

УДК 66.092.147.3 (575.2) (04)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ПЛАЗМЕННОГО ПИРОЛИЗА ЗАРИНА
В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ**

Е.В. Трофименко – преподаватель

The thermodynamic analysis of plasma decomposition of chemical poison sarin with the additive oxide calcium and CaCO_3 in closed volume at the pressure 150 MP was carried out. The structures products of decomposition at varying temperatures and pressure were determined

Введение

Высокотоксичные химические продукты соответственно Конвенции по запрещению химического оружия (ХО) подлежат уничтожению. Поэтому и преобразование их в такое состояние, которое исключает возможность их последующего использования, является актуальным в настоящее время. Нервно-паралитический газ зарин ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{PO}_2\text{F}$ – изопропилметилфторфосфонат) относится к фосфорсодержащим отравляющим веществам и является производным метилфосфоновой кислоты. Попадая в окружающую среду, отравляющие вещества (ОВ) типа зарина в результате различных химических реакций подвергаются трансформации. Так, при разложении зарина в атмосфере, воде и почве образуется изопропиловый эфир метилфосфоновой кислоты и фтористый водород [1].

Как показывает анализ литературы [2,3], среди различных методов уничтожения зарина (химических, биологических, термических) эффективным и перспективным является плазменный способ. Это связано с тем, что плазменные источники обеспечивают высокую температуру (2000K и выше), высокую концентрацию энергии в малом объеме, возможность проведения реакции в различных средах и при различных их параметрах.

В [4] предложен способ обезвреживания галогеносодержащих соединений путем их химического взаимодействия с окисью кальция (CaO) с получением твердых неорганических соединений. В работе [5] предложена переработка хлорорганических и фосфорорганических отравляющих веществ в плазме сильного импульсного дугового разряда в замкнутой реакционной камере. В данной работе предлагается следующая реализация способа переработки: зарин и окись кальция подаются в замкнутую реакционную камеру, после чего осуществляется нагрев веществ. В результате термического расширения продуктов возрастает давление смеси. При заданном объеме камеры достигается давление, при котором исходные вещества подвергаются полной деструкции. В результате процесса происходит разложение CaO и его связывание с компонентами разложения зарина, образуются неорганические галогенсодержащие соединения, не требующие дальнейшей переработки.

Для исследования этого процесса в данной работе проведен термодинамический анализ плазменного разложения зарина в замкнутом пространстве (при постоянном объеме) при давлении 150 МПа и добавке в реагирующую среду соединений кальция.

Методика исследования

Для термодинамического анализа использован программный комплекс ASTRA-4/ps [6, 7], алгоритм которого включает термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем, основанный на принципе максимума энтропии. Этот метод предоставляет возможность обобщенного описания любого высокотемпературного состояния с помощью одних только фундаментальных законов термодинамики, независимо от условий и способов достижения равновесия. Для однозначного определения задачи необходимо задать исходный состав реагирующих веществ и два из трех (температура, давление, объем) параметров проведения реакции. Предварительный анализ переработ-

ки зарина в плазме при высоком давлении и температуре 20000К с добавлением мелкодисперсного порошка CaO показал, что, начиная с давления 150 МПа продукты пиролиза связываются в безопасные соединения, которые не разлагаются с понижением температуры. Для решения поставленной задачи был рассчитан объем смеси при давлении 150 МПа и температуре 2000 К, который составил 0,00168 м³/кг. При расчетах этот объем являлся постоянной величиной, а расчеты изменения содержания компонентов разложения зарина проводились при вариации температуры (300–2000К).

Результаты расчета состава продуктов разложения зарина при постоянном объеме приведены на рис. 1,а (как функция давления) и рис. 1,б (как функция температуры).

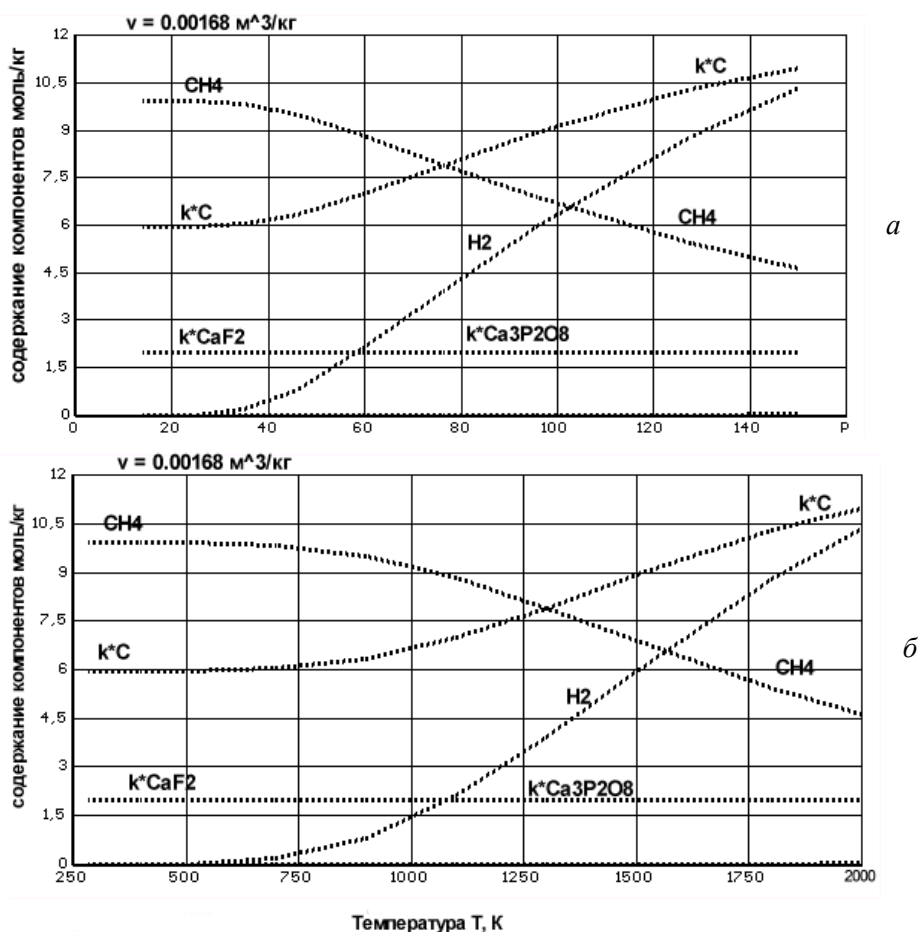


Рис. 1. Изменение содержания компонентов разложения зарина при постоянном объеме и добавке CaO: а – от давления, б – от температуры.

Как видно из рис. 1, при температуре 2000К и давлении 150 МПа происходит связывание галогена (фтора) и фосфора с кальцием в стабильные конденсированные соединения CaF_2 и $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, концентрация которых остается постоянной с понижением давления и температуры. При этом при $T = 2000\text{K}$ образуются соединения метана (CH_4), водорода (H_2) и сажи (K^*C).

При медленном охлаждении смеси до температуры 300 К давление понижается до 13 МПа, при этом водород и конденсированный углерод вступают в реакцию с образованием метана, концентрация которого возрастает. Для дальнейшего понижения давления до нормальных условий необходимо применять

специальные методы, однако при этом концентрация соединений не изменится. Образующий метан может быть уловлен соответствующими методами и использован в промышленных целях.

Поскольку оксид кальция является дорогостоящим веществом, в работе проведен анализ его замены на более дешевое соединение CaCO_3 . С этой целью был подобран стехиометрический состав перерабатываемой смеси, определено количество CaCO_3 , необходимое для того, чтобы все вещества вступили в реакцию и на выходе при давлении 0,1 МПа и температуре 300 К были получены безопасные и полезные соединения.

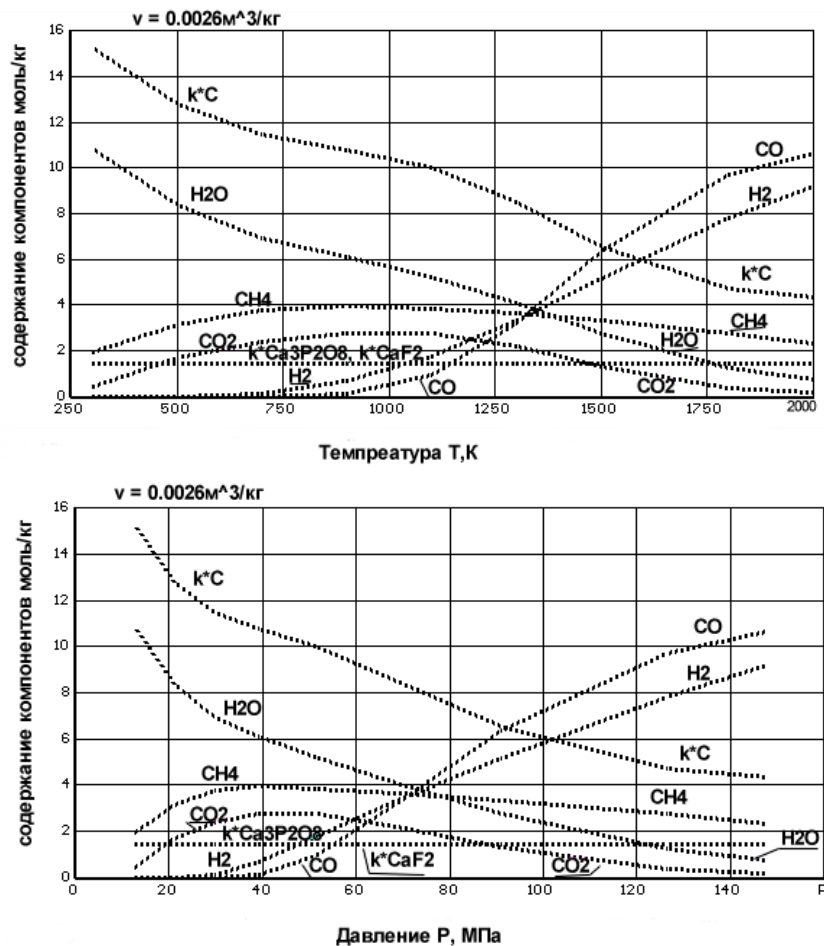
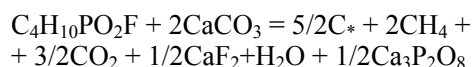


Рис. 2. Зависимость содержания компонентов разложения зарина при постоянном объеме и добавке CaCO_3 : а – от давления, б – от температуры

Химическая реакция такого процесса имеет следующий вид:



Рассчитанный объем смеси при давлении 150 МПа и температуре 2000 К составил $0,0026\text{ м}^3/\text{кг}$. Результаты расчета компонентов реакции с добавкой CaCO_3 приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при давлении 150 МПа и температуре 2000 К образуются следующие соединения: CO , H_2 , CH_4 , k^*C , H_2O , k^*CaF_2 , $\text{k}^*\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, CO_2 (k^* – конденсированное состояние вещества). Кальций связал фосфор и фтор в устойчивые конденсированные соединения, концентрация которых с понижением давления и температуры остается постоянной. При 2000 К в продуктах реакции содержится оксид углерода (CO). Однако при медленном охлаждении смеси и понижении давления концентрация CO уменьшается, снижается и концентрация водорода. Они полностью разлагаются на компоненты, которые соединяются в воду и конденсированный углерод (сажа).

Содержание метана и углекислого газа в процессе охлаждения до 500 К увеличивается, однако далее наблюдается уменьшение их концентраций вследствие разложения определенного количества этих веществ с образованием воды и сажи. При остывании смеси до 300 К давление понижается до 12,5 МПа, что несколько ниже, чем при добавке CaO . При понижении давления до атмосферного пары воды переходят в жидкое состояние, а углекислый газ и метан могут быть уловлены и использованы в промышленности, поскольку экологически опасные вещества не образуются.

Выводы

1. Плазменная переработка зарина при постоянном объеме с добавкой CaO является экологически безопасной. Процесс обес-

печивает высокую степень разложения зарина на нетоксичные соединения, основную долю которых составляет метан.

2. Замена добавки CaO на более дешевое соединение CaCO_3 не приводит к повышению токсичности продуктов пиролиза; при 300 К токсичные соединения не присутствуют. Однако изменяется концентрация продуктов разложения: уменьшается концентрация CH_4 , k^*CaF_2 и $\text{k}^*\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, увеличивается содержание сажи, образуются вода и углекислый газ.

Литература

1. Огородникова С. Некоторые аспекты влияния продуктов трансформации фосфорсодержащих отравляющих веществ на растении. // Вестн. Ин-та биол. Коми научн. центра Уралск. отд. РАН. – Вып. 60. – 2000.
2. Жданов В.А., Кошелев В.М., Новиков В.К., Шувалов А.А. // Ж. Всероссийск. хим. об-ва им Д.И. Менделеева. – 1993. – Т. 37. – № 3. – С. 22–25.
3. Hitchman M.L., Spackman R.A., Yusta F.J., Morel B. A Feasibility Study of the Destruction of Chemical Weapons by Photocatalytic Oxidation // Science & Global Security. – Vol.6. – 1997. – P. 205–237.
4. Архаров Ю.М., Добржицкий Н.А. Авт. свид. СССР №1618978. – Бюллетень № 1. – 1991.
5. Исследования по физике плазмы / Под ред. В.Д. Селемира, А.Е. Дубинова. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. – 1998. – 371 с.
6. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах (АСТРА-4/pc). – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994. – 50 с.
7. Сиярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М: Наука, 1982. – 263с.