслах.
Температура кипения, °C	131,4
Температура плавления, °C	-18

84.2. Взаимодействие люизита с компонентами окружающей среды

Люизиты, в особенности α -люизит, весьма реакционноспособные соединения, вступающие во множество химических реакций. Реакционными центрами являются как сам атом трехвалентного мышьяка, так и атом хлора и β -хлорвинильный фрагмент.

В природных условиях основными компонентами окружающей среды (атмосферный воздух, почва, гидросфера), вступающими в реакции с люизитом, являются следующие:

1. Атмосфера – вода, кислород.
2. Гидросфера – вода, кислород, карбонаты, гидрокарбонаты.
3. Почва – вода, карбонаты, гидрокарбонаты, сульфиды металлов.

Вследствие легкости протекания реакций гидролиза α -люизита, последний в природных условиях сравнительно нестоек. В летнее время "срок жизни" (до полного разложения) α -люизита на открытом месте определяется одними сутками; в лесу – до 2-3 суток. Зимой около одной недели.

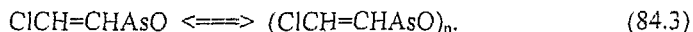
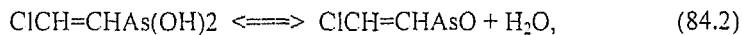
В зависимости от условий пути и направления реакций, в которые может вступать люизит при контакте в водой, почвой, атмосферным воздухом, образуются различные как мышьякорганические соединения, так и неорганические производные трех- и пятивалентного мышьяка.

Таблица 84.4. Токсическая стойкость люизита

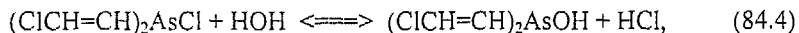
Время года	t, °C (среднесуточная)	Местность	Стойкость (в часах)
Лето	15-25°C	Травяной покров (зеленая трава)	3...5
		Проселочная дорога	1
		Песок	1...2
		Степная глинистая почва	2...3
Весна	10-15°C	Зеленая трава	24
		Проселочная дорога	3...6
Зима	-10 ... -15°C	Снеговой покров	24

84.2.1. Процессы, протекающие в атмосфере

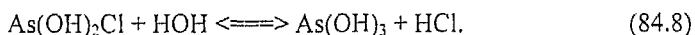
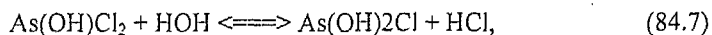
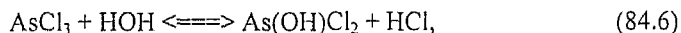
В атмосфере превращения люизита связаны, главным образом, с процессами гидролиза. Даже при низкой влажности воздуха α-люизит быстро взаимодействует с атмосферной влагой, гидролизуясь до β-хлорвиниларсинистой кислоты:



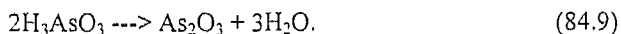
β-Люизит гидролизуеться значительно медленнее:



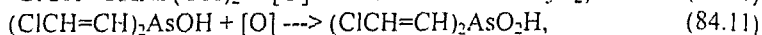
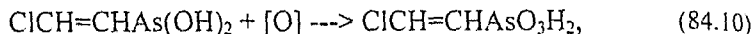
Хлорид мышьяка (III), содержание которого в «Камбарской смеси» может достигать 21%, чрезвычайно легко гидролизуеться на открытом воздухе:



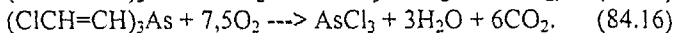
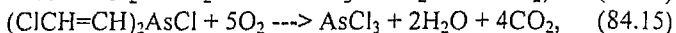
Мышьяковистая (орто-форма) кислота, отщепляя воду, превращается в мышьяковистый ангидрид:



Медленно окисляясь кислородом воздуха за счет фотолитических процессов, кислоты трехвалентного мышьяка превращаются в кислоты пентавалентного мышьяка:

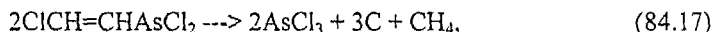


При высоких температурах α -, β - и γ -люизиты окисляются на воздухе («горят»):



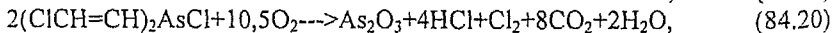
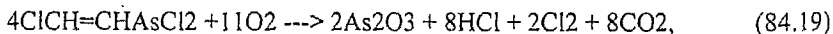
Хлорид мышьяка (III), образующийся в реакциях (84.14)-(84.16), уже в воздухе, в непосредственной близости от источника его образования, под действием атмосферной влаги вступает в реакции гидролиза, превращаясь в орто-мышьяковистую кислоту (см. уравнения (84.6)-(84.8)), дегидратируемую в оксид мышьяка (III).

Термическое разложение (без доступа воздуха) в зависимости от температуры и условий, протекает, в основном, по двум направлениям:

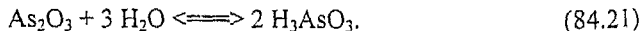


Таким образом, подавляющее большинство реакций люизитов в воздушной атмосфере сводится к гидролитическим процессам; лишь высокотемпературное окисление ведет к деструкции молекулы люизита, с разрывом мышьяково-углеродной связи.

При сжигании люизита возможно образование оксида мышьяка (III):



который при взаимодействии с влагой атмосферы, почвы, водоемов частично превращается в мышьяковистую кислоту:



В щелочной среде равновесие реакции (84.21) смещается в сторону As_2O_3 (в форме арсенитов). Окисление оксида мышьяка (III)

приводит к получению мышьякового ангидрида (оксида мышьяка (V)):

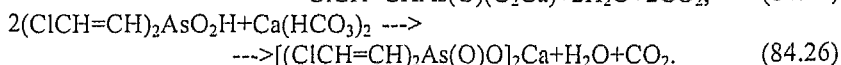
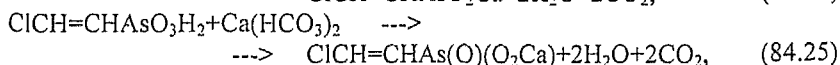
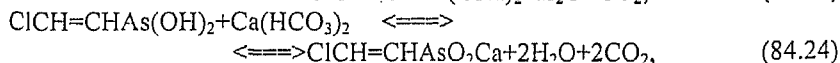
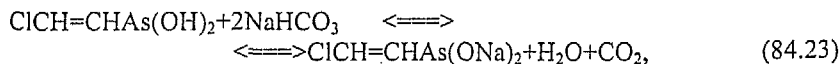


который образует с водой смесь орто- $(\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$, мета- (HAsO_3) и пиро- $(\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7)$ мышьяковых кислот, представляющих бесцветные гигроскопичные кристаллические вещества. Как кислоты, они способны вытеснять в растворе ионы металлов из солей, образованных более слабыми, чем они сами, кислотами, и в первую очередь, в природных карбонатах и гидрокарбонатах. Реакции протекают, в основном, в почвенных растворах, хотя возможны и в водоемах с заметной жесткостью воды (карбонатная жесткость).

84.2.2. Процессы, протекающие в почве

Поскольку α - и β -люизиты являются хлорангидридами соответствующих первичных и вторичных алкилзамещенных арсинистых кислот, более сильных, чем угольная, но значительно более слабых, чем соляная, серная, азотная и фосфорная, последние способны взаимодействовать с солями слабых кислот. Такие реакции характерны при взаимодействии люизитов с почвенными солевыми растворами.

В почвенных растворах тотчас же вслед за процессами гидролиза начинаются обменные реакции первичных и вторичных β -хлорвинилмышьяковистых кислот с карбонатами и гидрокарбонатами:



Малорастворимые соли многовалентных металлов образуют осадки. Натриевые и калиевые соли в растворах переносятся водой на большие расстояния, вступая при этом в сложные обменные процессы.

При контакте замещенных мышьяковистых и мышьяковых кислот с растворами солей сероводородной кислоты происходит катионообменное и анионное взаимодействие с образованием серосодержащих малорастворимых соединений мышьяка, имеющих в большинстве случаев очень малую растворимость:

