

## МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ИПРИТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

Р. С. Тюльпанов, Л. Н. Григорьев

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,  
198095 Санкт-Петербург

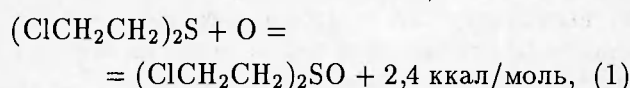
Модель окисления иприта за ударной волной основана на кинетике окисления одного из основных промежуточных продуктов — хлорэтансульфокислоты. На основе известных теорий получены расчетные кинетические константы разложения этого вещества. Предложена кинетическая схема последующих реакций, при этом учтены особые условия за ударной волной (высокие концентрации радикалов). Ранее разработанная программа использована для вычисления изменения концентраций компонентов при окислении хлорэтансульфокислоты в смеси метана с воздухом за ударной волной. Результаты расчетов показали, что при этих условиях возможно получение полезных химических продуктов.

Одним из наиболее распространенных методов обезвреживания газообразных и жидких токсичных веществ является их высокотемпературное окисление в реакторах. В настоящее время в литературе практически отсутствует информация о механизме и продуктах окисления иприта и о кинетических константах отдельных стадий этого процесса. Обычно при изучении процессов термического или термодинамического окисления ограничиваются определением концентраций исходного вещества и конечных продуктов окисления ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), стремясь реализовать максимальную глубину окисления. Известно, однако, что одним из основных стабильных промежуточных продуктов окисления хлорорганических сульфидов, в том числе иприта, является хлорэтансульфокислота. Известно также, что для окисления сложных органических веществ до некоторых промежуточных продуктов может быть использована ударная волна [1] (движущаяся так же, как в [2], либо «остановленная» — в сверхзвуковом сопле). В данной статье этот вопрос не обсуждается.

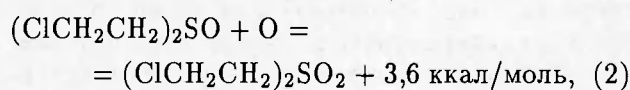
Исследования окисления иприта с целью получения полезных продуктов (при неполном окислении), по нашим данным, не проводилось. В работе [3] приведена некоторая гипотетическая схема этого процесса, но она все же требует более детального рассмотрения.

Исходя из общих представлений об окислении хлорорганических сульфидов, можно предположить следующую схему начальных превращений иприта, в которой учитываются вы-

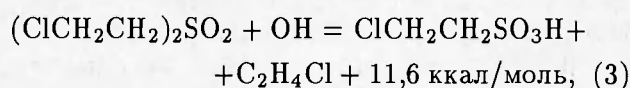
сокие значения температуры, а также концентрации атомов кислорода за ударной волной, значительно превышающие их равновесные концентрации (в этих условиях вероятно окисление иприта атомарным кислородом последовательно до дихлордиэтиленсульфоксида, дихлордиэтиленсульфона с образованием более устойчивого промежуточного соединения — хлорэтансульфокислоты):



$$K_0 = 2,41 \cdot 10^{15} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с});$$



$$K_0 = 6,32 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с});$$



$$K_0 = 6,25 \cdot 10^8 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

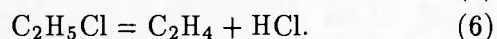
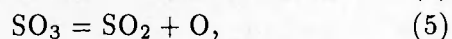
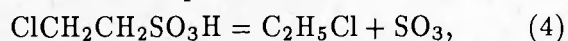
Здесь  $K_0$  — константа скорости реакции при нормальных условиях.

Эти реакции обладают невысокими активационными барьерами, которые не превышают нескольких килокалорий на моль, и стерическими факторами от 1 до 0,01 [4]. При этом, как показывают многочисленные данные по окислению хлорорганических сульфидов, образуются значительные количества промежуточного устойчивого химического соединения [5] — хлорэтансульфокислоты (ХЭСК). Это соединение можно рассматривать как некоторое модельное вещество. Возникает вопрос

Номер	Реакция	Прямая		Обратная		Литература
		$A$	$E/R, K$	$A$	$E/R, K$	
1/2	$ClCH_2CH_2SO_3H = C_2H_5Cl + SO_3$	$5,4 \cdot 10^{10}$	31000	—	—	—
3/4	$C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl$	$7,94 \cdot 10^{13}$	29700	$3,2 \cdot 10^{11}$	1445	[6, 7]
5/6	$CH_3 + HCl = CH_4 + Cl$	$2,52 \cdot 10^{12}$	2450	$2,52 \cdot 10^{13}$	1975	[8, 9]
7/8	$C_2H_4 + Cl = C_2H_4Cl$	$3,98 \cdot 10^{13}$	0	$7,9 \cdot 10^{12}$	11877	[7, 8]
9/10	$C_2H_4 + O = C_2H_4O$	$1,05 \cdot 10^{13}$	800	$10^{14}$	28000	[9, 10]
11/12	$C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$	$8,5 \cdot 10^{12}$	3600	$3,16 \cdot 10^{12}$	5100	[9, 11]
13/14	$C_2H_4 + H = C_2H_3$	$2,24 \cdot 10^{14}$	240	$3,8 \cdot 10^{13}$	19120	[9, 12]
15/16	$C_2H_4 + OH = CH_3 + CH_2O$	$10^{13}$	480	$3,16 \cdot 10^{12}$	8300	[12]
17/18	$C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2$	$3,98 \cdot 10^{12}$	240	$3,8 \cdot 10^{13}$	19120	[9]
19	$C_2H_3 + M = C_2H_2 + H + M$	$7,95 \cdot 10^{14}$	15700	—	—	[9]
20	$C_2H_2 + H = C_2H_3$	$2,3 \cdot 10^{11}$	750	—	—	[9]
21/22	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$	$5,03 \cdot 10^{12}$	1200	—	—	[9]
23/24	$SO_2 + O + M = SO_3 + M$	$10^{15}$	0	$7,95 \cdot 10^8$	0	[9]
25/26	$HCl + M = H + Cl + M$	$6,6 \cdot 10^{12}$	35000	$10^{19}$	0	[9]

о дальнейшем превращении ХЭСК. Конечно, весьма вероятны реакции окисления ее атомарным кислородом с получением дальнейших промежуточных продуктов окисления, но все равно встает вопрос о разрыве связей C—S и C—Cl на каком-то этапе. Однако в энергетическом отношении предпочтительнее реакция разложения ХЭСК. Она протекает за счет разрыва только одной связи, в отличие от реакции окисления ХЭСК, для реализации которой на первом этапе необходимо разорвать две достаточно прочные связи (C—H и одну связь в молекуле кислорода). Кроме того, как показали расчеты, скорость реакции (1) выше скорости окисления ХЭСК атомом O (см. ниже).

Можно предположить, что последующие этапы сводятся к реакциям



Естественно, возможны и другие варианты, но они существенно не изменяют общую схему взаимодействий, если в нее включить реакции основных стабильных компонентов с атомами и радикалами.

Предлагаемая нами кинетическая схема представлена в таблице.

Константы скоростей реакций вычисляются по обобщенной формуле Аррениуса:

$$K = AT^a \exp(E/RT), \quad (7)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $E$  — энергия активации,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура. В реакции 1  $a = 1$ ,

в реакции 26  $a = -0,5$ , в остальных реакциях  $a = 0$ . Единицы размерности  $A$  — моль, см, с.

Эту схему необходимо дополнить соответствующей схемой окисления метана. Для большинства реакций в таблице кинетические константы известны из литературы, исключение составляет мономолекулярная реакция 1. Константа скорости этой реакции определена расчетным методом. Использование наиболее точного метода Маркуса — Райта для высоких давлений дает формулу, тождественную методу теории абсолютных скоростей. В соответствии с этими методами константа скорости реакции описывается соотношением [7]

$$K = L^+ \left( \frac{kT}{h} \right) \left( \frac{Q^+}{Q} \right) \exp \left( - \frac{E_0}{kT} \right), \quad (8)$$

где  $L^+$  — статистический множитель;  $Q^+$ ,  $Q$  — полные колебательно-вращательные суммы для активированного комплекса и исходной молекулы соответственно;  $E_0$  — истинная энергия активации;  $h$ ,  $k$  — постоянные Планка и Больцмана.

В рассматриваемом случае высоких температур учитываются только колебательные статистические суммы, которые определяются как

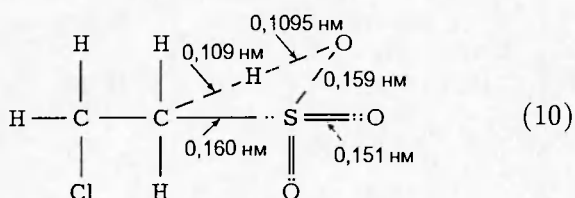
$$Q_k = 1 / (1 - \exp(-h\nu/kT)), \quad (9)$$

где  $\nu$  — частота  $k$ -го осциллятора, соответствующая волновому числу  $\omega$ .

Для определения волновых чисел необходимо знать длины соответствующих связей молекулы  $ClCH_2CH_2SO_3H$  в активированном состоянии. Длины связей C—S, S=O, S—O,

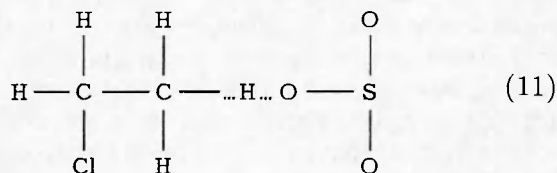
O—H, C—H в активированном состоянии рассчитывали как среднее значение длин соответствующих связей в исходном состоянии молекулы (взяты из [7, 11]) и в образующихся продуктах с учетом влияния соседних связей [4].

Для активированного комплекса принята следующая структура:



При ее выборе исходили, прежде всего, из того, что имеет место реакция (4). С учетом образующихся продуктов разложение ХЭСК обусловлено разрывом менее прочной связи C—S, при этом принято во внимание, что данная связь сильно поляризована вследствие сдвига общих электронных пар в сторону атома серы под воздействием атомов кислорода.

Разрыв связи C—S приводит к образованию нового комплекса:



Его разрушение протекает по связи H—O с образованием неустойчивого (при рассматриваемых условиях [8]) триоксида серы, разлагающегося с образованием диоксида серы.

Волновые числа:  $\omega_{OS}^+ = 990,57$  1/см,  $\omega_{CS}^+ = 1024,39$  1/см,  $\omega_{HO}^+ = 1551,5$  1/см. Соответствующие статистические суммы:  $(Q_k^+)_{OS} = 1,82$ ;  $(Q_k^+)_{CS} = 1,78$ ;  $(Q_k^+)_{HO} = 1,40$ ;  $Q_k^+ = (Q_k^+)_{OS}(Q_k^+)_{CS}(Q_k^+)_{HO} = 4,53$ . В обычном состоянии молекулы ХЭСК  $(Q_k^+)_{CS} = 1,75$ , тогда  $Q_k^+ / (Q_k^+)_{CS} = 2,59$ . Так как колебательные статистические суммы для активированного комплекса мало отличаются от единицы, для данной схемы принято  $L^+ = 1$  [4]. Из сопоставления (7) и (8) получаем  $A = 5,4 \cdot 10^{10}$  1/(К·с) и  $a = 1$ . Энергия активации  $E = 61,8$  ккал/моль выбрана в соответствии со значением энергии разрыва связи C—S исходя из следующих соображений. Хотя в реакции (4) наряду с разрывом связи C—S изменяются полярность связей O—H, S—O и тип гибридизации связей C—H, полагаем, что основу реакционного центра составляют все-таки атомы C и S. Поэтому

комплекс (10) рассматривается как комплекс с двухатомным реакционным центром (C—S). В соответствии с общепринятыми представлениями для гомолитических реакций, протекающих через активированный комплекс с двухатомным реакционным центром, было принято, что разрыв связи C—S происходит с энергией активации, равной энергии разрываемой связи. С помощью вышеприведенной схемы реакций и развитой ранее модели горения метана [12, 13] рассчитана динамика окисления ХЭСК в метановоздушной смеси [3], при этом использовали реально возможные за ударной волной значения интенсивности турбулентности. Расчеты показали, что начальная неравномерность концентраций компонентов на уровне масштаба турбулентности мало влияет на динамику их изменения. Это позволяет вести расчеты в одномерном приближении при соответствующих параметрах за ударной волной. Расчеты разложения ХЭСК в метановоздушной смеси проводили с включением реакций окисления метана (см. [13, с. 24, табл. 1, реакции 1–88]). Систему из 34 дифференциальных нелинейных уравнений (для определения концентраций химических компонентов и температуры) с учетом 110 реакций решали для различных начальных концентраций компонентов. Возможные продукты окисления ХЭСК, такие как СНО, СН<sub>2</sub>О, также включены в общую схему, поскольку содержатся при окислении метана.

В качестве начальных использовали следующие значения концентраций компонентов до входа в ударную волну, моль/см<sup>3</sup>:  $[O]_0, [H]_0, [OH]_0, [N]_0 = 10^{-10}$ ;  $[CH_4]_0 = 6 \cdot 10^{-7}$ ;  $[O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ ;  $[N_2]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ ;  $[ClCH_2CH_2SO_3H]_0 = 3 \cdot 10^{-7}$ ;  $[H_2O]_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ ;  $[CO_2]_0 = 3,5 \cdot 10^{-6}$ ; температура торможения  $T_0 = 1680$  К. Предполагалось, что часть метана сжигается до входа в ударную трубу. Тем самым объясняются большие значения  $[CO_2]_0$  и  $[H_2O]_0$ . Исходную концентрацию радикалов выбирали оценочно по константам диссоциации кислорода и азота при данной термодинамической температуре, соответствующей  $T_0 = 1680$  К и числу Маха  $M = 3$  [14]. Как показали расчеты, такое приближение не влияет на ход процессов, так как до начала основных реакций разложения ХЭСК в ударной волне концентрация радикалов возрастает на два-три порядка и затем снижается до равновесных значений, устанавливаемых при температуре за ударной волной.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости

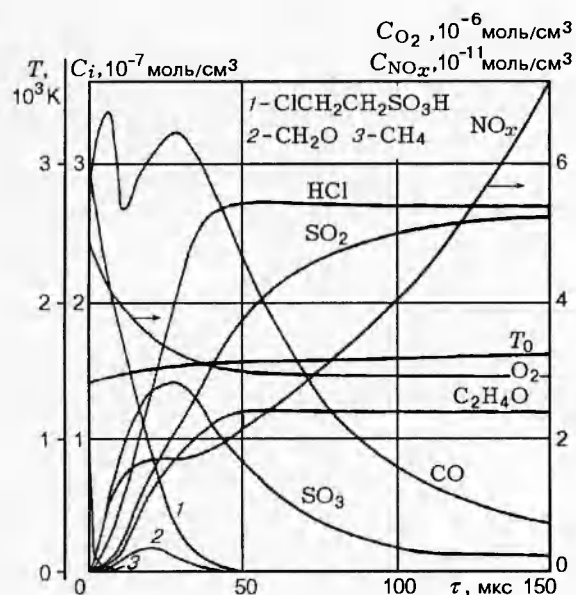


Рис. 1. Кинетические кривые изменения температуры, расхождения хлорэтансульфоукислоты и накопления продуктов ее окисления

концентраций ( $C_i$ ) некоторых нестабильных и стабильных компонентов для одного из режимов в зависимости от времени  $\tau$ . Как видно из рисунков, происходит полное разложение  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  с образованием таких продуктов, как  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  и  $\text{HCl}$ . Массовые концентрации последних составляют до 38% исходной концентрации ХЭСК и мало изменяются с течением времени. Это позволяет за ударной волной разместить реактор для получения полезных продуктов при уничтожении токсичных веществ.

Сделана оценка соотношений скоростей реакций мономолекулярного разложения ХЭСК ( $W_1$ ) и окисления ХЭСК атомом  $\text{O}$  ( $W_2$ ). При  $T_0 = 1680 \text{ K}$  по полученным константам находим, что  $W_1 = 0,26 \text{ моль}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})$ , в то время как  $W_2 = 0,009 \text{ моль}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})$  (оценочно  $K = 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , см. [11]). Таким образом,  $W_1 \gg W_2$ , что доказывает правомерность принятой схемы разложения ХЭСК.

Рассмотренный здесь механизм (и константы скорости) является гипотетическим, неоднозначным, и выводы статьи требуют экспериментальной проверки.

В работе принимала участие Т. А. Малышева, а в оформлении статьи Н. В. Шнурова, которым авторы выражают свою благодарность.

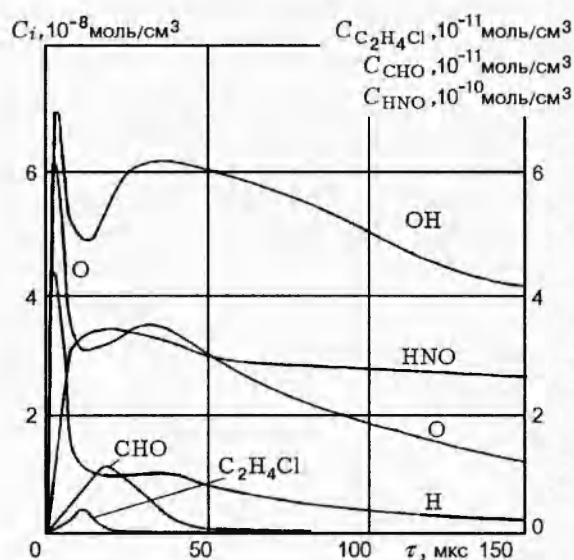


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентраций некоторых радикалов и атомов

## ЛИТЕРАТУРА

1. Воскобойников И. М. Превращения органических веществ за ударными волнами // Детонация и ударные волны. Черногловка, 1986.
2. Быковский Ф. А., Васильев А. А., Ведерников Е. Ф., Митрофанов В. В. Детонационное горение газовой смеси в радиальных кольцевых камерах // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 111–119.
3. Tulpanov R. et al. The conversion of toxic gases behind shock wave // XXVIII Kraftwerkstechnisches Kolloquium. Dresden, 1996.
4. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1974.
5. Баталина Г. М. Очистка прямогонных нефтяных фракций от серы методом окисления: Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1965.
6. Шилов А. Е., Сабирова Р. Д. Механизм термического распада йодистого этила и йодистого винила и конкуренция двух типов первичного распада галоидалкилов // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 40.
7. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
8. Краткий справочник физико-химических величин / К. П. Мищенко и др. Л., 1955.
9. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозависимых реакций. М.: Наука, 1971.

10. **Веденеев В. Н., Кибкало А. А.** Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1972.
11. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981.
12. **Аравин Г. С., Власов В. П., Карасевич Ю. К. и др.** Исследование механизма химической ионизации при высокотемпературном окислении метана в ударных волнах // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 1. С. 49.
13. **Тюльпанов Р. С., Михальчук С. А.** Динамика горения метана в условиях камеры МГД-генератора // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 6. С. 23–29.
14. **Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике** / Под ред. Г. И. Майкапара. М.: Машиностроение, 1972.

*Поступила в редакцию 25/IV 1997 г.,  
в окончательном варианте — 20/VII 1998 г.*

---