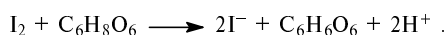
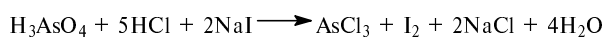
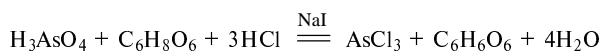


Для проведения процесса восстановления центрифугат подкисляют до $\text{pH} = 0-1$, дозируя соляную кислоту в реактор при включенной мешалке (блок 11). После этого вводят при перемешивании 5%-ный раствор аскорбиновой кислоты в соляной кислоте в количестве на 2% больше, чем теоретически необходимо для полного восстановления мышьяка(V), затем дозируют 10%-ный водный раствор иодида натрия в количестве 2% от теоретического для полного восстановления соединений мышьяка (V).

Процесс восстановления осуществляется при температуре $60-70^\circ\text{C}$ в течение 1–1,5 ч при постоянном перемешивании. Протекают следующие реакции:



Суммарная реакция:



При этом образуется продукт окисления аскорбиновой кислоты (2,3-дикетоглуоновая кислота), который легко может быть восстановлен обратно в аскорбиновую кислоту.

При достижении предела растворимости продукта окисления аскорбиновой кислоты образовавшийся осадок частично отделяется на фильтрах. Кроме продуктов окисления аскорбиновой кислоты, на фильтрах осаждаются оксид кремния, оксид алюминия, окрашивающие примеси и примеси органических веществ.

Иодид натрия, остающийся в растворенном состоянии, циркулирует в технологическом цикле, играя роль катализатора в процессе восстановления As(V) в As(III) , расход его остается постоянным.

Далее очищенный от примесей фильтрат собирают в реактор и при включенной мешалке порциями подают раствор щелочи (42%-ный NaOH). При достиже-

нии $\text{pH} = 5,8-6,2$ начинает выпадать в осадок оксид мышьяка:



Выделение оксида мышьяка происходит в течение 4–6 ч. По истечении заданного времени суспензия поступает на стадию фильтрации. Осадок промывается водой, сушится и фасуется. Таким образом получается дополнительно до 15% оксида мышьяка.

Следует отметить, что представленный подход к рациональной переработке соединений мышьяка(V) в соединения мышьяка(III) может быть реализован не только в рамках описанного технологического процесса, но и в процессах переработки мышьяксодержащих руд.

В заключение укажем основные принципы, заложенные в описанный технологический процесс:

- безопасность и экологичность производственного процесса;
- возможность разовой переработки различных объемов реакционных масс;
- периодичность проведения последовательных операций технологического процесса;
- блочный принцип построения технологической линии;
- независимость работы каждого блока технологической линии;
- наиболее мягкие условия проведения процессов;
- возможность получения товарной продукции различного качества.

Итак, предлагаемый подход рекуперации реакционных масс, образующихся при детоксикации люизита, позволяет получать товарный технический оксид мышьяка(III), из которого можно нарабатывать продукт высокой степени чистоты, необходимый для производства материалов, используемых в высокотехнологичных отраслях промышленности. Второй продукт технологического процесса — хлорид натрия — может использоваться как самостоятельная товарная продукция в различных областях народного хозяйства.

УДК. 623.454.26

Феноменологическая модель оценки и прогнозирования технического состояния долговременно хранящихся химических боеприпасов

Д. В. Ларченков, А. Ф. Шведов

НТЦ Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия

Вопросам оценки и прогнозирования технического состояния средств поражения при их долговременном хранении всегда уделялось особое внимание. Такая информация нужна для оптимизации эксплуатационных характеристик средств поражения по технико-экономическим показателям, для выяснения эффективности использования новых типов конструктивных материалов, в отношении которых отсутствует опыт длительного хранения, а также в связи с резко возросшими требованиями к срокам служебной пригодности боеприпасов.

Особенно актуальными вопросы оценки и прогнозирования технического состояния боеприпасов стали после подписания и ратификации Российской Федерацией Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления химического оружия и о его уничтожении, которая обязала нашу страну к 2012 году отчитаться перед международным сообществом о полном уничтожении накопленного ею химического оружия (ХО).

В настоящее время на объектах по хранению ХО находится свыше 4 млн. штук химических боеприпа-

сов реактивной и ствольной артиллерии и более 400 тыс. штук авиационных химических боеприпасов. Первые партии химических боеприпасов были изготовлены и приняты на вооружение в начале 50-х годов прошлого века.

До подписания и ратификации Конвенции концепция оценки и прогнозирования технического состояния долговременно хранящихся химических боеприпасов основывалась на проведении очень большого объема весьма дорогостоящих контрольных испытаний. В ходе их проведения производились вскрытие химического боеприпаса и эвакуация отравляющего вещества, фиксировались изменения определяющих техническое состояние параметров боеприпаса по его корпусу и снаряжению, и если эти параметры находились в допустимых пределах, принималось решение о пригодности данного типа химического боеприпаса к дальнейшему хранению.

После 1997 года оценивать техническое состояние химических боеприпасов стало возможным лишь методами, не нарушающими целостность корпусов боеприпасов. По этим методам устанавливаются сохранение (или нарушение) герметичности долговременно хранящихся химических боеприпасов путем контроля толщины стенки корпуса. Для определения толщины стенок металлических изделий широкое распространение получили ультразвуковые методы, основанные на измерении скорости распространения ультразвуковых колебаний по эхо-импульсному принципу.

Однако в применении к хранящимся химическим боеприпасам ультразвуковые методы не дают полную оценку их технического состояния. Можно измерить только толщину стенки корпуса, качественную же оценку технического состояния боеприпаса (наличие макро- и микротрещин, пористость материала корпуса и др.) методами ультразвуковой диагностики получить крайне трудно. В этом отношении широкие возможности предоставляют методы статистического математического моделирования оценки и прогнозирования технического состояния долговременно хранящихся химических боеприпасов.

Сущность предлагаемой к рассмотрению феноменологической модели сводится к оценке и анализу имеющегося статистического материала с учетом накопленной информации по сохраняемости свойств материала боеприпаса и основных характеристик технического состояния химических боеприпасов в процессе их долговременного хранения до 1996 г. и к использованию асимптотических математических методов для описания случайных процессов старения боеприпасов.

Сформулируем постановку модели прогнозирования сохраняемости.

1. Задаются и аналитически описываются реальные условия эксплуатации (хранения) химических боеприпасов в виде вектора X из некоторой области:

$$X(t) \in \Omega_1 \quad (1)$$

Компонентами вектора X являются температура и относительная влажность. В общем случае функция $X(t)$ имеет стохастическую структуру.

2. Устанавливается комплексный механизм старения химического боеприпаса (как по снаряжению, так

и по его корпусу), что формально сводится к решению уравнения в частных производных:

$$\partial C / \partial t = F_1(a_1, c, X) \quad (2)$$

где F_1 — дифференциальный оператор; a_1 — вектор неизвестных параметров (константы скорости и стехиометрические коэффициенты). В качестве вектора c принимается совокупность всех физико-химических связей и структурных элементов, определяющих вектор характеристик Y , компонентами которого являются параметры. Вектор c зависит от свойств компонентов снаряжения боеприпаса: степени полимеризации и ориентации, молекулярного взаимодействия, молекулярной и подмолекулярной организации, объема наполнителей и дефектов структуры.

3. Определяется закон формирования свойств:

$$Y = F_2(a_2, c) \quad (3)$$

где a_2 — вектор неизвестных параметров функциональной (обычно эмпирической) зависимости F_2 .

4. Решается уравнение состояния, т.е. система интегродифференциальных уравнений для конструкции в целом:

$$F_3(Y, X, t) = 0 \quad (4)$$

Соотношение (4) является статистическим и относится к теории надежности, поскольку надежность является обобщенной характеристикой конструкции. Ввиду однозначности взаимосвязи между эксплуатационными характеристиками и свойствами материала боеприпаса можно считать, что изделие пригодно к эксплуатации (хранению) на протяжении времени t , по истечении которого вектор Y при условии X покинет некоторую область эксплуатационной пригодности материала Ω_2 .

5. Определяется задача критерия сохраняемости:

$$Y(t) \in \Omega_2 \quad (5)$$

Тем самым осуществляется ограничение на решение $Y(t)$ на основании требований, предъявляемых к конструкции.

Поскольку решение обратной задачи (2) и (3) (т.е. нахождение векторов a_1 и a_2) вызывает определенные затруднения, то можно использовать феноменологический подход, идея которого состоит в исключении из рассмотрения отдельных компонент вектора c , трудноизмеримых экспериментально. При этом соотношения (2) и (3) заменяются некоторой эмпирической функцией

$$Y = F_4(a_3, x, c) \quad (6)$$

где параметры эффективного вектора a_3 определяются через комплексы параметров a_1, a_2 .

В работах [1, 2] рассмотрены и детализированы различные случаи уравнений (1)–(6).

Экспериментальной базой прогнозирования изменения свойств материалов при старении являются результаты испытаний в условиях ускорения физико-химических процессов за счет повышения температуры и влажности. На основании выбранной (по данным лабораторных экспериментов) кинетической модели процесса старения осуществляется экстраполяция результатов испытаний на условия эксплуатации. В теории прогнозирования распространение получил температурно-временной критерий для случая, когда

основным фактором старения является температура. Принцип правомерен, если изменение характеристики $y \in Y$ описывается уравнением:

$$dy/dt = k^0 \exp(-U/RT) f(y) \quad (7)$$

При обработке кинетических кривых процесса старения применение находят графоаналитический метод и метод трансформации. Хотя техническая реализация этих методов различная, но они основаны на одном принципе (7), что ограничивает их применение. Использование этих методов для описания экстремальных кривых с зависящими от температуры предельными значениями может привести к качественным ошибкам при прогнозе.

Корректное прогнозирование может быть проведено в рамках модели (1)–(6), основу которой составляют физико-химическая информация о механизме протекания процессов и теоретическое и экспериментальное обоснование закона формирования свойств, что определяет феноменологическую зависимость (6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ларченков Д.В., Попов А.М. Математическая модель воздействия внешней среды на долговременно хранящиеся авиационные неуправляемые средства поражения. Сб. НММ Международной школы-семинара МАИ, Сочи-Теберда, 2000 г.
2. Ларченков Д.В. О сходимости потока воздействий внешней среды к пуассоновскому. Сборник НММ Международной школы-семинара МАИ, Сочи-Теберда, 2001 г.