

УДК 533.9; 541.15;623.459.004.74

ДЕСТРУКЦИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КОРОННОМ РАЗРЯДЕ

© 2002 г. О. П. Коробейничев, А. А. Чернов, В. В. Соколов, Л. Н. Красноперов*

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

**New Jersey Institute of Technology Newark, NJ 07102 USA*

Поступила в редакцию 28.03.01

Проведены исследования процесса деструкции фосфорорганических соединений (ФОС) триметилфосфата, диизопропилметилфосфоната, диметилметилфосфоната, имитаторов зарина, в реакторе коронного разряда в атмосфере воздуха, азота, гелия и аргона. Идентифицированы и количественно определены промежуточные и конечные фосфорсодержащие продукты деструкции ФОС с использованием масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии. Установлена единая для всех исследованных веществ зависимость степени деструкции ФОС от поглощенной молекулой ФОС энергии в разряде. Полученные данные находят объяснение скорее в рамках механизма, основанного на ионно-молекулярных реакциях, чем на реакциях радикалов.

ВВЕДЕНИЕ

Деструкция летучих органических соединений (ЛОС), NO_x , SO_x в плазме коронного разряда является новой экономичной технологией очистки от этих токсичных соединений выхлопных газов химических производств. Несмотря на недавний прогресс в изучении физических и химических характеристик этого метода [1], он содержит еще массу нерешенных проблем. Промежуточные и конечные продукты, кинетика деструкции недостаточно хорошо изучены. В настоящее время нет ясного понимания механизма деструкции ЛОС, NO_x , SO_x в коронном разряде. Одни авторы считают, что определяющими стадиями процесса являются радикальные реакции. Другие придерживаются ионного механизма. Представляет большой интерес применение технологии коронного разряда для очистки выхлопных газов и воздуха от таких опасных соединений, как диоксины, а также фосфорорганические соединения (ФОС) – зарин и другие боевые отравляющие вещества (ОВ). Такая технология, обеспечивающая очистку низких (следовых) концентраций ОВ, возможно, могла бы быть эффективной технологией “доочистки”, дополняющей базовые технологии сжигания или нейтрализации. Однако деструкция ФОС в коронном разряде оставалась до сих пор практически неизученной: в имеющихся нескольких публикациях [2–4] нет данных о кинетике и механизме деструкции ФОС в коронном разряде. В настоящей работе представлены и обобщены результаты детальных исследований кинетики и механизма деструкции в коронном разряде диметилметилфосфоната (ДММФ), диизопропилметилфосфоната (ДИМФ) и триметилфосфата (ТМФ) – представителей двух классов ФОС – фосфатов и фосфона-

тов, которые являются имитаторами боевого отравляющего вещества – зарина. Установлена единая для всех исследованных веществ зависимость степени деструкции ФОС от поглощенной молекулой ФОС энергии в разряде. Полученные данные находят объяснение скорее в рамках механизма, основанного на ионно-молекулярных реакциях, чем механизма с участием свободных радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты по изучению степени деструкции проводились на установке, включающей в себя масс-спектрометрический комплекс и реактор коронного разряда (рис. 1). Она была описана в [1, 5]. Реактор коронного разряда представлял собой кварцевую трубку с нихромовой проволокой, натянутой по оси, и металлической оплеткой поверх трубки. На проволоку подавалось напряжение в пределах 0–12 кВ, 50 Гц. Через реактор пропускали газ-носитель с парами ФОС, в качестве которого использовали He , Ar , N_2 (+0.3% O_2) и сухой воздух. Мольная доля ФОС в потоке варьировалась от 50 до 500 ppm. Активная мощность, потребляемая реактором, измерялась по методике, описанной в [1]. В работе использовались масс-спектрометрический (МС) и хромато-масс-спектрометрический (ХМС) способы анализа. С помощью пробоотборника, установленного на входе или на выходе из реактора, проба непрерывно доставлялась в ионный источник квадрупольного масс-спектрометра МС7302. Кроме того, ФОС в пробе на входе и выходе из реактора вымораживались в охлаждаемых жидким азотом ловушках. Нелетучие фосфорсодержащие

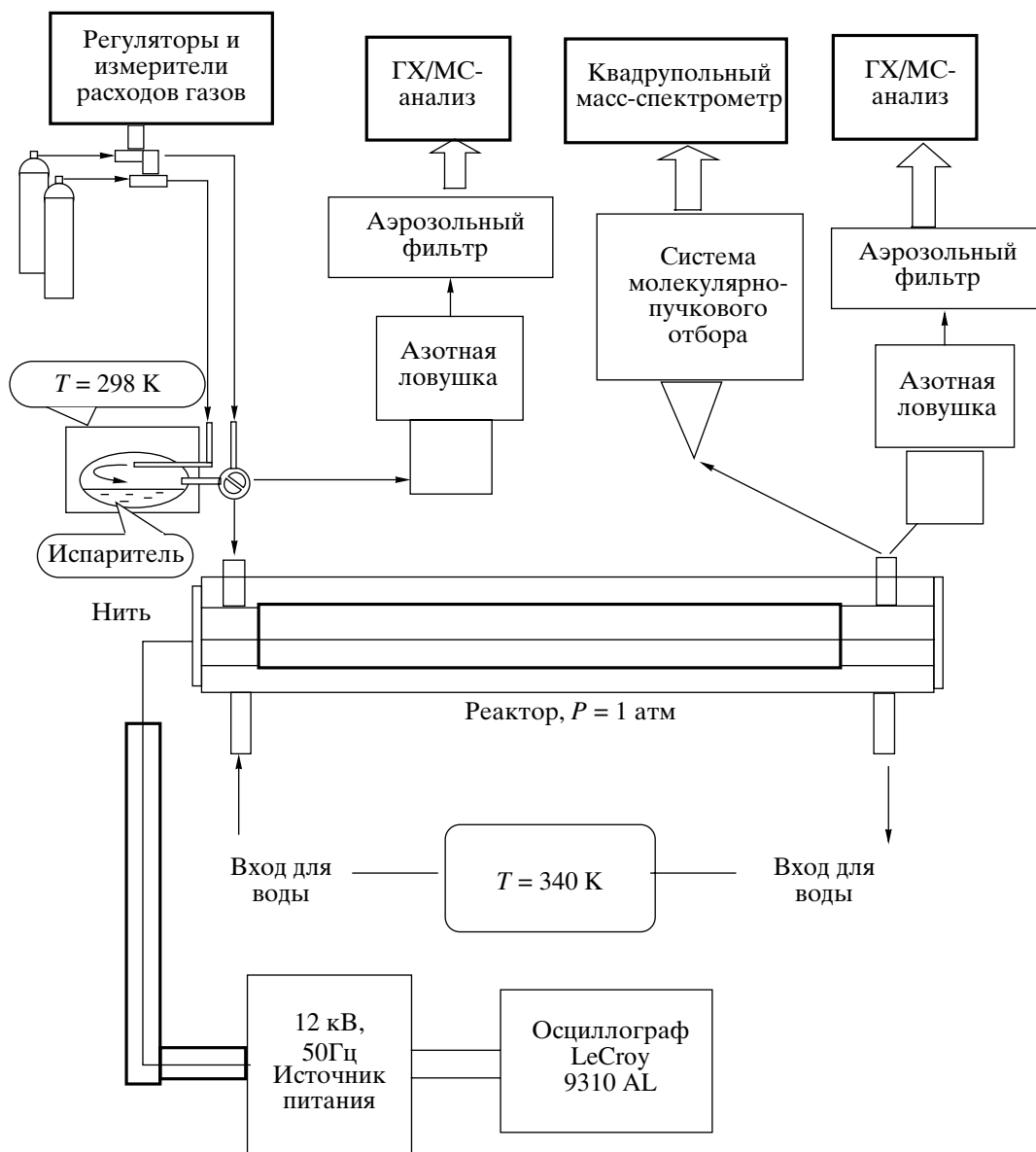


Рис. 1. Экспериментальная установка.

продукты деструкции ФОС осаждались на стенках реактора. Для количественного анализа исходных ФОС и продуктов их деструкции использовалась также хромато-масс-спектрометрия. Этим методом количественно анализировались смывы ацетоном со стенок реактора и азотных ловушек после их размораживания. Разброс экспериментальных данных был около 5–20% для МС и 7–30% для ХМС. Для детектирования нелетучих фосфорсодержащих соединений с помощью ХМС использовалась процедура их силилирования – замещение атомов водорода в ОН-группе фосфорсодержащего соединения на три-метилсилан [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве продуктов деструкции ДИМФ были обнаружены изопропилметилфосфонат, метилфосфоновая кислота (МФК), ортофосфорная кислота (ОФК). Продуктами деструкции ДММФ являются метилметилфосфонат (ММФ), метилфосфат (МФ), МФК и ОФК, а ТМФ – диметилфосфат, МФ и ОФК. Другие фосфорсодержащие продукты деструкции не наблюдались. В качестве несодержащих фосфор продуктов деструкции были зарегистрированы CO , CO_2 , CH_4 . Для каждого ФОС была измерена зависимость доли непрореагировавшего ФОС X/X_0 , (X_0 , X – мольные доли исходного ФОС на входе и выходе из реак-

тора) от удельной энергии E_0 . Последняя определяется как активная мощность P (Вт), потребляемая реактором с разрядом с вычетом потребляемой источником питания мощности без разряда, отнесенная к F – объемной скорости потока газа, проходящего через реактор, и к единице мольной доли ФОС на входе в реактор: $E_0 = (P/F)X_0$. На рис. 2 представлены результаты исследования “кинетики” деструкции ДММФ в газе-носителе N_2 (+3% O_2) в координатах $X_1/X_0 - E_0$, где X_1 – мольные доли исходных ФОС и фосфорсодержащих продуктов их деструкции на выходе из реактора. В этих экспериментах изменялась активная мощность P в результате изменения напряжения при фиксированных параметрах F и X_0 . Баланс по фосфору показан на рис. 2. Он был подсчитан суммированием мольных долей фосфорсодержащих веществ и сравнением с начальной мольной долей ДММФ. Разбаланс по фосфору находится в пределах точности измерения концентраций фосфорсодержащих веществ. На рис. 3 показана зависимость $\ln X/X_0$ от E_0 для всех исследуемых ФОС. На нем представлены результаты экспериментов, в которых: 1) при фиксированных параметрах P и F изменялся параметр X_0 в пределах 50–500 ppm, 2) при фиксированных X_0 и F изменялся P в пределах 0–5 Вт, 3) при фиксированных P и X_0 изменялся параметр F в пределах 1.6–16 см³/с. Из рис. 3 видно, что экспериментальные данные для всех трех исследованных ФОС в диапазоне концентраций $X_0 = 50$ –500 ppm описываются единой зависимостью $\ln X = X_0 = -KE_0$, где K – константа, равная 160 ppm · см³/Дж. Ранее было показано [1], что аналогичная зависимость наблюдается при деструкции ЛОС и NO_x в коронном разряде. Измерения показывают, что для разных газов-носителей имеется значительное различие в мощности P , потребляемой реактором, при одном и том же напряжении (табл. 1). При $U = 9$ кВ активная мощность P потребления энергии в реакторе в атмосфере гелия приблизительно в 3 раза меньше, чем в аргоне и в 5 раз меньше, чем в азоте. При этом, как видно из табл. 1, степень деструкции ТМФ составляет примерно 50% для всех газов-носителей. В табл. 2 приведены значения измеренной мощности от напряжения для всех четырех используемых газов.

В приемлемом механизме деструкции ФОС в коронном разряде должны быть объяснены следующие экспериментальные наблюдения:

- 1) абсолютная эффективность деструкции ФОС;
- 2) факт того, что одинаковая энергия, отнесенная к одной молекуле ФОС, требуется для достижения определенной степени деструкции при разных начальных концентрациях – чем ниже начальная концентрация, тем меньшая мощность расходуется для достижения одной и той же степени деструкции;

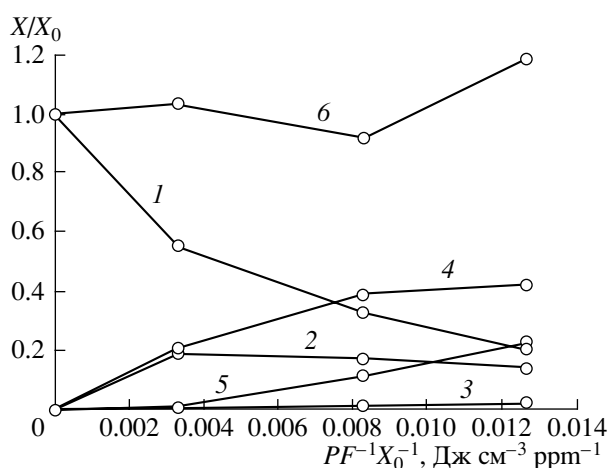


Рис. 2. Зависимость нормированной мольной доли ДММФ и продуктов его деструкции от параметра E_0 в N_2 : 1 – ДММФ, 2 – ММФ, 3 – МФ, 4 – МФК, 5 – ОФК, 6 – баланс.

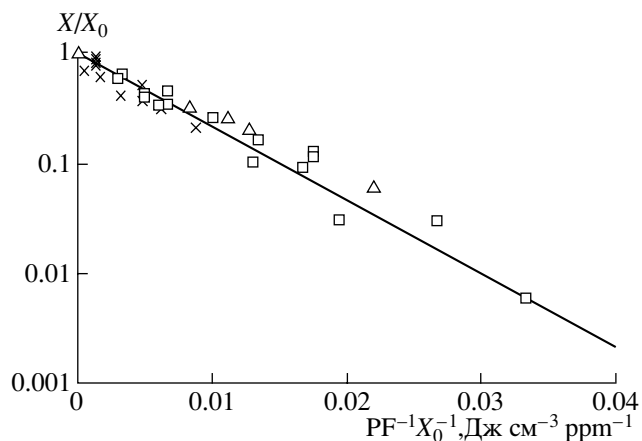


Рис. 3. Зависимость нормированной мольной доли ФОС от параметра E_0 × – ТМФ, □ – ДИМФ, Δ – ДММФ. Газ-носитель – азот; $K = 160$.

3) различие в эффективности деструкции ФОС в гелии и азоте.

Вероятные механизмы деструкции ЛОС и NO_x в коронном разряде были обсуждены в [1]. Имеются два главных недостатка в широко известном

Таблица 1. Степень деструкции ТМФ в потоках различных газов-носителей

Газ	P , Вт	E_0 , Вт · см ³ · с · ppm ⁻¹	$(1 - X/X_0) \cdot 100$, %
He	0.4	0.0008	49(±7)
Ar	1	0.002	45(±3)
N_2^*	1.2	0.0024	45(±6)

* N_2 (+3% O_2).

Таблица 2. Зависимость потребляемой реактором мощности от подведенного напряжения для четырех газов-носителей

V, кВ	P, Вт			
	Гелий	Аргон	Азот	Воздух
6	0.4	0.8	0.5	0.5
9	0.45	1.4	2.4	2.6
12	0.6	1.8	3.9	4.3

механизме, основанном на реакциях свободных радикалов (атом кислорода). Первый недостаток связан с объяснением абсолютной скорости удаления углеводородов в коронном разряде. Модельные вычисления [1] показывают, что наблюдаемая скорость деструкции для многих углеводородов в 100–1000 раз больше, чем скорость деструкции, проходящей по механизму, основанному на реакции с атомом кислорода. Выполненные в [1] оценки справедливы также для нашего случая, так как экспериментальные условия в обоих случаях одни и те же. Кроме того, нет объяснения высокой эффективности деструкции ФОС в гелии, а на основании механизма с участием атома кислорода может быть получена только слабая зависимость от типа газа-носителя.

Второй недостаток связан с объяснением зависимости скорости деструкции ФОС от его начальной концентрации. Отсутствие такой зависимости, наблюдаемой в этой работе вплоть до очень низких начальных концентраций (50–500 ppm), соответствует измерениям для многих углеводородов [1]. Это означает, что все активные частицы, полученные в разряде, которые отвечают за деструкцию, эффективно реагируют даже при относительно низких начальных концентрациях. Другими словами, нет конкурирующего механизма в этих активных центрах расхода даже при начальных концентрациях, таких как 10–50 ppm. Это не справедливо для случая реагирования ФОС с участием атома кислорода. Быстрая реакция формирования озона в присутствии молекулярного кислорода сильно конкурирует с другими реакциями атомов кислорода: $O + O_2 \rightarrow O_3$.

В условиях окружающей среды, воздуха, эти реакции очень быстры. Существует лишь один механизм, потенциально способный объяснить все экспериментальные наблюдения. Этот механизм основан на физических и химических процессах, использующих ионы. В то время как требуются значительно большие энергии для производства ионов (9 эВ/молекула) в сравнении с энергиями, требуемыми для производства свободных радикалов (3–4 эВ/молекула), быстрые реакции обмена заряда служат как средство ионизации примесных молекул. Этим можно объяс-

нить высокую эффективность и концентрационную независимость вплоть до очень низких концентраций. Такой механизм означает высокую эффективность деструкции для тех молекул, которые имеют потенциал ионизации ниже, чем потенциал ионизации молекул кислорода (главный источник ионизации в воздухе и в газах-носителях с примесью кислорода). Для молекул с потенциалом ионизации выше, чем потенциал ионизации кислорода (такие как CH_4 , SO_2), предполагается низкая эффективность деструкции, а также ее уменьшение (рассчитанное на одну молекулу примеси) при низких концентрациях. Такая корреляция в действительности наблюдалась в изучении деструкции летучих органических соединений и NO_x/SO_x [1]. Результаты настоящего исследования находятся в соответствии с таким механизмом. Потенциал ионизации ФОС (9.65 эВ для ДИМФ) ниже, чем потенциал ионизации кислорода (13.6 эВ). Измеренная эффективность деструкции, а также концентрационная зависимость похожи на наблюдаемые для ЛОС с низким ионизационным потенциалом. Можно дать следующее объяснение для высокой эффективности деструкции в гелии. Атом гелия имеет очень высокий потенциал ионизации (35.5 эВ). Кроме того, первое возбужденное состояние для этого атома лежит при относительно больших энергиях (~20 эВ). Поэтому упругие столкновения электронов с атомами гелия преобладают при низких энергиях. При разряде в гелии электроны могут достигать значительно более высоких энергий по сравнению с разрядом в азоте или аргоне, перед тем как они начнут терять энергию на возбуждение и ионизацию в столкновениях с атомами гелия. Это находится в соответствии с существенно меньшим напряжением пробоя короны в гелии в сравнении с азотом и воздухом. В этом случае примесь с низкой энергией ионизации или возбуждения может служить в качестве главного потребителя энергии, приобретенной электронами даже при низких концентрациях. Благодаря более высокой электронной температуре предполагается более высокая степень ионизации и электронного возбуждения. Это согласуется с более высокой эффективностью деструкции в гелии, наблюдаемой в этой работе. Однако приведенные выше качественные объяснения наблюдаемых зависимостей недостаточны для окончательного вывода об ионном механизме деструкции ФОС в коронном разряде. Необходимы дальнейшие исследования для доказательства ионного механизма.

Работа была поддержана Офисом исследований армии США (грант № DAAG55-98-1-0512) и грантом НАТО (DISRM.LG 961353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krasnoperov L.N., Knishtopa L.G., Bozzelli, J.W.* // J. Advance Oxidation Technology. 1997. № 2. P. 248.
2. *Clothiaux E.J., Koropchak J.A., Moore R.R.* // Plasma Chem. Plasma Process. 1984. № 1. P. 15.
3. *Fraser M.E., Fee D.A., Sheinson R.S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 1985. № 5. P. 163.
4. *Fraser M.E., Eaton H.J., Sheinson R.S.* // Environ. Sci. Technol. 1985. V. 19. P. 946.
5. *Korobeinichev O.P., Chemov A.A., Krasnoperov L.N.* // Proc. Intern. CWA Destruction Sympos. Germany: Munster, 1998. P. 225.
6. *Rap D.C., Nogueira M.F.M. et al.* // Environmental Engineering Science. 1997. № 2. P. 133.
7. *Bauer G., Vogt W.* // Analytical Chem. 1981. V. 53. P. 917.