

Технологические аспекты уничтожения химического оружия

УДК 623.459:661.718.1.004.74

Математическое описание процессов детоксикации фосфорорганических отравляющих веществ

А. Ю. Уткин, Б. М. Либерман, В. Б. Кондратьев, В. П. Капашин, В. И. Холстов

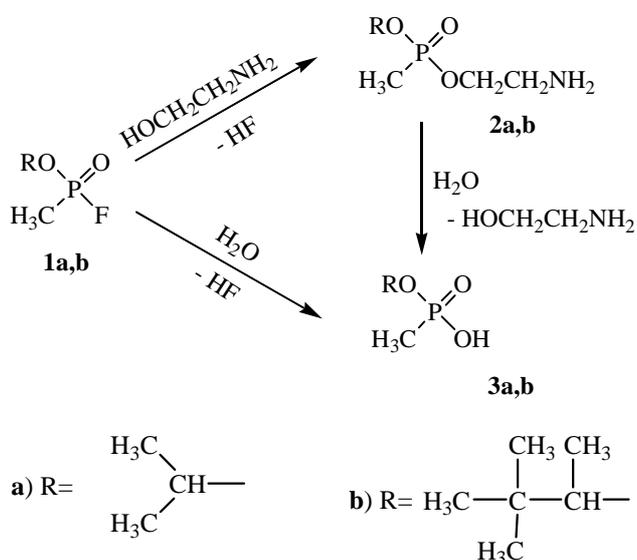
*ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии»
Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия
Федеральное агентство по промышленности*

Введение

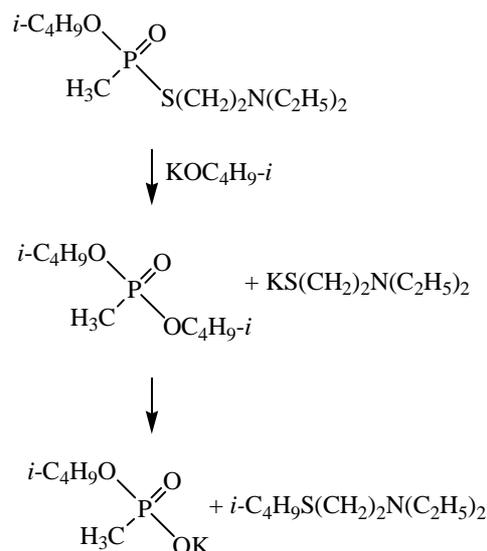
Попытка выявить кинетику процессов детоксикации фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) предпринимается не впервые. В работе [1] кинетические параметры определяли путем математической обработки термограммы процесса взаимодействия зарина и соответствующего детоксикатора. Экспериментальная информация была получена с использованием лабораторной установки, работающей по принципу «остановленной струи». Примечательно, что в этой работе на основе достаточно ограниченной экспериментальной информации (только по термокинетическим данным) была сделана попытка сформулировать стехиометрическую схему и механизм процесса детоксикации.

В последующих работах было установлено [2], что при детоксикации ФОВ протекают следующие основные реакции:

для зарина и зомана (детоксикатор — водный раствор моноэтаноламина)



для вещества типа Vx (детоксикатор — водный раствор изобутилата калия)



Кроме того, исследования убедительно показали, что в реакционных массах, образующихся при детоксикации, протекает ряд процессов, которые существенно не влияют на концентрации фосфорорганических реагентов и продуктов. Так, в случае детоксикации зарина и зомана моноэтаноламином характерными являются мономолекулярный распад О-2-аминоэтил-О-алкилметилфосфоната (один из продуктов детоксикации) и полимеризация моноэтаноламина [3]. При детоксикации вещества типа Vx [4] возможно алкилирование и окисление по сульфидной группе, взаимодействие с растворителями, а также амидирование по фосфору при взаимодействии О,О'-диизобутилметилпирофосфоната с диэтиламином. Значимость этих процессов должна быть несущественной в силу того, что их скорости низкие по сравнению с основными реакциями превращения отравляющих веществ.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики детоксикации ФОВ на основе анализа большого объема информации о данном процессе. В задачи исследования входили проверка стехиометрии основных реакций, выявление ключевых процессов, количественный вклад которых в детоксикацию является преобладающим, и определение макрокинетических характеристик, которые могут использоваться в расчетах реакторного оборудования на объектах по уничтожению химического оружия.

Экспериментальная часть и методы обработки экспериментальных данных

Реакции ФОВ с реагентом, вызывающим их детоксикацию, проводили в реакторе (калориметр Меттлера RC1, емкость 1 л), оборудованном мешалкой, рубашкой, системой подачи реагентов, системой контроля температуры, а также ИК-фурье-спектрометром для определения *in situ* концентрационных характеристик процесса (рис. 1). Калибровку спектрометра проводили путем сопоставления ИК-спектров с результатами анализов реакционных масс, выполненных по аттестованным методикам с использованием хромато-масс-спектрометрии.

Эксперименты проводили следующим образом. В реактор загружали реагент (20%-ный водный раствор моноэтаноламина в случае зарина и зомана и 30%-ный дегазирующий раствор изобутилата калия для детоксикации вещества типа Vx), реактор вакуумировали и нагревали до определенной температуры реагент. Затем в реактор из продуктовой линии поступало дегазируемое вещество (ФОВ) за счет вакуума в реакторе.

После прекращения подачи ФОВ реакционную смесь выдерживали при заданной температуре в течение 15 мин, затем давление в реакторе доводили до атмосферного, а температуру снижали до 55 °С (имитация процесса дозревания). Реакционную массу выдерживали еще 2 ч при перемешивании и барботировании потока азота или под азотной атмосферой над поверхностью реакционной массы. Абгазы из реактора проходили через систему обратных холодильников, охлаждаемых водой, азотную ловушку и поступали на очистку на угольные фильтры.

Выполнена серия опытов при варьировании условий проведения реакций для зарина и зомана: массовое соотношение ФОВ : реагент = 1 : 1 и 1 : 2, начальная температура процесса 40, 65, 95 °С, для вещества типа Vx соотношения ФОВ : реагент = 1 : 2, 1 : 2,5, 1 : 1,5, начальная температура 50 и 95 °С. В реакционных массах зарина и зомана измеряли количество образовавшихся О-алкилметилфосфоната (кислый эфир) и О-2-аминоэтил-О-алкилметилфосфоната (смешанный эфир), а в системе с Vx измеряли содержание О-изобутилметилфосфоната калия и О,О'-диизобутилметилфосфоната.

Экспериментальная информация включала следующие данные: тепловые характеристики процесса (суммарный тепловой поток, теплоемкость реакционной массы, изменение температуры реакционной массы во времени и скорость ее изменения, разность температур реакционной массы и теплоносителя в рубашке, температура ФОВ, поступившего в реактор), сведения, характеризующие материальные потоки, (количество ФОВ, поступившего в реактор, частота

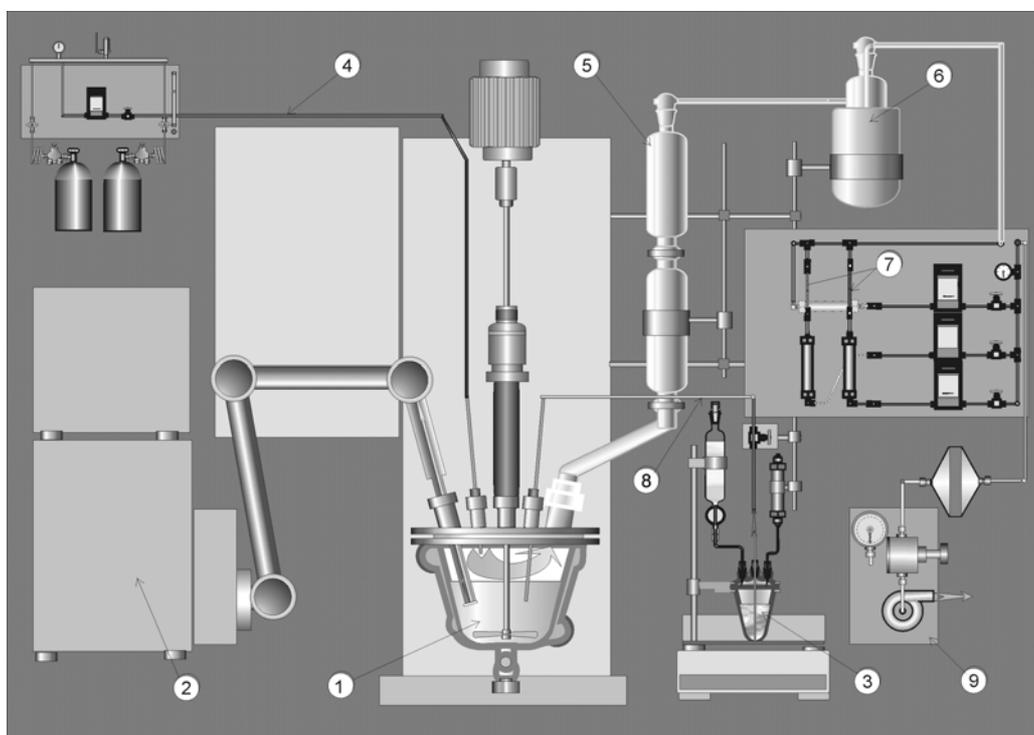


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — реактор, 2 — ИК-спектрометр, 3 — колба с ФОВ на электронных весах, 4 — линия подачи газообразного азота, 5 — система обратных холодильников, 6 — ловушка, охлаждаемая жидким азотом, 7 — система контроля состава абгазов, 8 — продуктовая линия, 9 — вакуум-насос и система очистки абгазов

вращения мешалки) и временные зависимости концентраций фосфорорганических продуктов.

Оценку тепловых эффектов реакций проводили на основании закона Гесса по методу Бенсона [5], предполагающему аддитивность вкладов групповых инкрементов.

На базе экспериментальных данных составляли материальный и тепловой балансы реакций, протекающих при детоксикации (математические модели процессов) и путем численного решения соответствующей системы дифференциальных уравнений определяли кинетические параметры и тепловые эффекты реакций. Для поиска решения использовалась компьютерная программа BatchCAD. Термодинамическое состояние каждой фазы описывалось уравнением NRTL [6], при этом газовая фаза рассматривалась как идеальная.

Математическое описание кинетики детоксикации зарина и зомана

Материальный баланс процесса детоксикации показал, что расхождение между количеством исходного вещества с общим количеством фосфорорганических продуктов (кислый и смешанный эфиры) не превышает 10%. Учитывая, что калибровка ИК-спектрометра выполнялась с использованием методики на основе хромато-масс-спектрометрии, которая имеет погрешность $\pm 25\%$, такой дисбаланс можно считать удовлетворительным.

Рис. 2 демонстрирует динамику изменения концентраций О-изопропилметилфосфоната и О-2-аминоэтил-О-изопропилметилфосфоната при детоксикации зарина.

Как видно из рисунка, концентрации обоих продуктов детоксикации возрастают практически только на том отрезке времени, когда к смеси моноэтаноламина и воды добавляется зарин, и далее остаются постоянными, даже если температура в реакторе поднимается до 55 °С. Из полученных данных можно заключить, что О-изопропилметилфосфонат образуется не в результате последовательного гидролиза О-2-аминоэтил-О-изопропилметилфосфоната, а при гидролизе исходного зарина, протекающем параллельно алкоголизу.

Отметим, что в экспериментах, когда процесс проводится при температуре 95 °С и можно полагать, что

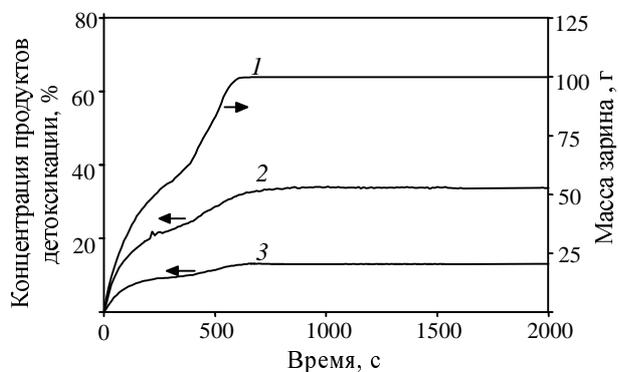
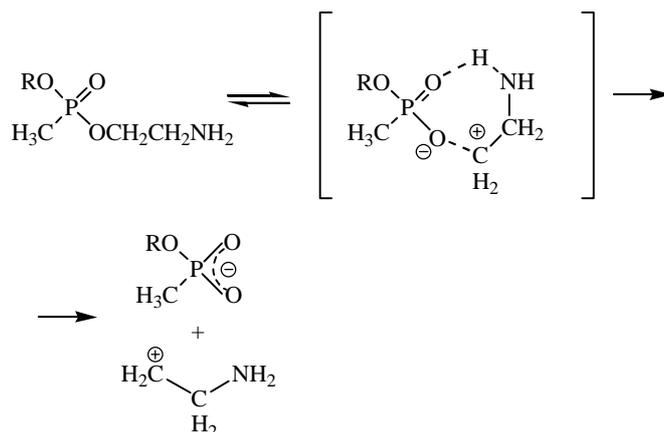
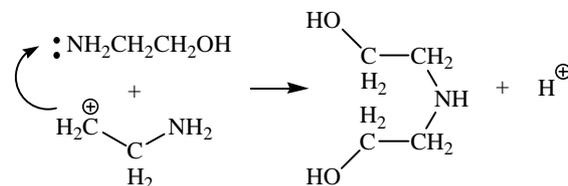


Рис. 2. Динамика введения зарина в реактор (1) и изменения концентраций О-2-аминоэтил-О-изопропилметилфосфоната (2) и О-изопропилметилфосфоната (3), при детоксикации зарина водным раствором моноэтаноламина

весь зарин прореагировал, наблюдается некоторое понижение концентрации О-2-аминоэтил-О-изопропилметилфосфоната и синхронное повышение концентрации О-изопропилметилфосфоната. С понижением температуры это явление исчезает. При этом материальный баланс по фосфору не нарушается. Это свидетельствует о возрастании роли мономолекулярного распада О-2-аминоэтил-О-изопропилметилфосфоната с образованием циклического промежуточного продукта при повышении температуры:



Образующийся карбокатион вступает во взаимодействие со свободной молекулой моноэтаноламина (или с азотом другой молекулы О-2-аминоэтил-О-изопропилметилфосфоната), образуя вторичные и третичные амины:



Таким образом, на основании экспериментальных данных можно сделать предположение, что при детоксикации изопропилового и пинаколилового эфиров фторангидридов метилфосфоновой кислоты смесью моноэтаноламина и воды в интервале температур 40–65 °С (именно в этом интервале предусматривается проведение процесса при полномасштабном производстве уничтожения химического оружия) значимыми являются следующие реакции:

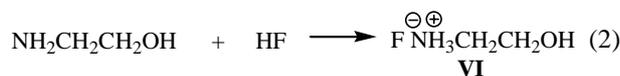
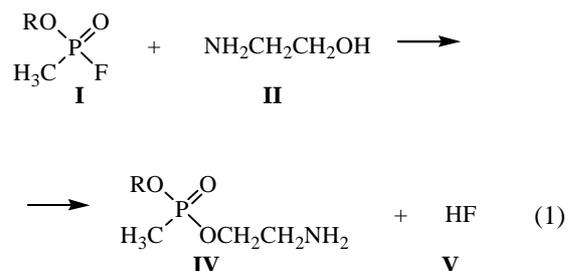


Таблица 1

Тепловые эффекты основных реакций детоксикации зарина и зомана смесью моноэтаноламина (80%) и воды (20%)

Расчет на основе закона Гесса

Реакция	Тепловой эффект реакции, кДж/моль	
	для зарина	для зомана
1	0	3,0
2	86,5	86,5
3	2,9	19,6

Далее проводилась обработка экспериментальных данных в рамках математической модели (4)–(5). Путем многократного численного решения системы дифференциальных уравнений материального и теплового балансов были определены кинетические параметры (предэкспоненциальные члены уравнения Аррениуса и энергии активации) и уточнены тепловые эффекты для реакций (1)–(3) (см. табл. 2). Полученные параметры следует рассматривать как «усредненные» величины, более или менее одинаково описывающие процесс детоксикации во всех опытах.

Прокомментируем данные табл. 2. В предположении о весьма высокой скорости взаимодействия моноэтаноламина с фтористым водородом (реакция 2) во всем исследованном диапазоне условий проведения процесса [40–65 °С, массовое соотношение ФОВ : (моноэтаноламин + вода) = 1 : 1 и 1 : 2], энергия активации указанной реакции принималась равной 0. При этом предэкспонента константы скорости реакции являлась самой константой скорости. При поиске решения отслеживалось, чтобы константа скорости реакции (2) была всегда много больше константы скорости других реакций. Контроль за осуществлением этого условия проводился по величине концентрации фтористого водорода в реакционной массе, которая должна быть практически нулевой на протяжении всего процесса.

Следует отметить то обстоятельство, что тепловые эффекты реакций (1) и (3) детоксикации обоих фторангидридов, согласно оценкам, сделанным на основании закона Гесса (см. табл. 1), оказались весьма незначительными, что можно объяснить низкой точностью расчетов по закону Гесса. Действительно, если энтальпия образования какого-либо компонента реакционной смеси равна нескольким сотням кДж/моль

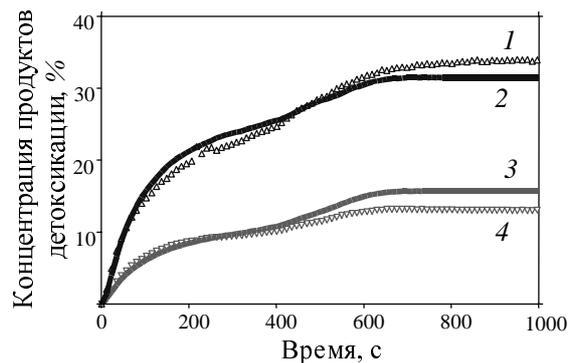


Рис. 3. Расчетные (1, 4) и экспериментальные (2, 3) кривые изменения во времени концентраций продуктов детоксикации зарина:

1, 2 – О-2-аминоэтил-О-изопропилметилфосфонат;
3, 4 – О-изопропилметилфосфонат.

Массовое соотношение ФОВ : реагент = 1 : 1, начальная температура процесса 40 °С

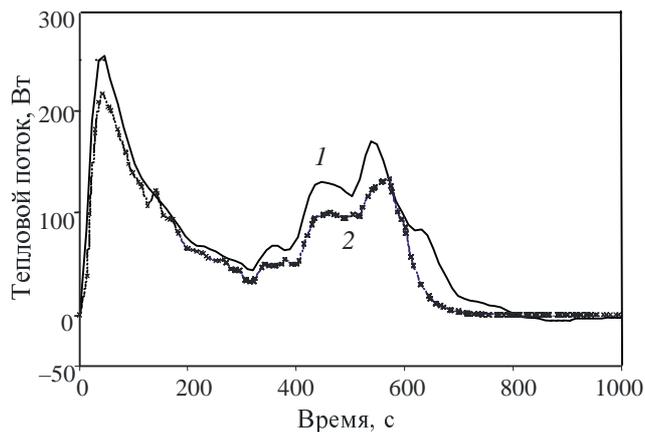


Рис. 4. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кривые изменения во времени суммарного теплового потока при детоксикации зарина.

Массовое соотношение ФОВ : реагент = 1 : 1, начальная температура процесса 40 °С

(весьма типичный случай), то при точности ее определения равной, например, 5%, абсолютная погрешность составит несколько десятков кДж/моль.

Таблица 2

Макрокинетические параметры и тепловые эффекты основных реакций детоксикации зарина и зомана смесью этаноламина (80%) и воды (20%)

Численное решение дифференциальных уравнений материального и теплового балансов

Реакция	Детоксикация зарина			Детоксикация зомана		
	Предэкспонента константы скорости, л/(моль · с)	Энергия активации, кДж/моль	Тепловой эффект, кДж/моль	Предэкспонента константы скорости, л/(моль · с)	Энергия активации, кДж/моль	Тепловой эффект, кДж/моль
1	2,3	16,05	0	$4,23 \cdot 10^5$	43,9	18,8
2	20	0	86,5	20	0	86,5
3	0,233	11,97	32,2	$3,02 \cdot 10^5$	46,2	65,6

О степени согласия расчетных показателей и экспериментальных данных можно судить по графикам, представленным на рис. 3 и 4. Как показывает ход кривых, сходимость расчетных и экспериментальных данных вполне удовлетворительная.

Математическое описание кинетики детоксикации вещества типа Vx

Из материального баланса следует, что расхождение по фосфору между количеством исходного вещества и общим количеством получающихся при детоксикации фосфорорганических продуктов (О-изобутилметилфосфонат калия и О,О'-диизобутилметилфосфонат) не превышает 7%, что с учетом погрешности калибровки ИК-спектрометра можно считать удовлетворительным.

Рис. 5 демонстрирует динамику изменения концентраций О-изобутилметилфосфоната калия и О,О'-диизобутилметилфосфоната при детоксикации вещества типа Vx.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

Исходя из данных материального баланса можно предположить, что О,О'-диизобутилметилфосфонат и О-изобутилметилфосфонат калия образуются из ФОВ, причем вскоре после окончания подачи ФОВ в реактор отравляющее вещество разлагается практически нацело (сумма мольных количеств продуктов становится равной количеству Vx практически сразу по завершении его подачи в реактор).

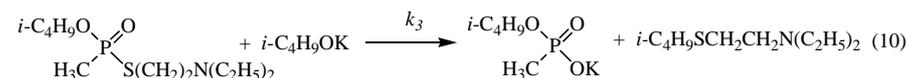
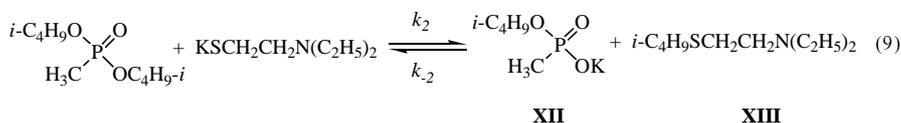
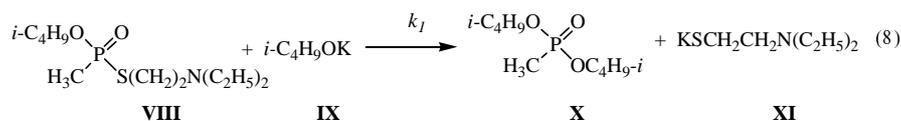
Концентрационная кривая О,О'-диизобутилметилфосфоната проходит через максимум, а концентрационная кривая для калиевой соли кислото эфира монотонно возрастает. Такой характер кривых говорит о том, что между обоими продуктами протекает последовательное взаимодействие — О-изобутилметилфосфонат калия образуется из О,О'-диизобутилметилфосфоната.

Если процесс детоксикации начинается при температуре 95 °С, то концентрационные кривые продуктов выходят на горизонталь. Этот факт позволяет предположить, что последовательный процесс образования калиевой соли является обратимым. При температуре начала эксперимента 50 °С обратимость видимым образом не проявляется. Наблюдаемые факты можно объяснить достаточно высокой энергией активации обратной реакции.

Оба продукта образуются параллельно, поскольку в случае последовательного процесса кривая изменения концентрации О-изобутилметилфосфоната калия имела бы выраженный S-образный характер.

Таким образом, можно сделать предположение о параллельно-последовательном образовании О-изобутилметилфосфоната калия. В начальный период введения ФОВ в реактор, когда оно начинает разлагаться, протекают в основном параллельные реакции с образованием обоих продуктов. По мере увеличения концентрации О,О'-диизобутилметилфосфоната возрастает роль последовательного превращения, и оно становится основным после того, как ФОВ прореагировало полностью, причем параллельная реакция идет более энергично, чем последовательная.

На основании экспериментальных наблюдений можно предположить следующую стехиометрическую схему процесса взаимодействия вещества типа Vx с изобутилатом калия:



Математическая обработка экспериментальных данных проводится аналогично тому, как описано в случае зарина и зомана.

Составляется материальный баланс по каждому компоненту реакционной массы:

$$\frac{d(Vx_i)}{d\tau} = V \sum_{j=1}^3 \beta_{i,j} w_j + v x_i \quad (11)$$

где $i = \text{VIII, IX, X, ... , XIII}$; w_j — скорость j -ой реакции стехиометрической схемы (моль/с), $w_1 = k_1 x_{\text{VIII}} x_{\text{IX}}$, $w_2 = k_2 x_{\text{X}} x_{\text{XII}}$, $w_{-2} = k_{-2} x_{\text{XII}} x_{\text{XIII}}$, $w_3 = k_3 x_{\text{VIII}} x_{\text{IX}}$; остальные буквенные обозначения — см. уравнение (4).

Система уравнений (11) материальных балансов должна быть дополнена уравнением, описывающим изменение объема реакционной массы (см. уравнение 5).

В результате решения системы уравнений материального и теплового балансов были получены макрокинетические параметры и тепловые эффекты для каждого стехиометрического уравнения (8)—(10).

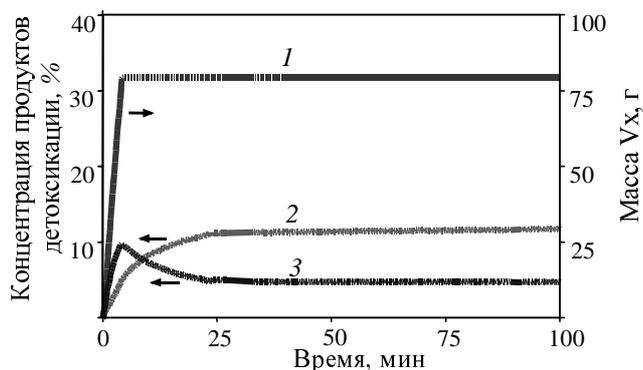


Рис. 5. Динамика введения вещества типа Vx в реактор (1) и изменения концентраций О-изобутилметилфосфоната калия (2) и О,О'-диизобутилметилфосфоната (3) при детоксикации вещества типа Vx раствором изобутилата калия.

Массовое соотношение ФОВ: реагент = 1:2, начальная температура процесса 95 °С

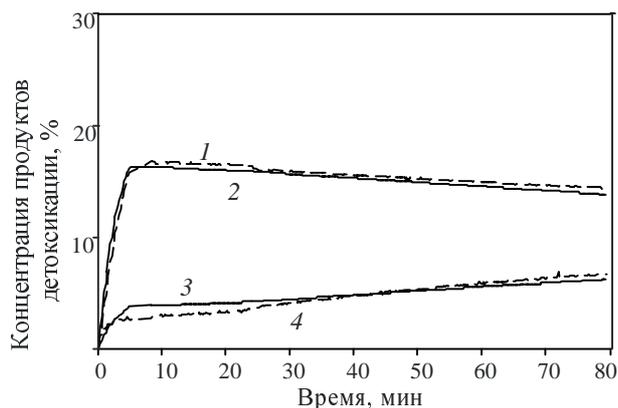


Рис. 6. Экспериментальные (1, 4) и расчетные (2, 3) кривые изменения во времени концентраций продуктов детоксикации вещества типа Vx:

1, 2 — O,O'-диизобутилметилфосфонат;
3, 4 — O-изобутилметилфосфонат.

Массовое соотношение ФОВ : реагент = 1 : 1,5 , начальная температура процесса 50 °С

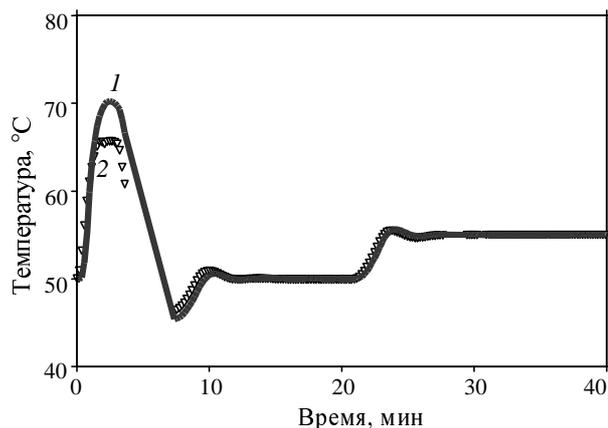


Рис. 7. Экспериментальные (1) и расчетная (2) кривая изменения во времени температуры реакционной массы при детоксикации вещества типа Vx:

Массовое соотношение ФОВ : реагент = 1 : 1,5 , начальная температура процесса 50 °С

Таблица 3

Тепловые эффекты реакций детоксикации вещества типа Vx изобутилатом калия

Расчет на основе закона Гесса

Номер реакции	Тепловой эффект реакции, кДж/моль
8	54,6
9, прямая	64,8
9, обратная	-64,8
10	119,4

В табл. 3 приведены экспериментальные величины тепловых эффектов реакций (8)—(10), полученные на основе закона Гесса по значениям энтальпий образования компонентов реакционных масс, рассчитанным по методу групповых инкрементов [5]. Результаты расчетов параметров реакций в рамках математических моделей представлены в табл. 4.

Отметим, что в соответствии с предположением об обратимости реакции (9) энергия активации обратной реакции принималась равной сумме энергии активации и теплового эффекта прямой реакции.

О степени сходимости расчетных показателей и экспериментальных данных относительно детоксикации вещества типа Vx можно судить по графикам,

представленным на рис. 6, 7. Сходимость расчетных и экспериментальных данных можно признать удовлетворительной.

В результате проведенных исследований уточнены стехиометрические схемы процессов, протекающих при детоксикации фосфорорганических отравляющих веществ, и рассчитаны их макрокинетические параметры. Полученные данные легли в основу расчетов опытных и полномасштабных реакторных узлов для объектов по уничтожению химического оружия (г. Щучье, п. Марadyковский, п. Леонидовка, г. Кизнер, г. Почепа), а также были использованы в качестве исходного материала для дальнейших исследований и уточнения процессов детоксикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев И.А., Швыряев Б.В., Либерман Б.М., Шелученко В.В., Петрунин В.А., Горский В.Г. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1995, т. 39, № 4, с. 5.
2. Myler C.A., Utkin A.Yu. Proc. CWD 2001 Conference, Gifu, 22—24 May 2001.
3. Уткин А.Ю., Сокальский М.А., Смирнова Ж.В., Мартынов Б.И., Сакович М.В. Сб. тр. Всерос. научно-техн. конф. «Успехи в специальной химии и химической технологии». М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005, с. 148.
4. Уткин А.Ю., Смирнова Ж.В., Сакович М.В., Сокальский М.А. Химическая биологическая безопасность, 2004, № 5, с. 61—67.

Таблица 4

Макрокинетические параметры и тепловые эффекты реакции детоксикации вещества типа Vx изобутилатом калия

Численное решение дифференциальных уравнений материального и теплового баланса

Реакция	Предэкспонента константы скорости, л/(моль · с)	Энергия активации, кДж/моль	Тепловой эффект, кДж/моль
8	$5,6 \cdot 10^{10}$	62,7	83,9
9, прямая	$6,6 \cdot 10^{15}$	125,4	35,5
9, обратная	$1,1 \cdot 10^{20}$	160,9	-35,5
10	$1,5 \cdot 10^4$	25,1	119,4