

**ХИМИЯ ДЕСТРУКЦИИ
ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ**

УДК 542.41.623.459

О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, С. Б. Ильин

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

Предлагается обзор результатов экспериментальных исследований химии деструкции фосфорорганических соединений, моделирующих зарин, в водородно-кислородных разреженных пламенах. Эти исследования выполнены в Институте химической кинетики и горения СО РАН методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией. Дано описание метода, позволяющего идентифицировать практически все исходные, промежуточные (включая атомы и свободные радикалы) и конечные фосфорсодержащие соединения, измерить профили концентраций в пламенах. Идентифицированы продукты деструкции фосфорорганических соединений — диметил метилфосфоната и триметилфосфата в различных зонах пламени $H_2/O_2/Ar$. Измерены профили интенсивностей пиков масс указанных продуктов, пропорциональных их концентрациям. Обнаружены и исследованы явления ингибирования и промотирования пламен. Предложен химический механизм деструкции фосфорорганических соединений в пламенах. Полученные результаты важны для понимания процессов при уничтожении химического оружия и других токсичных и опасных веществ методом сжигания, для оптимизации этой технологии, а также для понимания механизма ингибирования и промотирования пламен.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных методов уничтожения токсичных химических отходов и других опасных веществ, в том числе химического оружия, является технология сжигания [1]. Этот метод был принят в программе уничтожения химического оружия в США в качестве основной (базовой) технологии и успешно реализован на атолле Джонстон [2–5]. В России технология уничтожения химического оружия сжиганием используется в передвижном комплексе КУАСИ, предназначенному для уничтожения аварийных химических боеприпасов в полевых условиях [6, 7]. В основе действия комплекса лежит двухстадийная технология — детоксикация фосфорорганических отравляющих веществ (ОВ) зарина и зоманаmonoэтаноламином с последующим сжиганием реакционных масс. Несмотря на появление альтернативных методов уничтожения химического оружия, метод сжигания наряду с другими по-прежнему остается одним из наиболее перспективных. Хотя эффективность уничтожения ОВ сжиганием была продемонстрирована в США на атолле Джонстон, однако, чтобы достичь более высокой эффективности деструкции ОВ и более низких уровней выбросов загрязняющих веществ, требуется лучшее понимание химических

процессов, происходящих в печах. Знание детальной химии деструкции ОВ может быть получено изучением структуры пламен с добавками ОВ или моделирующих их веществ с последующим созданием модели горения, которая должна включать химический механизм деструкции ОВ в пламени на уровне элементарных стадий. В связи с этим большой интерес представляет изучение процессов горения фосфорорганических соединений (ФОС), в число которых входит зарин и моделирующие его фосфаты и фосфонаты — диметилметилфосфонат (ДММФ), trimethylphosphate (ТМФ), трибутилфосфат и др.

Изучение структуры пламен с добавками фосфорсодержащих соединений представляют большой интерес также в связи с их ингибирующим или промотирующим действием на процессы горения. ТМФ является ингибитором горения [8], ДММФ используется как антиприен в полимерных материалах [9]. Недавно в работе [10] было сообщено, что введение добавок фосфина в камеру сгорания авиационных двигателей со сверхзвуковым горением способствует увеличению полноты сгорания, температуры горения водородно-кислородных топлив за счет катализа оксидами фосфора реакции рекомбинации атомов водорода и гидроксила в продуктах горения. Известно также несколько работ по изучению пиролиза ФОС [9, 11, 12].

Химия горения фосфорорганических веществ практически не изучалась. В связи с проблемой ингибирования пламен в работе [8] методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследовались бунзеновские пламена с добавками trimethylphosphate. Авторы [8] обнаружили HPO_2 , PO_2 , PO в пламени, но не получили каких-либо количественных результатов по его структуре. Первый шаг в понимании механизма реакций оксидов фосфора с радикалами был сделан в [10, 13, 14]. Изучался каталитический эффект окислов фосфора на реакцию рекомбинации H и OH . Систематическое исследование структуры пламен $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ag}$ и $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ag}$ с добавками ФОС, стабилизованных на плоской горелке, с использованием молекулярно-пучковой системы отбора пробы и ее детектирования с помощью квадрупольного масс-спектрометра начато в 1991 г. в Институте химической кинетики и горения СО РАН [15–22], а также в Корнелльском университете США [22], где исследования проводились с использованием метода молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с ионизацией лазерным излучением при длине волны 118 нм. Кроме того, в рамках совместного исследовательского проекта, связанного с химической демилитаризацией, в Корнелльском университете проводятся исследования пиролиза ФОС [12] и изучение реакций атомов и свободных радикалов с фосфорсодержащими соединениями в скрещенных молекулярных пучках [23].

В настоящей работе дан обзор исследований химии горения ФОС, проведенных в 1991–1996 гг. в Институте химической кинетики и горения СО РАН.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией для исследования структуры пламен. Для изучения химии деструкции ФОС в пламени было выбрано водородно-кислородное пламя, структура которого хорошо изучена теоретически и экспериментально. Простота пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ag}$ (Ag — инертный разбавитель), малое число компонентов в нем облегчают анализ продуктов и установления механизма деструкции ФОС в этом пламени. Предварительно перемешанное пламя $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ag}$ (мольные доли 0,26/0,13/0,61) стехиометрического состава было стабилизиро-

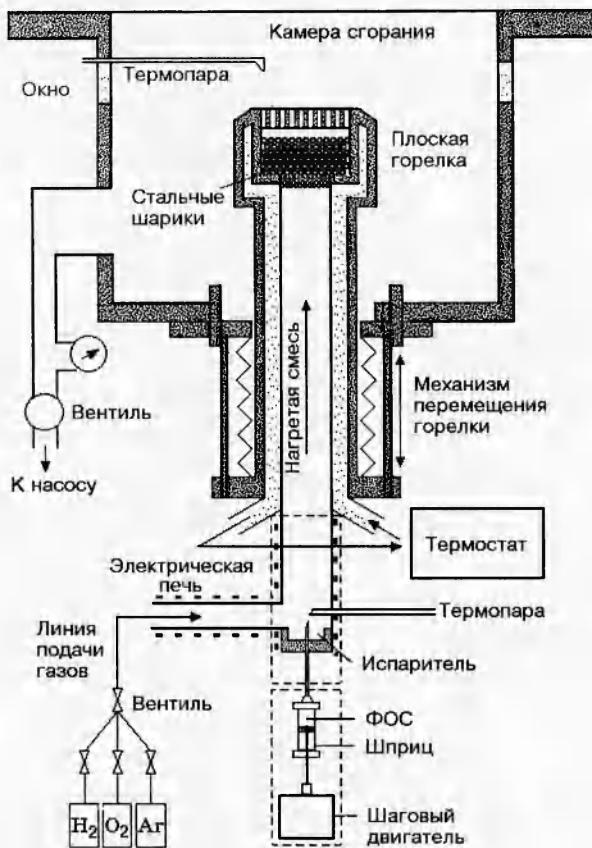


Рис. 1. Камера сгорания с системой подачи газа и ФОС в горелку

вано при давлениях $p = 43 \div 80$ Торр на плоской горелке Бота — Сполдинга [24] диаметром 24 и 40 мм, имеющей температуру $T = 95$ °С. Потоки каждого газа смеси контролировались калиброванным регулятором потока (РП-4), разработанным в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Объемный расход смеси при нормальных условиях составил $65 \text{ см}^3/\text{с}$. Равномерное распределение скорости потока достигалось с помощью латунного диска с отверстиями диаметром 0,7 мм. В газовую смесь с помощью вакуумно-плотного герметичного шприца через испаритель вводили $0,1 \div 0,5\%$ (по объему) ФОС. Температуру линии подачи, испарителя и горелки (~ 95 °С) поддерживали постоянной с помощью электрической нагревательной системы и терmostата. На рис. 1 показана камера сгорания и горелка вместе с системами подачи газа и ФОС. В качестве ФОС использовали ДММФ и ТМФ, моделирующие зарин. В экспериментах с ДММФ и ТМФ на поверхности горелки наблюдалось небольшое количество маслянистого светлого налета, имеющего $pH \sim 0 \div 1$. Этот налет (вероятно, полифосфорные кислоты) образовывался в результате диффузии промежуточных продуктов горения ДММФ из пламени к горелке. После каждого эксперимента с ДММФ горелку промывали водой. Линию подачи ДММФ также промывали водой после нескольких экспериментов.

Анализ продуктов горения вообще и особенно фосфорсодержащих соединений в пламени *in situ* является чрезвычайно сложной задачей. Здесь неприемлемы обычные методы отбора пробы с помощью микрозондов, так как они ведут к изменению состава пробы.

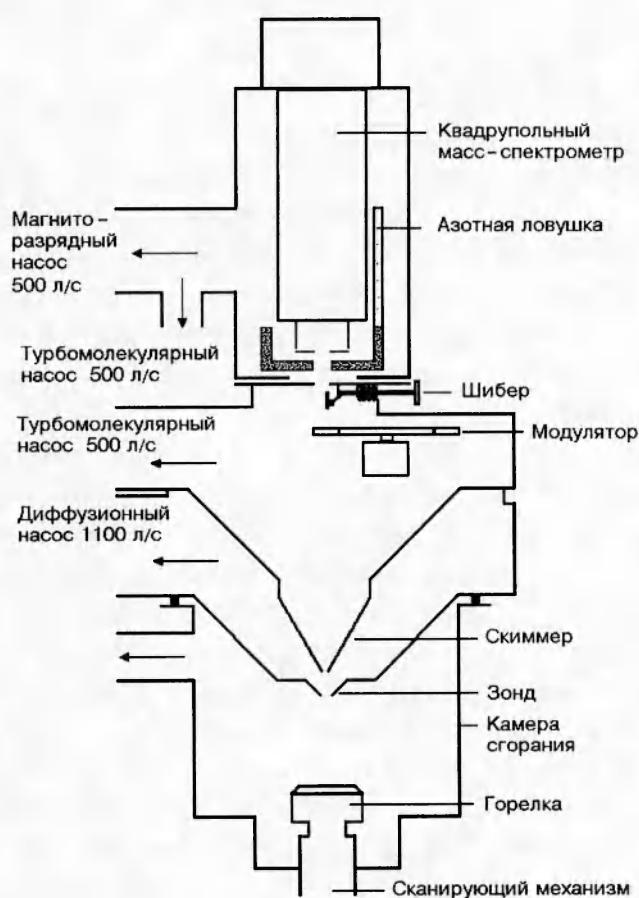


Рис. 2. Масс-спектрометрическая установка с молекулярно-пучковым отбором пробы

Наилучшим способом анализа продуктов горения *in situ* является метод молекулярно-пучкового отбора пробы из пламени с помощью «звукового зонда», обеспечивающего сверхзвуковое истечение продуктов отбора в виде струи в вакуум с последующим формированием молекулярного пучка. Состав молекулярного пучка анализировался с помощью масс-спектрометра с мягкой ионизацией. Метод молекулярно-пучкового отбора обеспечивает сохранность пробы при отборе и доставке ее в анализатор. Масс-спектрометрия позволяет детектировать одновременно все продукты в пламени *in situ*, что не доступно ни одному другому методу. Отбор пробы производился кварцевым зондом, прикрепленным к охлаждаемому водой фланцу из нержавеющей стали. Для проведения измерений в разных зонах пламени горелка перемещалась вдоль своей оси относительно фиксированного зонда. Катетометр обеспечивал точные измерения положения горелки в камере сгорания относительно пробоотборника.

На рис. 2 показана масс-спектрометрическая установка с молекулярно-пучковым отбором пробы [25, 18]. Объем первой ступени между зондом и скиммером откачивался масляным диффузионным насосом со скоростью откачки 1100 л/с. При использовании зонда с отверстием 0,2 мм для отбора пробы из пламени при $p = 47$ Торр рабочее давление в 1-й ступени ($5 \cdot 10^{-4}$ Торр) обеспечивало формирование молекулярного пучка. Для анализа газов пламени и измерения концентраций различных частиц в пламени использовался

квадрупольный масс-спектрометр. Система пробоотбора характеризовалась следующей геометрией: расстояние зонд — скиммер 20 мм, зонд — коллиматор 320 мм, зонд — ионный источник 390 мм. Для откачки на 2-й и 3-й ступенях применялся турбомолекулярный насос со скоростью откачки 500 л/с, с помощью которого во время экспериментов поддерживалось давление $\sim 10^{-5}$ (2-я ступень) и $5 \cdot 10^{-8}$ Торр (3-я ступень). В квадрупольном масс-спектрометре MC-7302 был использован усовершенствованный ионный источник с небольшим разбросом по энергиям электронов ($\pm 0,25$ эВ), что соответствует разбросу энергии электронов $\sim 2kT$, где T — температура катода. Это позволило работать при низких энергиях ионизации, близких к потенциалу ионизации атомов, радикалов и молекул, и таким образом уменьшить фрагментацию частиц при ионизации электронным ударом или избавиться от нее.

Молекулярный пучок модулировали с частотой 33–49 Гц с помощью диска с тремя прорезями. Переменную составляющую сигнала регистрировали методом синхронного детектирования. Сигнал фотодиода использовали в качестве базового при измерении модулированного компонента молекулярного пучка в режиме счета ионов. Применили два типа электронных умножителей — ВЭУ-1 и ВЭУ-6. Сигнал из электронного умножителя проходил через импульсный усилитель и входил в счетчик импульсов. Длительность импульса в сигнале не более 25 нс. Единицы измерений интенсивности пиков масс на рис. 7–14 — ионы в секунду. Длительность измерения составляла не более 6 с. Каждый цикл измерений одной точки профиля интенсивностей пиков масс проводился 3–7 раз, что позволяло определять среднеквадратичную ошибку измерений в величине интенсивностей измеряемых пиков m/e : $10 \div 20\%$ для масс 1, 16, 17, 47, 63, 64, 80, 95, 96, 110, 111, 112, 124, 126, 140; $0,5 \div 2\%$ для массы 40 и $1 \div 10\%$ для масс 32, 18. Известно, что при отборе пробы возникает возмущение газового потока из-за стока газа внутрь зонда, при этом проба отбирается из некоторой области впереди зонда, вызывая тем самым пространственный сдвиг. Этот тип возмущения подробно описан в работе [26], и там же предложены формулы, позволяющие учесть сдвиг. В представленных графиках сдвиг учтен по формулам [26].

2. Методы температурных измерений. Для измерений температурных профилей использовали термопары Pt-Pt/10 % Rh. Термопары изготавливали методом точечной сварки двух проволочек диаметром 0,05 мм. Концы термопар приваривали к проволочке диаметром 0,2 мм, изготовленной из того же материала. Пружины обеспечивали постоянное натяжение термопары и помогали предотвратить деформацию термопар в пламени (рис. 3). После сварки на поверхность термопары наносили покрытие Ceramobond 569 [27] толщиной 0,05 мм, чтобы избежать каталитических процессов.

Все поправки на излучение для покрытия из Ceramobond 569 оценивались по формуле [28]

$$\Delta T = 3,87 \cdot 10^{-10} d \cdot T^4, \quad (1)$$

где d — диаметр термопары с покрытием, мм. Правильность вычислений проверялась экспериментально с помощью компенсационного метода [29]. Наибольшая разница между температурами, полученными компенсационным методом и вычисленными по формуле (1), в температурном интервале 400 \div 1400 К составила 23 К при $T = 843$ К. При $T > 1400$ К вычисления давали более высокую температуру по сравнению с полученной компенсационным методом. При $T = 1700$ К разница составляла ~ 60 К. Калибровка термопары с помощью компенсационного метода не применялась в области более высоких температур, из-за опасности перегорания термопары. Возможно, при дальнейшем повышении темпе-



Рис. 3

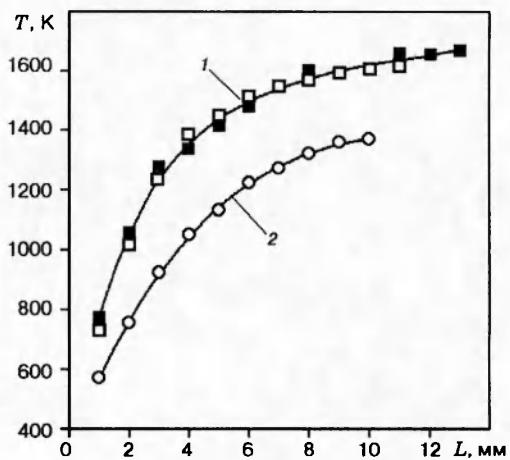


Рис. 4

Рис. 3. Конструкция термопары (размеры в миллиметрах)

Рис. 4. Температурные профили в пламени:

1 — с добавкой 0,2 % ДММФ (■) и 0,2 % ТМФ (□), 2 — без добавки (○)

ратуры различие между расчетами и компенсационным методом увеличивается довольно резко, в результате чего ошибка при определении поправок на излучение может составить $150 \div 200$ К при $T = 2400$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОФИЛЕЙ

На рис. 4 показаны температурные профили при $p = 47$ Торр для чистого пламени и пламени с добавками ДММФ и ТМФ в зависимости от расстояния L от поверхности горелки до исследуемой точки пламени. Можно видеть, что в присутствии добавок увеличиваются максимальная температура пламени и температурный градиент вблизи горелки. На рис. 5 показано, что температура пламени (и, следовательно, промотирующий эффект) возрастает при увеличении концентрации добавки ДММФ, достигая максимального значения при $c = 0,4\text{--}0,5$ %.

Влияние температуры пламени на выделение тепла от дополнительного топлива (0,2 % ДММФ или ТМФ) не настолько существенно, чтобы вызвать повышение температуры газовой смеси на несколько сот градусов. Это подтверждается термодинамическими расчетами, проведенными с использованием программы CHEMKIN [30]. В условиях равновесного горения добавка практически не оказывает влияния на адиабатическую температуру продуктов горения. Сравнение с измеренной максимальной температурой T_{\max} показало, что в экспериментах без добавок равновесие не достигается. При $p = 80$ Торр и $c = 0,4\text{--}0,5$ % $T_{\max} = 2400$ К (ошибка $\sim 150 \div 200$ К). Повышение T_{\max} в присутствии добавки составило ~ 700 К. При $p = 47$ Торр и $c = 0,4\text{--}0,5$ % ДММФ $T_{\max} \approx 1930$ К (ошибка ~ 100 К). При этом повышение T_{\max} в присутствии добавки составило ~ 500 К. Таким

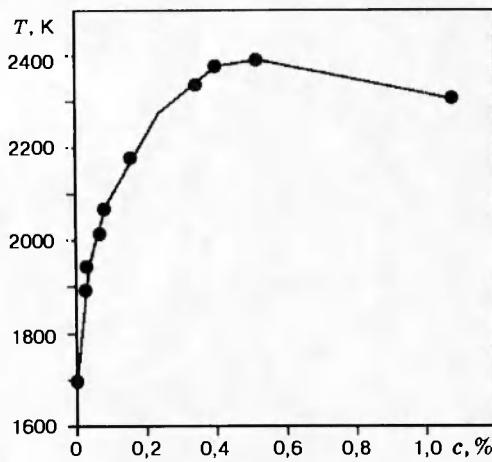


Рис. 5

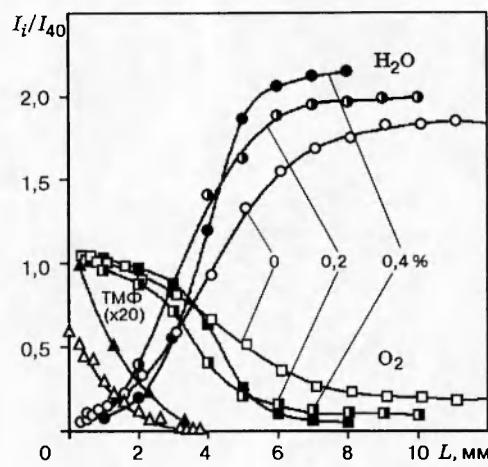


Рис. 6

Рис. 5. Температура в пламени на расстоянии 12 мм от поверхности горелки в зависимости от концентрации ДММФ при $p = 80$ Торр

Рис. 6. Профили интенсивностей пиков масс 18 (H_2O), 32 (O_2), 140 (ТМФ) в чистом стехиометрическом пламени и в пламени с добавкой 0,2 и 0,4 % ТМФ при $p = 47$ Торр, ЭИ = 16,5 эВ

образом, добавка ускоряет химические реакции и заставляет пламя быстрее достигать равновесных условий.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ С ПОМОЩЬЮ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

1. Влияние концентраций ФОС на профили интенсивностей пиков O_2 и H_2O . На рис. 6 показаны профили интенсивности пиков масс 32 (O_2), 18 (H_2O) и 140 (ТМФ) в пламени без добавок и с добавками 0,2 и 0,4 % ТМФ при $p = 47$ Торр и энергии ионизации (ЭИ) 16,5 эВ. Видно, что добавка 0,2 % промотирует процесс горения: реакционная зона расходования O_2 и зона образования H_2O уменьшаются. Ширина реакционной зоны для O_2 и H_2O в отсутствие добавки ~ 7 мм; в присутствии 0,2 \div 0,4 % ТМФ она составляет 5 мм. Для ТМФ ширина реакционной зоны равна 3,5 мм. При повышении концентрации ТМФ до 0,4 % наблюдается ингибирующий эффект в низкотемпературной зоне (профиль интенсивности для массы 32 меняется медленнее). Одновременно в высокотемпературной зоне профиль интенсивности пика массы 32 обладает более высоким градиентом, и, таким образом, имеет место промотирование. Аналогичные результаты получены при $p = 80$ Торр, а также для пламен с добавками ДММФ [18]. Приведенные здесь данные подтверждают выводы о промотирующем влиянии добавки, сделанные на основе термопарных исследований.

2. Профили интенсивностей пиков масс ДММФ, промежуточных и конечных продуктов его деструкции в стехиометрическом пламени. Для анализа образования возможных промежуточных продуктов деструкции ДММФ ($PO(OCH_3)_2(CH_3)$) регистрировался масс-спектр пробы, взятой из пламени стехиометрического состава с добавкой 0,2 % ДММФ на расстояниях до 4 мм (в пределах зоны деструкции ДММФ в пламени).

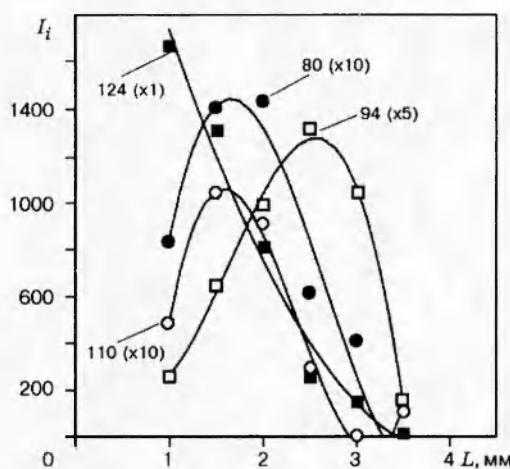


Рис. 7

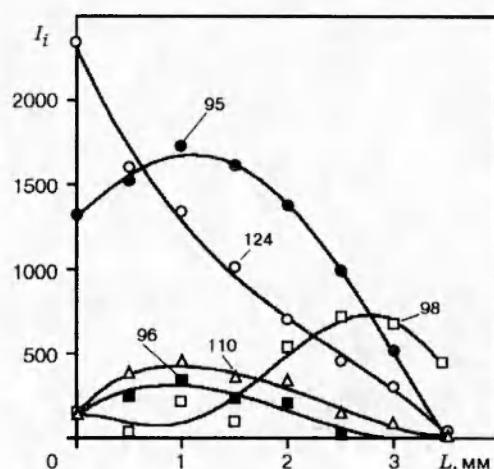


Рис. 8

Рис. 7. Профили интенсивности пиков масс 80, 94, 110, 124 в стехиометрическом пламени с добавкой 0,2 % ДММФ при $p = 43$ Торр, ЭИ = 12,1 эВ

Рис. 8. Профили интенсивности пиков масс 95, 96, 98 (PO(OH)_3), 110, 124 в стехиометрическом пламени при $p = 47$ Торр, ЭИ = 20 эВ

Обнаружены следующие пики в масс-спектрах проб: 79, 80, 81, 93, 94, 95, 96, 98, 109, 110. Для исключения вкладов в указанные пики осколочных ионов, образующихся при ионизации молекулы ДММФ, использован масс-спектр ДММФ, полученный без пламени в потоке аргона. Для каждой точки пламени использовалась следующая формула:

$$I_i^* = I_i - kI_{124}, \quad (2)$$

где $k = I_i^0 / I_{124}^0$ — отношение интенсивностей пиков с массами i и 124 из масс-спектра ДММФ, а I_{124} , I_i — интенсивности пиков с массами i и 124, измеренные на определенном расстоянии в пламени.

На рис. 7 представлены профили интенсивности пиков масс 124 (ДММФ), 110, 94, 80 при $p = 43$ Торр. Пики масс 110 и 80 отсутствуют в спектре ДММФ. В то же время профили интенсивностей этих пиков проходят через максимумы (см. рис. 7), причем максимумы находятся на одинаковом расстоянии от горелки (1,5 мм). Профиль интенсивности пика массы 94 также проходит через максимум, если вычесть из него вклад ДММФ. Максимум интенсивности этого пика расположен на расстоянии 2,5 мм от горелки и, таким образом, сдвинут относительно максимумов интенсивностей пиков масс 110 и 80.

На рис. 8 представлены профили интенсивности пиков масс 95, 96, 98, 110, 124 (ДММФ) (с учетом малых вкладов осколочных пиков ДММФ) в зависимости от расстояния от поверхности горелки до зонда при $p = 47$ Торр. Наличие максимумов на кривых интенсивностей пиков с массами 80, 94, 95, 96, 98, 110 свидетельствует о том, что эти массы могут быть связаны с промежуточными веществами. Существуют два вещества, имеющие массу 110: диметилfosфонат ($\text{HPO(OCH}_3)_2$) и метил-метилfosфонат ($\text{PO(OCH}_3)(\text{CH}_3)(\text{OH})$). Оба при электронном ударе дают осколочные пики с массами 95 и 80 [31], поэтому пики масс 95 и 80 являются осколочными пиками промежуточного вещества с массой 110 (предположительно метил-метилfosфоната [18]). За образование

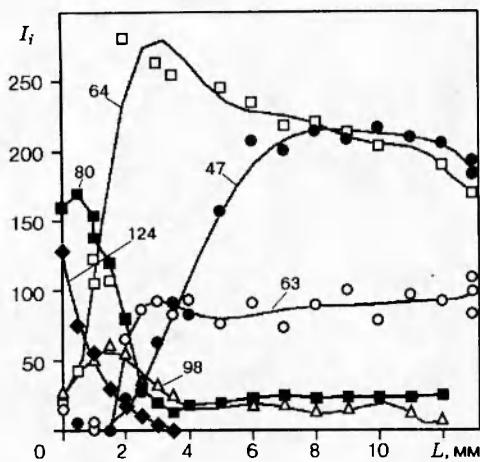


Рис. 9

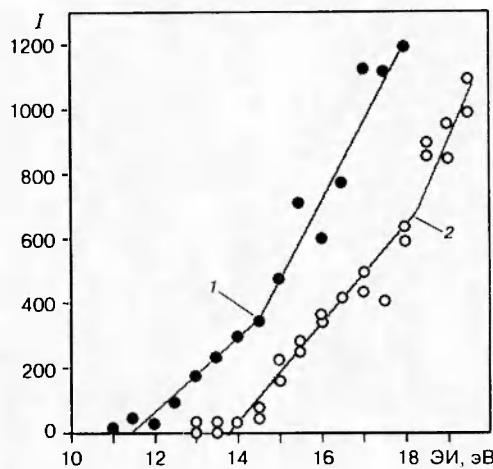


Рис. 10

Рис. 9. Профили интенсивностей пиков масс 47 (РО), 63 (РО₂), 64 (НОРО), 80, 98 (РО(OH)₃), 124 (ДММФ) в стехиометрическом пламени с добавкой 0,2 % ДММФ при $p = 47$ Торр, ЭИ = 13,4 эВ

Рис. 10. Зависимости интенсивности пика массы 80 от энергии ионизации в стехиометрическом пламени с добавкой 0,2 % ДММФ на расстояниях от поверхности горелки до зонда $L = 1$ (1) и 10 мм (2)

массового пика 96 ответственна метилfosфоновая кислота (РО(OH)₂CH₃). Интенсивность массового пика 81 примерно в два раза выше интенсивности массового пика 98, и ход кривой интенсивности пика с массой 81 полностью повторяет поведение пика с массой 98. Массовый пик 81 является, вероятно, осколочным пиком массового пика 98, идентифицированного как ортофосфорная кислота (Н₃PO₄). Пик массы 94 можно идентифицировать как молекулярный ион РО₂(OCH₃). Массовые пики 79, 93, 109 являются осколочными пиками ДММФ. В масс-спектрах проб, отобранных из пламени были также зарегистрированы следующие массовые пики: 28 (СО), 44 (CO₂), 47 (РО), 63 (РО₂), 64 (НОРО), 80 (НОРО₂), 98 (Н₃PO₄) (в скобках указаны ответственные за эти пики частицы).

Профиля интенсивностей массовых пиков 47, 63, 64, 80, 98 в пламени с добавкой 0,2 % ДММФ при $p = 47$ Торр представлены на рис. 9. Массовый пик 80 имеет максимум сигнала в пламени на расстоянии около 1 мм от поверхности горелки. Обнаружено, что на разных расстояниях от поверхности горелки вклад в пик с массой 80 дают разные вещества. Так, анализ кривой эффективности ионизации показал, что массовый пик 80 в пламени на расстоянии 1 мм от поверхности горелки имеет потенциал появления $AP = 11,5 \pm 0,3$ эВ (рис. 10), в то время как для пика массы 80 на расстоянии 7 \div 10 мм $AP = 13,5 \pm 0,5$ эВ. Из анализа масс-спектров [31] видно, что предполагаемое промежуточное вещество метилметилfosфонат, имеющее массу 110, при электронном ударе дает основной осколочный пик с массой 80. Поэтому на расстояниях до 3 мм (где массовый пик 110 зарегистрирован в качестве промежуточного продукта) основной вклад в массовый пик 80 дает осколочный ион метил-метилfosфоната. На расстояниях $L > 3 \div 4$ мм (в конечных продуктах деструкции ДММФ в пламени) наблюдается появление молекулярного иона НОРО₂.

Выводы из анализа экспериментальных данных о разделенности в пространстве мак-

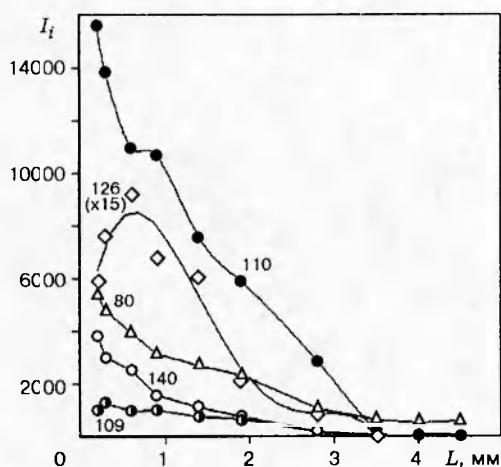


Рис. 11

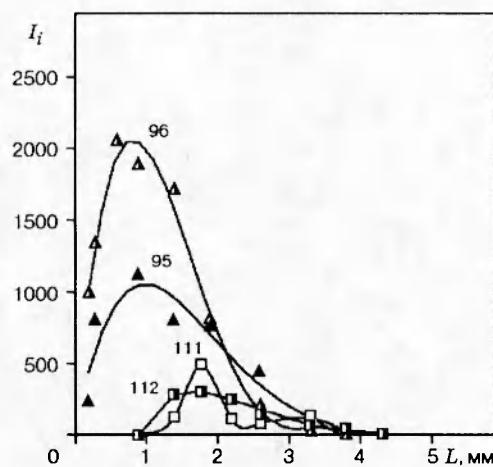
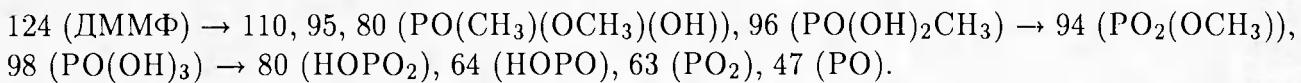


Рис. 12

Рис. 11. Профили интенсивностей пиков масс 140 (ТМФ), 126, 110, 109, 80 в стехиометрическом пламени с добавкой 0,2 % ТМФ при $p = 47$ Торр, ЭИ = 21 эВ

Рис. 12. Профили интенсивностей пиков масс 96, 95, 111, 112 с учетом вкладов от осколочных ионов ТМФ и диметилфосфата при $p = 47$ Торр в стехиометрическом пламени с добавкой 0,2 % ТМФ

симумов профилей концентраций промежуточных веществ можно представить как следующую последовательность превращений ДММФ в пламени:



Здесь цифры обозначают массовые пики начальных (ДММФ), промежуточных и конечных продуктов деструкции ДММФ. В скобках указаны возможные соединения, ответственные за вклады в эти массы.

3. Профили интенсивностей пиков масс ТМФ, промежуточных и конечных продуктов его деструкции в стехиометрическом пламени. В масс-спектрах проб, отобранных из стехиометрического пламени, с добавкой ТМФ при $p = 47$ Торр зарегистрированы следующие пики масс промежуточных и конечных продуктов деструкции ТМФ: 80, 95, 96, 109, 110, 111, 112, 126. Профили интенсивностей некоторых из этих пиков вместе с пиком массы 140 (ТМФ), полученные при ЭИ = 21 эВ, представлены на рис. 11. Так как пик массы 126 отсутствует в масс-спектре ТМФ и профиль его интенсивности проходит через максимум, то этот пик связан с промежуточным продуктом деструкции ТМФ. Он идентифицирован как диметилфосфат (ДМФ) $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$.

ТМФ и ДМФ имеют в своих масс-спектрах следующие пики масс: 80, 95, 96, 109, 110, 111, 112. На рис. 12 и 13 представлены профили интенсивностей этих пиков масс в пламени за вычетом вкладов от ТМФ и ДМФ. Из рис. 12 видно, что профиль пика массы 110 имеет три максимума, причем третий слабо выражен и может быть результатом наложения двух кривых с максимумами при $L = 1,1$ и $1,9$ мм. Пик массы 110 можно идентифицировать как молекулярный ион диметилфосфита $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{H}$ или $\text{P}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ и осколочный ион монометилфосфата $\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ с молекулярной массой 112. Из рис. 12 и 13 видно, что максимум пика массы 112 расположен в том же месте, что и третий максимум

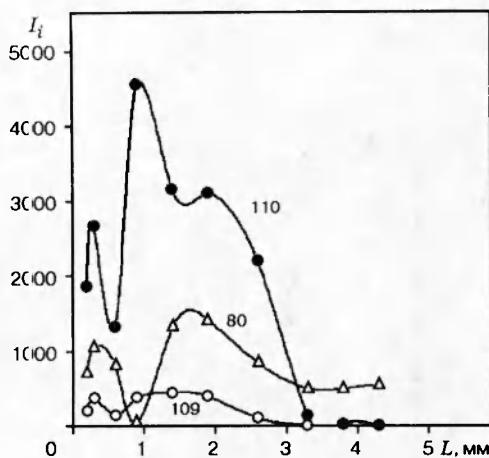


Рис. 13

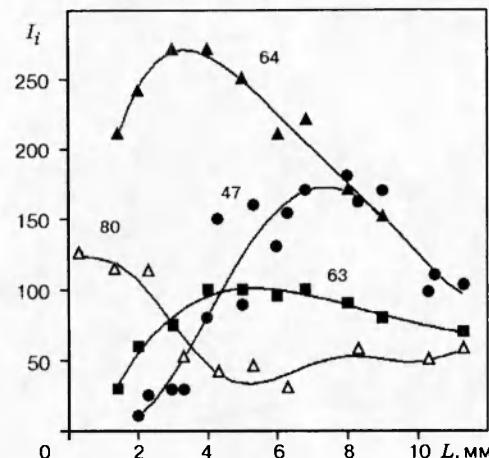


Рис. 14

Рис. 13. Профили интенсивностей пиков масс 110, 109, 80 с учетом вкладов от осколочных ионов ТМФ и диметилfosфата при $p = 47$ Торр в стехиометрическом пламени с добавкой 0,2 % ТМФ

Рис. 14. Профили интенсивностей пиков масс 47 (РО), 63 (РО₂), 64 (НОРО), ЭИ = 12,8 эВ и 80 (НОРО₂), ЭИ = 14,5 эВ в стехиометрическом пламени с добавкой 0,2 % ТМФ при $p = 47$ Торр

пика массы 110. На основании этого можно заключить, что третий максимум пика массы 110 соответствует монометилфосфату, а первый — диметилфосфиту. Пока не найдено объяснения второму максимуму. Очевидно, пики масс 80 и 109 также являются осколочными пиками монометилфосфата и диметилфосфита. Пик массы 96, вероятно, связан с монометилфосфитом (а масса 95 — с его осколочным пиком).

На рис. 14 представлены профили интенсивностей пиков масс 47 (РО), 63 (РО₂), 64 (НОРО), 80 (НОРО₂) в пламени при ЭИ < 14,5 эВ. Заметим, что профиль пика массы 80 получен в результате вычитания из пика массы 80 вкладов осколочных пиков масс, связанных с ФОС. В пиках масс 47, 63, 64, 98 также не содержатся вклады осколочных пиков других масс, так как измерения проводились при ЭИ, близких к потенциалам ионизации соответствующих частиц. Поведение профилей интенсивностей пиков масс 47 (РО), 63 (РО₂), 64 (НОРО), 80 (НОРО₂) в пламенах с добавками ТМФ и ДММФ сходно.

Следует отметить, что приведенные на рисунках интенсивности пиков каждой массы (первичные данные) пропорциональны концентрациям соответствующих частиц. Однако отношение интенсивностей пиков масс не равно отношению их концентраций, так как интенсивности измерялись при разных ЭИ. Тем не менее данные можно привести к одному масштабу. Данные о профилях концентраций соответствующих частиц пока не получены. Их нахождение является сложной задачей и предметом дальнейших исследований.

4. Поведение ТМФ и ДММФ в бедных пламенах. Теоретически деструкция ФОС может происходить по трем главным путям: реакции с Н, OH и мономолекулярное разложение. Два конкурирующих процесса (мономолекулярное разложение и бимолекулярная радикальная реакция), вероятно, имеют место в случае с ТМФ и ДММФ. Возможно, что бимолекулярная реакция преобладает в начальной стадии при относительно низких

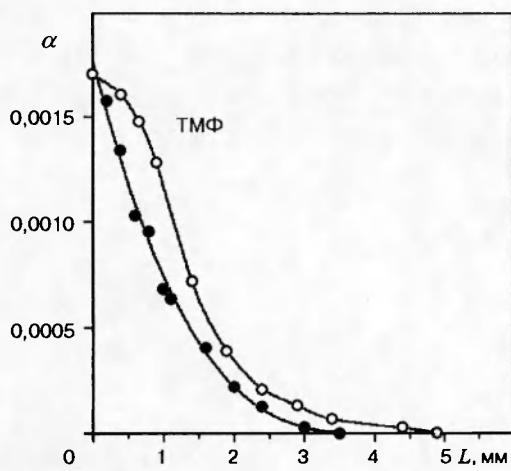


Рис. 15

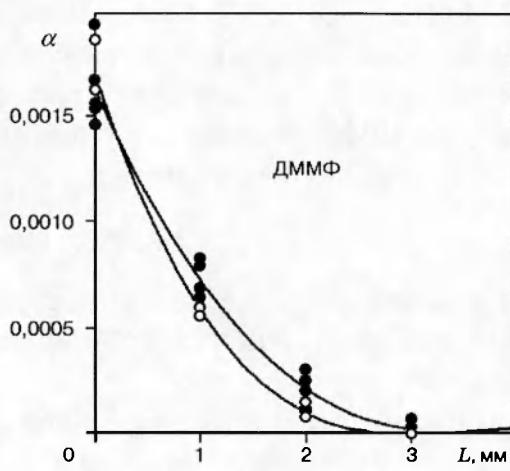


Рис. 16

Рис. 15. Профили мольных долей ТМФ α в бедном (○) и стехиометрическом (●) пламенах с добавкой 0,2 % ТМФ при $p = 47$ Торр

Рис. 16. Профили мольных долей ДММФ α в бедном (○) и стехиометрическом (●) пламенах с добавкой 0,2 % ДММФ при $p = 47$ Торр

температурах (или, что то же самое, — у поверхности горелки), тогда как мономолекулярный распад (имеющий высокую энергию активации) преобладает в высокотемпературной области. Важно также знать, по какой из двух возможных бимолекулярных стадий — реакции ФОС с Н или ОН — идет процесс деструкции ФОС в пламени.

Для выяснения роли радикалов Н и ОН в механизме деструкции ТМФ и ДММФ подобрано бедное пламя следующего состава: 20 % Н₂, 20 % О₂, 60 % Ar, имеющее близкий температурный профиль и ту же конечную температуру, что и стехиометрическое пламя. Согласно расчетам по программе CHEMKIN в бедном пламени концентрация радикалов Н вдвое меньше, чем в стехиометрическом, а концентрация радикалов ОН практически одинакова в обоих пламенах. Сравнение концентрационных профилей ТМФ и ДММФ в этих пламенах, стабилизированных при $p = 47$ Торр и одинаковых расходах горючей смеси, позволило найти, какая стадия из двух возможных (ТМФ, ДММФ + Н → продукты или ТМФ, ДММФ + OH → продукты) определяет процесс деструкции ФОС в пламени. На рис. 15 приведены концентрационные профили ТМФ в бедном и стехиометрическом пламенах. В бедном пламени ширина зоны на 1,5 мм больше, чем в стехиометрическом, и равняется 5 мм. Уширение зоны произошло за счет появления индукционного периода в распаде ТМФ у поверхности горелки. Ширина «полочки» на профиле ∼ 0,5 мм. При этом концентрационные градиенты на расстояниях более 1 мм от поверхности горелки отличаются незначительно. Таким образом, реакция ТМФ с атомом водорода является первой стадией, определяющей процесс деструкции ТМФ в пламени.

Иные закономерности наблюдались для пламен с добавкой ДММФ. Как видно из рис. 16, профили концентраций ДММФ в стехиометрическом и бедном пламенах совпадают. Это позволяет заключить, что реакция ДММФ с гидроксилом является первой стадией деструкции ДММФ в пламени.

Атомы и радикалы Н, О, OH вступают в активное взаимодействие с исходными ФОС,

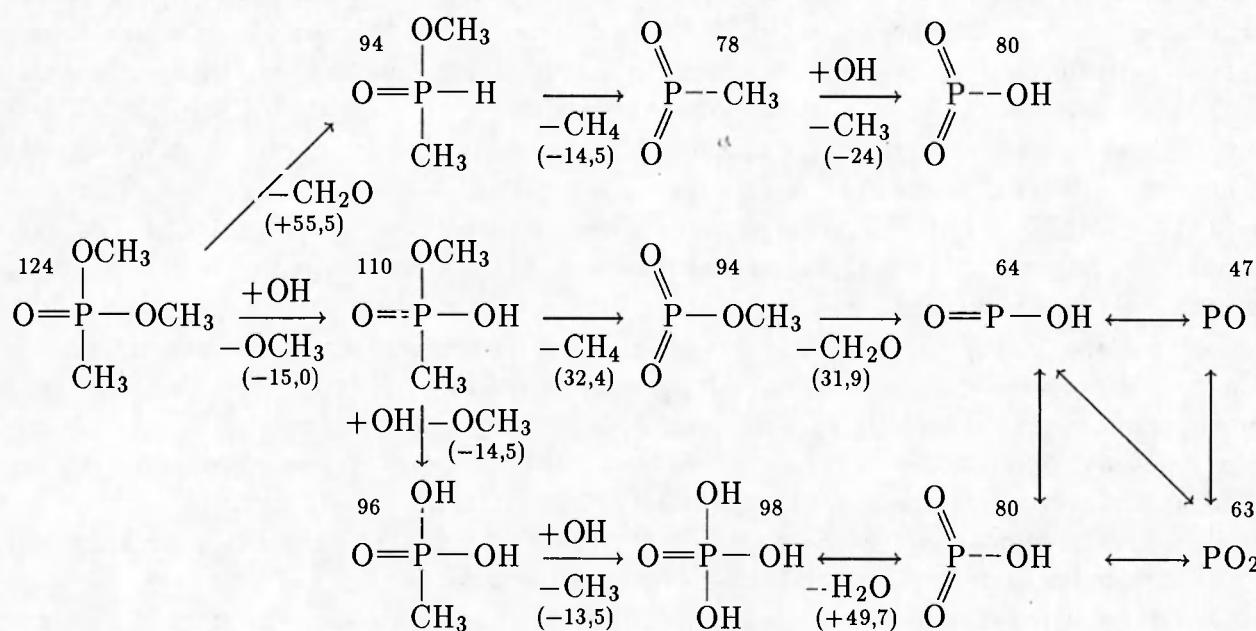
а также с промежуточными и конечными продуктами их превращений, что подтверждается результатами измерений профилей интенсивностей пиков масс 1 (H), 16 (O), 17 (OH) при ЭИ, близких к их потенциалам ионизации, в стехиометрических пламенах без добавок и с добавками ТМФ. В пламенах с добавками концентрации H, O примерно в два раза ниже, чем в пламенах без добавок.

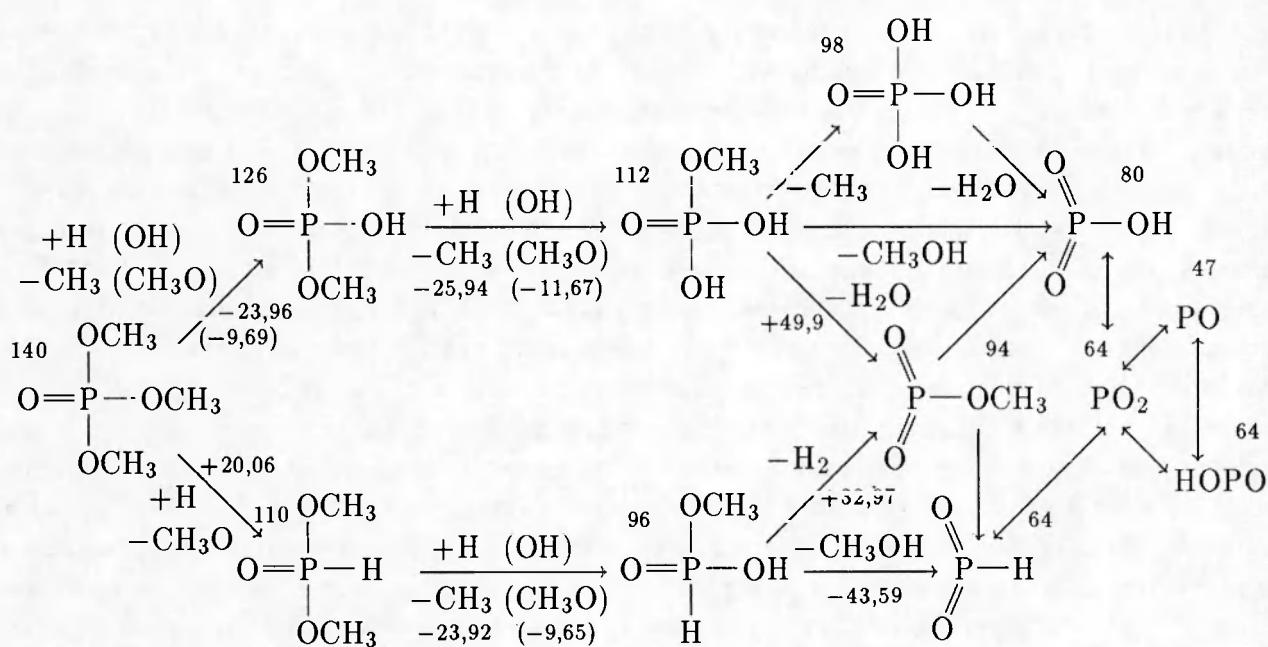
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для объяснения полученных экспериментальных данных проведен анализ возможных реакций разложения ДММФ и ТМФ в пламени H₂/O₂/Ar. Рассматривались следующие типы реакций:

- 1) мономолекулярный распад и 4-центровые реакции;
- 2) бимолекулярные реакции отрыва H, CH₃ и OCН₃ радикалами и реакции замещения алкильных и алкоксильных групп H, O, OH;
- 3) бимолекулярные и тримолекулярные реакции рекомбинации.

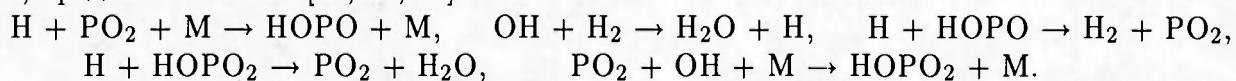
Для расчета энталпий реакций проведены оценки энталпий образования ряда ФОС, появляющихся в рассматриваемом механизме, с помощью программы THERM [32] по методу аддитивности групп Бенсона с использованием данных по энталпиям некоторых ФОС [33]. Исходя из расчетов скоростей реакций ниже показаны возможные механизмы деструкции ДММФ и ТМФ в пламени, объясняющие представленные в этой работе экспериментальные данные. Цифры обозначают результаты расчетов энталпий реакций (ккал/моль). Эти механизмы включают внутримолекулярные 4-центровые реакции. Реакции превращений HOPO₂, HOPO, PO₂ и PO описаны в [10, 13, 14]. В связи с анализом возможных механизмов деструкции ДММФ и ТМФ в пламени важно обратить внимание на обнаружение [22] промежуточного продукта с массой 78 в ходе исследований предварительно перемешанного плоского пламени H₂/O₂/Ar (или N₂) с добавкой ДММФ (0,5÷1 %) с использованием молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с ионизацией ультрафиолетовым лазерным излучением на длине волны 118 нм:





Полученные данные показывают, что ДММФ и ТМФ оказывают сложное влияние на пламя $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. В высокотемпературных зонах пламени ДММФ и ТМФ оказывают различное воздействие. Они ингибируют потребление кислорода в низкотемпературной зоне (вблизи поверхности горелки) и промотируют в высокотемпературной. Эффект ингибирования возрастает при увеличении концентрации добавки с 0,2 до 0,4 %. Известно, что ДММФ используется как антиприрен в полимерах [9], а ТМФ — как ингибитор пламен [8]. Возможно, эффект ингибирования ДММФ и ТМФ связан с их влиянием на обрыв цепей в результате реакции ТМФ с атомами водорода, а ДММФ — с гидроксилом (первые стадии вышеупомянутого механизма), дифундирующими из горячей зоны пламени.

Возможное объяснение промотирования в высокотемпературной зоне заключается в следующем. Окислы фосфора так же, как и промежуточные продукты деструкции ДММФ и ТМФ, могут катализировать рекомбинацию Н и OH в соответствии с возможными путями, предложенными в [10, 13, 14]:



Каталитическая рекомбинация Н и OH — экзотермический процесс, который увеличивает температуру, повышая скорость реакции и полноту горения. За счет теплопроводности увеличивается поток тепла в низкотемпературную область из высокотемпературной. Этот дополнительный поток тепла вызывает промотирование реакций в низкотемпературной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В моделировании процесса уничтожения химического оружия методом сжигания сделан первый шаг — изучена химия деструкции фосфорорганических соединений в пламенах $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. Получены данные о структуре этих пламен. Идентифицированы продукты деструкции ФОС — диметил метилфосфоната и триметилфосфата в различных зонах $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени. Измерены профили интенсивностей пиков масс указанных продуктов,

пропорциональные их концентрациям. Обнаружены и исследованы явления ингибиования и промотирования пламен. Предложены химические механизмы деструкции ФОС в пламенах, объяснены явления ингибиования и промотирования. Полученные результаты важны для понимания химических процессов, имеющих место при уничтожении химического оружия и других токсичных и опасных веществ методом сжигания, для оптимизации этой технологии, а также для понимания механизма ингибиования и промотирования пламен. Подробный анализ возможных реакций разложения ДММФ в пламени $H_2/O_2/Ar$, проведение моделирования на уровне элементарных стадий и сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными являются предметом дальнейших исследований. Однако реальные процессы уничтожения химического оружия имеют место в печах, в которых в качестве топлива используется углеводородное горючее. Поэтому следующим этапом в моделировании сжигания химического оружия должно быть изучение поведения ФОС в углеводородных пламенах (например, в пламени CH_4/O_2). При этом надо обратить особое внимание на возможное образование промежуточных продуктов, которые могут быть токсичными и опасными. Разработанный подход и созданные методика и аппаратура могут быть также с успехом применены для изучения химии деструкции других токсичных веществ в пламенах и для нахождения оптимальных условий процесса их уничтожения.

Работы, обзор которых дан выше, в значительной части выполнены при поддержке Европейского офиса исследований армии США по контракту N681719C9056. Мы выражаем признательность Т. Кулу, Е. Фишер, Ф. Гоулдину, П. Хьюстону, докторам К. Мелиусу, В. Цэнгу, А. Бакланову и А. Чернову за полезное обсуждение представленных в статье результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dempsey C. R., Oppelt E. T. Incineration of hazardous waste: a critical review update //Air and Waste. 1993. V. 43. P. 25–73.
2. U. S. Army's Alternative Demilitarization Technology Report for Congress. Department of the Army. Program Manager for Chemical Demilitarization. April 11, 1994.
3. Alternative Technologies for the Destruction of Chemical Agents and Munitions. National Research Council. Washington, D. C.: National Academy Press, 1993.
4. Demilitarization and Disposal of U. S. Chemical Warfare Agent and Munitions. Conference on Disarmament. Ad Hoc Committee on Chemical Weapons. CD/CW/WP. 265. December 11, 1989.
5. Johnston Atoll Chemical Agent Disposal System. Green Cover Review Draft. Final Second Supplemental Environmental Impact Statement for the Storage and Ultimate Disposal of the European Chemical Munitions Stockpile. April, 1990.
6. Жданов В. А., Кошелев В. М., Новиков В. К., Шувалов А. А. Методы уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ // Рос. хим. журн. 1993. Т. 37, № 3. С. 22–25.
7. Материалы конференций по разоружению. С/789 от 16.12.87. Приложение 10. Женева, 1987.
8. Hastie J. W., Bonnell D. W. Molecular chemistry of inhibited combustion systems. National Bureau of Standards Report N NBSIR, 80–2169.

9. Kettrup A., Ohrbach K. H., Matuschek G., Joachim A. Thermal analysis mass spectrometry and thermogravimetric adsorption on fire retardants // *Thermochim. Acta.* 1990. V. 166. P. 41–52.
10. Twarowski A. The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H + OH recombination // *Combust. Flame.* 1994. V. 94. P. 91–107.
11. Durig J. R., Smith D. F., Barron D. A. Thermal decomposition studies of some organophosphorus compounds // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1989. V. 16. P. 37–48.
12. Zegers E. J. P., Fisher E. M. Gas-phase pyrolysis of diethyl methylphosphonate // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 116–117. P. 69–89.
13. Twarowski A. Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set // *Combust. Flame.* 1995. V. 102. P. 41–54.
14. Twarowski A. The temperature dependence of H + OH recombination in phosphorus oxide containing post-combustion gases // *Combust. Flame.* 1996. V. 105. P. 407–413.
15. Chernov A. A., Shvartsberg V. M., Korobeinichev O. P., et al. Mass spectrometric investigation of the structure of CH₄/Air flame doped with *n*-tributylphosphate // IV Int. Seminar on Flame Structure: Book of Abstracts. Novosibirsk, 1992. P. 20–21.
16. Korobeinichev O. P., Chernov A. A., Shvartsberg V. M. Mass spectrometric investigation of the structure of a stoichiometric H₂/O₂/Ar flame doped with trimethylphosphate and tributylphosphate // *Prepr. Pap. Amer. Chem. Soc., Division of Fuel Chemistry.* 1994. V. 39, N 1. P. 193–197.
17. Korobeinichev O. P., Chernov A. A., Shvartsberg V. M., Ilyin S. B. Molecular beam mass spectrometric study of H₂/O₂/Ar flame doped with phosphorus compounds // Proc. Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling. October 12–14, 1994, Estes Park, Colorado, USA. The National Renewable Energy Laboratory. P. 92–97.
18. Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Mokrushin V. V., Shmakov A. G. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H₂/O₂/Ar flame studied by molecular beam mass spectrometry // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 116–117. P. 51–65.
19. Korobeinichev O. P., Chernov A. A., Shvartsberg V. M. Destruction chemistry of trimethyl phosphate in H₂/O₂/Ar flame studied by molecular beam mass spectrometry // 3rd Asia-Pacific Int. Symp. on Combustion and Energy Utilization: Proceedings. Hong Kong, 1995. V. 1. P. 79–83.
20. Korobeinichev O., Shvartsberg V., Chernov A., Mokrushin V. Hydrogen–oxygen flame, doped with trimethyl phosphate, its structure and trimethyl phosphate destruction chemistry // 26th Int. Symp. on Combustion: Abstracts of Symposium Papers. Napoli, July 28–August 2, 1996. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1996. P. 56.
21. Ильин С. Б., Коробейничев О. П., Мокрушин В. В. Исследование процессов деструкции диметил метилфосфоната в водород–кислородном пламени // Всерос. конф. с международным участием «Химическое разоружение 96. Экология и технология, Chemdet-96». Ижевск (Удмуртия, Россия), 18–20 июня 1996: Тез. докл. 1996. С. 97–98.
22. Korobeinichev O. P., Cool T. A., Satyapal S. B., et al. Mass spectrometric investigation of the structure of a stoichiometric hydrogen–oxygen flame doped with dimethyl methylphosphonate // Abst. of Poster Presented at 25th Int. Symp. on Combustion, July 31–August 4, 1994, Irvine, CA, USA. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1994. P. 401.

23. **Belle-Oudry D. A., Satyapal S., Mussillon T., Houston P. L.** Detection of PO, Cl and P from photodissociation of POCl_3 at 193 nm // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 235. P. 135–141.
24. **Botha J. P., Spalding D. B.** The laminar flame speed of propan air mixture with heat extraction from the flame // Proc. Roy. Soc. Lond. 1954. V. A225. P. 71–96.
25. **Amosov K. A., Kuibida L. V., Korobeinichev O. P., Bol'shova T. A.** Automated mass spectrometric complex with molecular beam system for investigating the flame structure // Flame structure / O. P. Korobeinichev (Ed.). Novosibirsk: Nauka, 1991. V. 1. P. 93–98.
26. **Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Емельянов И. Д. и др.** К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 5. С. 22–28.
27. **Burton K. A., Ladouceur H. D., Fleming J. W.** An improved noncatalytic coating for thermocouples // Combust. Sci. Technol. 1992. V. 81. P. 141–145.
28. **Kaskan W. E.** The dependence of flame temperature on mass burning velocity // 6th Symp. (Int.) on Combustion. New York: Reinhold Publishing Corp., 1957. P. 134–143.
29. **Hayhurst A. N., Kittelson D. B.** Heat and mass transfer consideration in use of electrically heated thermocouples of iridium and iridium/rhodium alloy in atmospheric pressure flame // Combust. Flame. 1977. V. 28. P. 301–317.
30. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. SAND89-8009B, 1994.
31. **Wils E. R.** Mass spectral data of precursors of chemical warfare agents // Fresenius J. Anal. Chem. 1990. V. 338. P. 22–27.
32. **Bozzelli J. W., Ritter E. R.** THERM. New Jersey Inst. of Tech. Dept. of Chemical Engineering and Chemistry, University Heights Newark NJ, 07102, 1990.
33. **Melius C. F.** SLCS1: Melius. Job 421. Box= 35_BAC041192.ENG.

Поступила в редакцию 28/I 1997 г.
