

УДК 621.315.592

Целищев А.Б., Лория М.Г.

### ТЕРМОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При анализе известных методов обезвреживания различного рода химических отходов, том числе и пестицидов, можно сделать вывод, что остается достаточно большой круг нерешенных вопросов. К их числу следует отнести, например, сокращение энергоёмкости процесса обезвреживания, исключение возможности образования диоксинов в процессе переработки, очистка газообразных продуктов разложения от вредных веществ, например, хлора, создание мобильных установок и др.[1]

Задача исследования – разработка энергосберегающей технологии обезвреживания пестицидных препаратов, исключающей образование токсичных продуктов.

В основу термофотокаталитического способа положен ряд физико-химических превращений, которые инициируются действием ультрафиолетового излучения в присутствии металлов переменной валентности.

Реакция термофотокаталитического преобразования не протекает путем одновременного взаимодействия всех частиц исходного вещества с прямым переходом их в продукты реакции, а состоит из нескольких элементарных стадий. Реакция является последовательной, так как частица, образующаяся в первой стадии, будет являться исходной для второй стадии. Образующийся в результате последовательных стадий цикл создает циклический маршрут и играет фундаментальную роль в каталитических реакциях. На первой стадии частицы продукта взаимодействуют с твердым сплавом, под действием температуры испаряются, и на второй стадии подвергаются УФ-излучению.

Свойства этой сложной химической реакции можно рассмотреть в виде:

$$\sum_{n=1}^N X_{S_n} X_n = 0, (S = 1, 2, \dots, S), \quad (1)$$

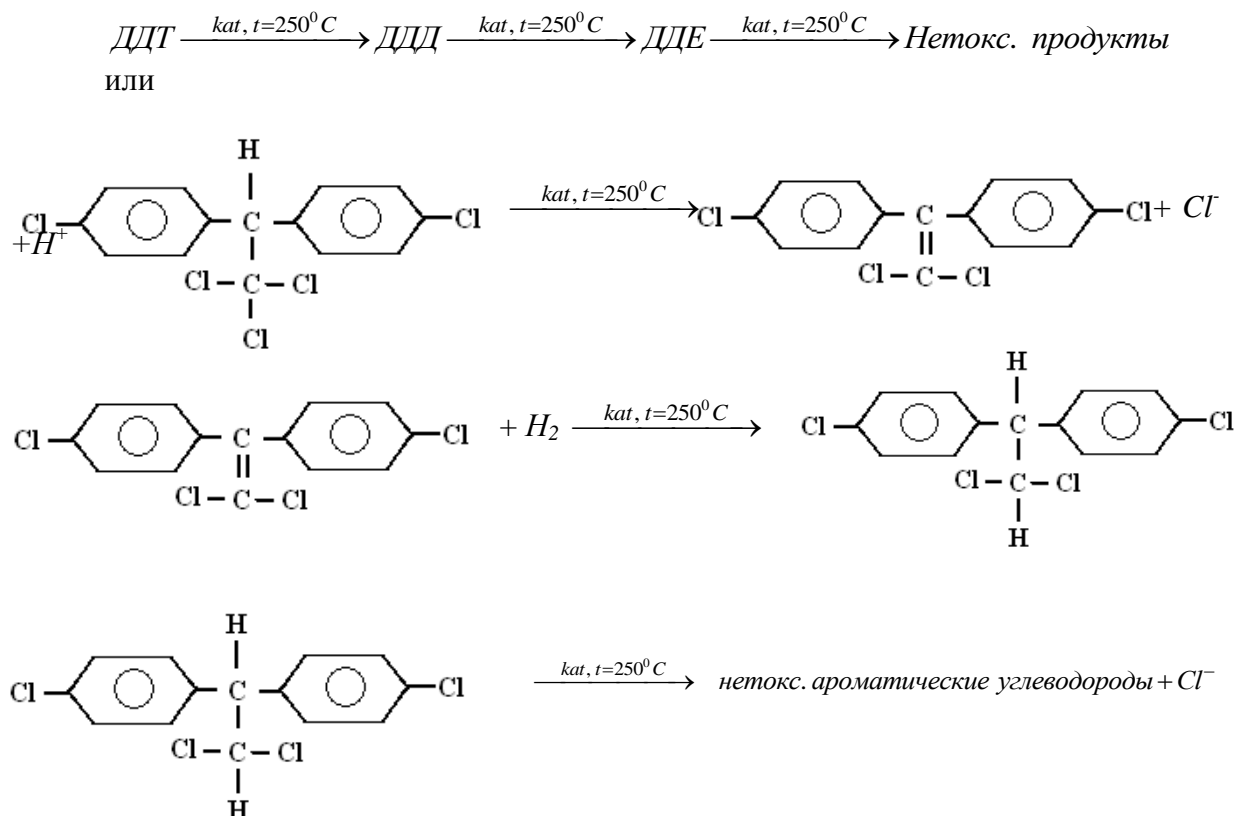
$S = 2$  – номер стадии;  $n$  – номер компонента реакции;  $N$  – общее число компонентов.

Для каждой стадии введено понятие скорости стадии, как числа элементарных актов в единице объема в единицу времени, протекающих по стехиометрическому уравнению стадии. Непосредственно из экспериментальных данных измеряются не скорости отдельных стадий, а скорости реакций по определенному компоненту.

Исходный порошок в увлажненном состоянии помещается в реактор из нержавеющей стали на поверхность расплава интерметаллического соединения (теплоносителя). Данный теплоноситель, кроме каталитического действия, характеризуется уникальными теплопроводными свойствами: максимальный коэффициент температуропроводности при минимальной температуре. Введение в аппарат дополнительной массы теплоносителя позволяет создать внутри аппарата теплоаккумулирующий слой, эффективность теплоотдачи с поверхности которого значительно выше, чем у конструкционного материала аппарата реактора. Это значительно повышает КПД подвода тепла от источника тепла к реагирующим массам, что позволяет снизить температурный порог процесса разложения пестицидных препаратов с 600 °С до 200–300 °С. Наличие

конвективных течений в теплоносителе вызывает перемещение слоев обрабатываемого продукта к поверхности теплоносителя, то есть к поверхности эффективного теплообмена.

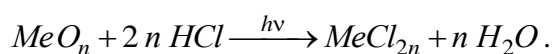
Исследование предложенного способа проводилось на примере пестицидного препарата ДДТ. Процесс протекает одновременно двумя путями. По первому пути пестицидный препарат на поверхности теплоносителя, который обладает свойствами катализаторами, подвергается термokatалитическому разложению, механизм которого авторами представляется следующим образом:



Газообразный продукт реакции содержит хлор, который под действием ультрафиолетового облучения на резонансной линии хлора (порядка 375 нм) образует хлороводород, вступая в реакцию с водяным паром или водородом (получается в результате разложения).

По второму пути возгоняемый пестицидный препарат и продукты, образовавшиеся в результате термokatалитического разложения, при температуре порядка 250 °С подвергаются действию ультрафиолетового излучения в присутствии водяного пара или без него.

Присутствие в реакторе воды способствует образованию соляной кислоты, которая взаимодействует с оксидами металлов (наполнителем дуста или же оксидами, образовавшимися из металлов теплоносителя) по следующей реакции:



Возможность протекания такого рода реакций позволяет исключить появление хлора и его соединений в газообразных продуктах реакции, что полностью подтвер-

ждається аналізом газообразних продуктів розкладання. Образовані при цьому хлориди металів в наповнителі (наприклад,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ) являються катализаторами подальшого процесу розкладання хлорсодержащих ароматических углеводородов. Це підтверджується наявністю іона  $Cl^-$  в твердому залишку.

Таким чином, можна говорити про те, що дане технологічне рішення об'єднує в собі і термічний і каталітичний методи розкладання пестицидів, і віднести його до якого-небудь одного способу дуже складно.

На основі експериментальних даних розкладання пестицидного препарату ДДТ при різних температурах ( $T_1 = 200^\circ C$ ,  $T_2 = 250^\circ C$  і  $T_3 = 300^\circ C$ ) в реакторі неперервного дії були отримані наступні результати, представлені в вигляді графіків.

Основними параметрами хімічної реакції являються порядок реакції, константа швидкості реакції і енергія активації.

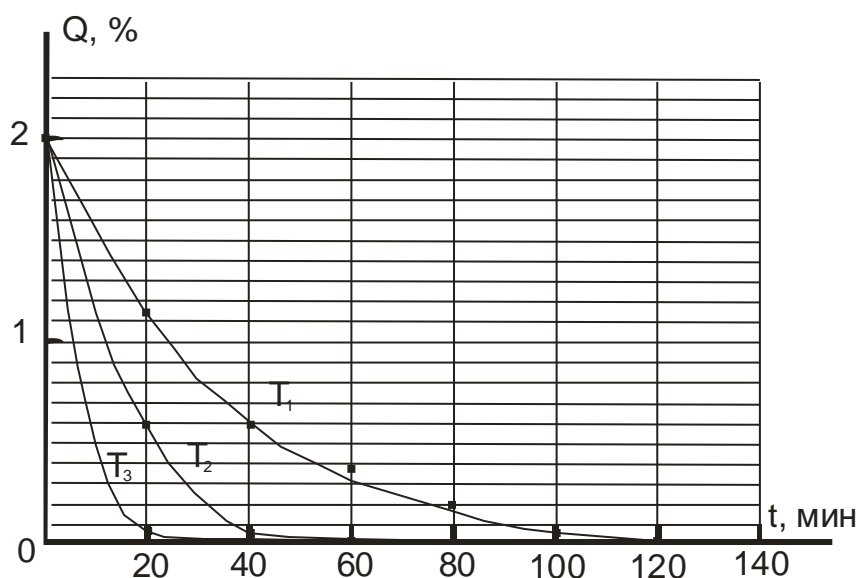


Рисунок 1 – Експериментальні дані розкладання ДДТ

Предположим, что реакция первого порядка.[2,3]

Тогда константа скорости реакции должна определяться по уравнению:

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{Q_1}{Q_2}, \quad (2)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $t$  – время реакции, (мин);  $Q_1$  и  $Q_2$  – начальная концентрация ДДТ и концентрация препарата через время  $t$  после начала реакции (мг/г).

Если данное предположение верно, то для процесса, проходящего при температуре  $T_1 = 200^\circ C$  должно выполняться условие:

$$\frac{2.3}{t_1} \lg \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{2.3}{t_2} \lg \frac{Q_1}{Q_3}, \quad (3)$$

где  $t_1$  и  $t_2$  – временные интервалы реакции;  $Q_1$  – начальная концентрация ДДТ, (мг/г);  $Q_2$  и  $Q_3$  – и концентрация ДДТ (мг/г) через время  $t_1$  и  $t_2$  соответственно.

В результате расчетов получаем:

$$\frac{2.3}{20} \lg \frac{20}{8.6} = 0.04215 \neq \frac{2.3}{40} \lg \frac{20}{14} = 0.00669. \quad (4)$$

Из этого следует, что реакция разложения ДДТ имеет как минимум второй порядок, то есть протекает не в одну стадию.

По графику рис. 1 определим период полураспада:

- для процесса при температуре  $T_1=200$  °C он составил  $\tau = 26$  мин;
- для процесса при температуре  $T_2=250$  °C он составил  $\tau = 14,5$  мин;
- для процесса при температуре  $T_3=300$  °C он составил  $\tau = 10$  мин;

По формуле:

$$k = -\frac{\frac{a}{2}}{\tau_{1/2} a \left( a - \frac{a}{2} \right)} = -\frac{1}{\tau_{1/2} a} \quad (5)$$

определим константу скорости реакции при различных температурах.

$$k^{200 \text{ } ^\circ\text{C}} = -\frac{1}{26 * 20} = -\frac{1}{520} \frac{\text{мг}}{\text{г мин}};$$

$$k^{250 \text{ } ^\circ\text{C}} = -\frac{1}{14,5 * 20} = -\frac{1}{290} \frac{\text{мг}}{\text{г мин}};$$

$$k^{300 \text{ } ^\circ\text{C}} = -\frac{1}{10 * 20} = -\frac{1}{200} \frac{\text{мг}}{\text{г мин}}.$$

Энергию активации определим из формулы:

$$2,31 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6)$$

$$E = \frac{2,3 R \lg \frac{k_2}{k_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}. \quad (7)$$

По кривим при  $T_1$  і  $T_2$  енергія активації равняється  $E_1=24020,22$  Дж/моль. По кривим при  $T_2$  і  $T_3$  –  $E_2=18515,24$  Дж/моль. По кривим  $T_1$  і  $T_3$  –  $E_3=21530,87$  Дж/моль. Середнє значення енергії активації процесу розкладення ДДТ складає  $E_{cp} = 21000$  Дж/моль. Розброс значень енергії активації не перевищує 15%, що відповідає погрешності визначення ДДТ хроматографічним методом.

Аналізуючи отримане значення енергії активації, можна зробити висновок, що реакція протікає тільки на поверхні інтерметалічного з'єднання, а швидкість реакції визначається в основному швидкістю дифузії.

Предлагаемая технология является энергосберегающей и имеет простое аппаратное оформление. В сравнении с термическими методами, снижение температуры до  $250^{\circ}\text{C}$  позволяет значительно сократить энергозатраты на переработку единицы препарата. Кроме того, снижение температуры процесса до  $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$  исключает образование диоксинов, что имеет место при термическом методе обезвреживания. Газообразные продукты разложения не содержат хлор и хлорсодержащие продукты, то есть не требуется дополнительное оборудование для их утилизации. Технологическая схема может быть смонтирована на автомобильной платформе, то есть данная технология позволит создавать высокоэффективные мобильные установки по переработке хлорсодержащих пестицидных препаратов, например, ДДТ.

#### Литература

1. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів. Монографія /Під ред. д.т.н., проф. Петрука В.Г. – Вінниця: „УНІВЕРСУМ – Вінниця”, 2003. – 254 с.
2. Бесков С.Д. Технохимические расчеты. М.: Высш. шк. 1966.– 520 с.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Химическая кинетика. М.: Высш. шк., 1984.–463 с.

УДК 621.315.592

Целіщев О.Б., Лорія М.Г.

#### **ТЕРМОФОТОКАТАЛИТИЧНИЙ СПОСІБ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК, ЩО ВМІСТЯТЬ ХЛОР**

В статті визначаються основні параметри хімічних реакцій, на підставі експериментальних даних, необхідних для моделювання процесу термофотокаталітичного перетворення. А також аналізується процес деструкції пестицидного препарату ДДТ термофотокаталітичним методом.