

КРЫЛОВА Тамара Геннадьевна

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО
СПОСОБА УНИЧТОЖЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ
ПЕСТИЦИДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ**

05.20.01 – Технологии и средства механизации сельского
хозяйства

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва - 2012

Работа выполнена в Государственном научном учреждении Всероссийском научно-исследовательском технологическом институте ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии).

Научный руководитель (консультант) доктор технических наук, кандидат химических наук, профессор Григорьев Виктор Степанович

Официальные оппоненты :

Астахов Михаил Владимирович – доктор технических наук, профессор, Калужский филиал ГОУ ВПО МГТУ им Н.Э. Баумана, заведующий кафедрой теоретической механики

Тарабара Анатолий Васильевич – кандидат технических наук, доцент, Военная академия ракетных войск стратегического назначения им. Петра Великого, доцент кафедры

Ведущая организация - Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт механизации агрохимического обслуживания сельского хозяйства Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИМС Россельхозакадемии)

Защита состоится «24» мая 2012 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 006.034.01 Государственного научного учреждения Всероссийский научно-исследовательский технологический институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии) по адресу: 109428, г. Москва, 1-й Институтский пр., д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии по адресу: 109428, г. Москва, 1-й Институтский пр., д.1.

Автореферат разослан 13 апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Р.Ю. Соловьев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) снижение отрицательного воздействия вредных веществ на здоровье людей является труднейшей экологической проблемой современности, требующей безотлагательного решения. Значительную долю среди антропогенных токсикантов составляют стойкие органические поллютанты из числа хлорсодержащих пестицидов. Являясь высоко активными биологическими соединениями пролонгированного действия, хлорсодержащие пестициды представляют реальную угрозу для здоровья населения. Актуальность этой проблемы признана многими развитыми странами, в связи с чем обращение со стойкими органическими загрязнителями (СОЗ) в настоящее время регулируют международные природоохранные соглашения, ратифицированные, в том числе Россией. Так, например, согласно Стокгольмской конвенции 12 особо опасных органических веществ - «грязная дюжина» (из которых 9 являются хлорсодержащими пестицидами) отнесены к СОЗ и запрещены для использования. Вместе с тем в настоящее время в России отсутствуют сертифицированные методы уничтожения СОЗ, а существующие методы уничтожения токсичных веществ путем сжигания, различных способов захоронения, химической, плазмохимической и биологической переработки энергоемки, дорогостоящи, не универсальны и во многих случаях экологически не безопасны. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка экологически безопасного метода уничтожения запрещенных хлорсодержащих органических пестицидов (ЗХОП). **Научная задача** настоящих исследований состоит в разработке научно обоснованного технологического способа, принципиальной технологической схемы и параметров опытной установки для экологически безопасного уничтожения хлорорганических пестицидов.

Цель работы - разработка научно-обоснованного экологически безопасного способа уничтожения хлорсодержащих пестицидов в сверхкритической водной среде.

Объект исследования. Стойкие органические поллютанты из числа хлорсодержащих пестицидов.

Предмет исследования. Закономерности экологически безопасного уничтожения запрещенных пестицидов при сверхкритических параметрах воды.

Методы исследования. Для решения поставленных задач в работе использовались методы процессов и аппаратов химической технологии, современные аналитические методы (газожидкостная хроматография, тонкослойная хроматография, химическое потребление кислорода, хромато-масс-спектрометрия), методы системного анализа и математического моделирования.

Задачи исследований:

1. Мониторинг запасов ЗХОП в РФ, подлежащих уничтожению, анализ их физико-химических и токсикологических свойств и способов уничтожения.

2. Разработка методологии экологически безопасного обоснованного уничтожения запрещенных к применению хлорсодержащих органических пестицидов.

3. Разработка экспериментальной лабораторной установки для исследования процессов окисления хлорсодержащих органических пестицидов в сверхкритической водной среде.

4. Исследование кинетики окисления хлорсодержащих органических пестицидов в сверхкритических водных средах при различных составах реакционных смесей и параметрах процесса.

5. Обоснование принципиальной схемы и технологических параметров опытной установки, обеспечивающей экологически безопасное уничтожение хлорорганических пестицидов.

б. Апробирование разработанного экологически-безопасного способа уничтожения ЗХОП на опытно-промышленной установке.

Научная новизна заключается в:

- установлении закономерностей окисления хлорсодержащих пестицидов в сверхкритических водных средах молекулярным кислородом, кислородом воздуха и перекисью водорода в зависимости от состава реакционных смесей и управляющих параметров процесса (давления, температуры, типа и концентрации окислителя);

- разработке методов математического моделирования основных термодинамических и кинетических параметров СКВО пестицидов и адиабатического реактора;

- разработке экологически обоснованного способа уничтожения запрещенных хлорсодержащих пестицидов в сверхкритических водных средах;

- обосновании схемы и технологических параметров установки, обеспечивающих экологически безопасное уничтожение хлорсодержащих пестицидов.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается корректным использованием аналитических методов, методов процессов и аппаратов химической технологии, математического моделирования и подтверждается сравнением результатов, полученных при разработке технологических решений и экспериментальными исследованиями на образцах штатных пестицидов.

Обоснованность выдвинутых теоретических положений определяется использованием общепринятых методов процессов и аппаратов химической технологии, аналитической химии, современного математического аппарата.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Методология использования СКВО для уничтожения запрещенных хлорорганических пестицидов.

2. Закономерности окисления хлорорганических пестицидов в сверхкритических водных средах кислородом, воздухом и перекисью водорода в зависимости от состава реакционных смесей и управляющих параметров процесса.

3. Математическое моделирование основных термодинамических и кинетических параметров СКВО пестицидов и адиабатического реактора периодического действия, учитывающие изменение термодинамических свойств реакционной смеси в условиях СКВО.

4. Схема и технологические параметры опытной установки, обеспечивающих экологически безопасное уничтожение пестицидов.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности окисления хлорсодержащих пестицидов в сверхкритических водных средах.

2. Разработан экологически безопасный способ уничтожения запрещенных хлорсодержащих пестицидов при сверхкритических параметрах воды.

3. Результаты исследований учтены при обосновании технологической схемы и параметров опытной установки, обеспечивающей экологически безопасное уничтожение пестицидов.

4. В ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии создана опытно-промышленная блочно-модульная установка СКВО с автоматизированной системой контроля и управления процессов обезвреживания промышленных, сельскохозяйственных и бытовых стоков. Внедрение этой разработки способствует снижению угрожающего давления антропогенных факторов стойких органических загрязнителей на окружающую среду на сельскохозяйственных предприятиях России.

Реализация результатов исследований. Основные результаты работы использованы: в научно-исследовательских и проектно-конструкторских работах ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии в 2008-2011 годах, выполненных в рамках НИОКР ГОСНИТИ в соответствии с заданиями Россельхозакадемии №№ 09.02.02.01; 09.02.02.03 в 2011 году, Государственном контракте №1891/13 от 04.12.2008 г. с Минсельхозом РФ, Государственном контракте № 02-16-05 от 11.08.2009 г. по федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно – технологического комплекса России». С использованием теоретических и экспериментальных результатов, полученных в диссертационной работе, в ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии созданы опытная и опытно-промышленная установки для уничтожения пестицидов и очистки загрязненных сельскохозяйственных стоков животноводческих комплексов. Созданная установка успешно прошла полигонные испытания на полевые в г. Балахне, Нижегородской области.

Апробация работы и публикации. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на Всероссийских НТК Московского государственного агроинженерного университета им. В.П. Горячкина, Москва, 2010 г. и ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии, Москва, 2011 г.

Результаты диссертационной работы использовались в двух научно-исследовательских отчетах ГНУ ГОСНИТИ, изложены в 9 статьях научных журналов, 4 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора заключается в:

- определение цели и постановке задач, обосновании методов исследования;

- проведении кинетических исследований окисления хлорсодержащих органических пестицидов в сверхкритических

водных средах при различных составах реакционных смесей и параметрах процесса;

- разработке принципиальной схемы и технологических параметров опытной установки, обеспечивающих экологически безопасное уничтожение хлорорганических пестицидов;

- определении основных термодинамических и кинетических параметров СКВО пестицидов.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, приложения. Диссертационная работа изложена на 142 страницах, включая 18 таблиц и 12 рисунков. Список использованных источников содержит 104 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, кратко рассмотрено содержание глав диссертации, перечислены полученные в работе новые результаты и представлена их научная и практическая значимость. Изложены положения, выносимые на защиту, описана структура диссертации.

В первой главе рассмотрены физико-химические и токсикологические свойства запрещенных хлорорганических пестицидов.

Рассмотрены пути распространения токсичных веществ и потенциальные угрозы для экосистем. Выполнен системный анализ и обобщение литературных данных по существующим и разрабатываемым методам уничтожения запрещенных пестицидов и других токсичных химических веществ и опасных отходов. Проведены сопоставления известных методов уничтожения токсичных веществ по их эффективности, экологичности, технологичности процессов и стоимости. Рассмотрены физико-химические аспекты окисления хлорорганических пестицидов в

сверхкритических водных средах. Основные характеристики запрещенных пестицидов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические и токсикологические свойства запрещенных пестицидов

№	Наименование пестицида	Мол. масса (М)	Т.к., °С (Т.пл.)	Давл. насыщ. пара (Ps), мм. рт.ст.	Раств. в воде, г/л	LD ₅₀ , мг/кг
1	ДДТ	354	260(110)	$0,210^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	115
2	Полихлордиоксины	290		$2 \cdot 7 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$ - $2 \cdot 10^{-11}$	Канцер.
3	Линдан	290,8	(112)	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	125
4	Полихлорбифенилы	464		$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-10}$	Канцер.
5	Альдрин	364,9	(104)	$23 \cdot 10^{-6}$	$27 \cdot 10^{-6}$	80
6	Дильдрин	404,1	(176)	$140 \cdot 10^{-6}$	$140 \cdot 10^{-6}$	55
7	Эндрин	404,1	(235)	$27 \cdot 10^{-6}$	$242 \cdot 10^{-6}$	12
8	Гептахлор	373,3	(96)	$3 \cdot 10^{-6}$	$180 \cdot 10^{-6}$	80
9	Гексахлорбензол	284,8	326(321)	$10,910^{-6}$	$50 \cdot 10^{-6}$	3,5
10	Мирекс	545,6	(485)	$30 \cdot 10^{-6}$	$0,07 \cdot 10^{-6}$	235
11	Токсофен	413,8	(65,9)		$550 \cdot 10^{-6}$	175
12	Полихлорфураны	274		$2 \cdot 7 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$ - $2 \cdot 10^{-11}$	Канцер.

Как следует из литературных данных, подавляющее большинство ЗХОП при нормальных условиях являются высокоплавкими соединениями, практически не растворимыми в холодной и горячей воде, хорошо растворимыми в органических растворителях. Данные по растворимости их в сверхкритической воде в литературе не приводятся. Эти соединения устойчивы к гидролизу, действию кислот и щелочей. Все запрещенные СОЗ обладают высокой кумулятивной способностью. Ряд соединений обладают высокой токсичностью, проявляют канцерогенные свойства, разрушают эндокринную систему. Для обеспечения безопасности проведения экспериментальной части работы возникла

необходимость исследований по разработке рекомендаций по их химической дезактивации.

Таблица 2 – Характеристики используемых основных методов уничтожения токсичных веществ

Методы	Преимущества	Недостатки	Стоимость переработки, руб./т
Термическое уничтожение	Оперативность, универсальность, высокая производительность	Образование и выброс в атмосферу супер токсичных соединений. Высокая стоимость и сложность очистки газовых выбросов.	100 тыс.
Контролируемое захоронение	Универсальность, оперативность	Захоронение приводит к отчуждению больших территорий и не исключает опасных экологических последствий: загрязнение почвы и грунтовых вод	50 тыс.
Биологическая очистка	Экологическая безопасность	Сложность осуществления из-за селективности способа и высокой стоимости	Более 200 тыс.
Химическая переработка	Универсальность, оперативность	Низкая степень очистки. Проблема с утилизацией, образующихся больших объемов продуктов химической переработки.	60 тыс.
Сверхкритическое водное окисление	Экологическая безопасность, универсальность, экономическая эффективность, оперативность	Высокий уровень давления	30-50 тыс.

Используемые в промышленности методы уничтожения токсичных веществ, имеют свои плюсы и минусы. Однако по совокупности полезных свойств метод СКВО представляется наиболее перспективным и может претендовать на наиболее высокую экономическую эффективность, а также демонстрирует

универсальность, обеспечивая экологически безопасное одностадийное уничтожение токсичных веществ до безвредных продуктов.

Вторая глава посвящена использовавшимся в работе аналитическим методам, выбору приборов и оборудования, расчету загрузочных концентраций компонентов в реактор СКВО.

Аналитические методы и материалы. Для определения в газовой фазе CO , CO_2 и CH_4 использовался хроматограф Fisher-Hamilton model 29, оснащенный детектором по теплопроводности (ДТП) и фторопластовой колонкой. В процессе исследований была разработана методика параллельного газохроматографического определения CO , CO_2 и CH_4 из одной пробы, в которой предел обнаружения отдельного компонента газовой смеси составлял 0,01%.

Для анализа органических веществ в жидкой фазе использовался хроматограф Hewlett-Packard model 5890, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой из плавленого кварца Supelco Nukol, нижний предел обнаружения составлял 0,5-1,0 мг/л. Границы относительной погрешности измерений газохроматографическими методами составляли $\pm 15\%$ при доверительной вероятности $P=0,95$.

Продукты реакции так же анализировались методами элементного анализа, ТСХ, ХПК, хромато-масс-спектрометрии на приборе FISIONS TRIO 1000 с квадрупольным масс-анализатором,.

Аналитические исследования были выполнены с использованием государственных стандартных образцов, приобретенных в ассоциации «Экоаналитика».

Расчет компонентов реакционных смесей в цикле уничтожения пестицидов производился на основании нулевого теплового баланса (Q) окисления ЗХОП в адиабатических условиях работы реактора закрытого типа. Величину Q рассчитывали по теплоте образования исходных и конечных веществ при температуре

реакции. Методика расчета реакционных смесей в диссертации представлена на примере окисления кислородом, воздухом и перекисью водорода модельного вещества диоксана (использовался в работе на первом этапе отработки технологии СКВО), пестицидов линдана и гексахлорбензола. Уравнение теплового баланса реактора при окислении кислородом имеет следующий вид:

$$(1 - K_{nom}) Aq = A \cdot (c_2 \Delta t + r_2) + (1 - A)(c_1 \Delta t + r_1 + \Delta H_1)$$

где A – концентрация окисляемого вещества; q – удельный тепловой эффект реакции; K_{nom} – коэффициент учитывающий тепловые потери; c_2 – теплоемкость окисляемого вещества; c_1 – теплоемкость растворителя (воды); Δt – разность температур кипения воды и начальной температуры реакционной смеси; r_1 – удельная теплота парообразования воды; r_2 – удельная теплота парообразования исследуемого вещества; ΔH – разность удельных энтальпий воды при температурах кипения и при параметрах СКВО.

Третья глава посвящена экспериментальной части и обсуждению полученных результатов по уничтожению ЗХОП в сверхкритических водных средах.

При выборе типа реактора (проточный, закрытый) – главного элемента технологической схемы уничтожения ЗХОП, предпочтение было отдано последнему.

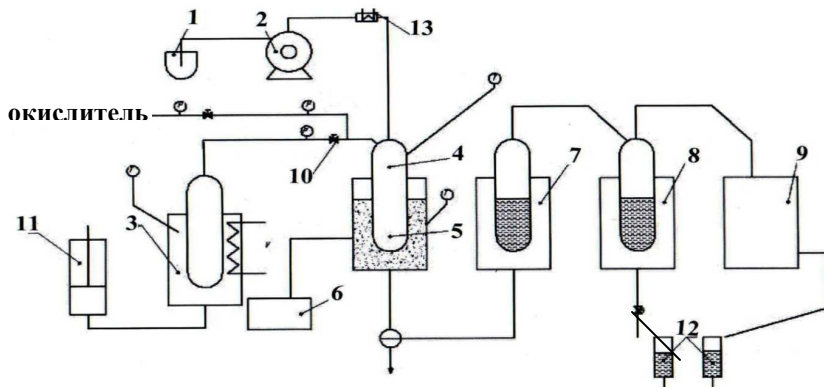
Одним из условий быстрого протекания реакций в реакторах СКВО является обеспечение эффективного массообмена либо за счет интенсивного механического перемешивания, либо за счет диспергирования. В работе техническое решение этой задачи удалось осуществить после проведения исследований по диспергированию окисляемых субстратов. Для чего был использован метод RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), основанный на инъекции раствора вещества в сверхкритическом флюиде органического растворителя через сопло в камеру распыления. Исследования по определению оптимального размера сопла и материала форсунки

были проведены на лабораторной установке получения аэрозолей ЗХОП. Принципиальная схема установки и условия эксперимента представлены в диссертации.

По результатам анализа, полученный аэрозоль содержал от 86 до 92% частиц размером менее 8 мкм. Проведенные исследования на установке получения аэрозолей CO₂ обеспечили решение важных технических задач:

- ввод в реактор нерастворимых в воде пестицидов в виде его раствора в сверхкритическом флюиде органического растворителя;
- обеспечение высокой скорости СКВО ультрадисперсных частиц сверхкритических флюидов раствора пестицидов за счет эффективного массообмена;
- возможность одновременного уничтожения ЗХОП и жидких органических отходов, используя их в качестве дополнительного горючего.

Разработанные технические решения были реализованы в лабораторной (Рис.1) и опытной установках СКВО.



1 – емкость с раствором NaOH, 2 – насос подачи раствора, 3 – пререактор, 4 – реактор, 5 – песчаная баня, 6 – регулятор температуры, 7 – коллектор, 8 – сепаратор, 9 – коллектор газовых продуктов, 10 – дроссельный вентиль, 11 – поршневой мультипликатор подачи раствора пестицида, 12 – шприцы для отбора проб жидкой и газовой фаз, 13 - балансирующая холодильная установка

Рисунок 1 – Технологическая схема лабораторной установки СКВО

Экспериментальными управляющими параметрами были давление, температура, концентрация кислорода (перекиси водорода) и время пребывания веществ в реакторе. Эксперименты проводились в следующих условиях. В качестве растворителя в основных опытах использовали метанол. Несколько опытов проведено при использовании в качестве растворителей рецептуры ИПП-8А и отработанного масла М-10Г_{2к}. Для исключения выделения в ходе реакции хлористого водорода процесс СКВО хлорсодержащих соединений проводили в растворе гидроксида натрия.

Таблица 3 – Стехиометрические соотношения реагентов для полного окисления СОЗ

Соединение	Мол.масса	O ₂		NaOH, г/г	H ₂ O ₂ , г/г	H ₂ O ₂ (30%), г/г
		г/г	моль/г			
Гексахлорбензол	28,48	0,56	0,021	0,84	0,57	1,9
Линдан	290,8	0,83	0,0258	0,82	0,74	2,47
ДДТ	354	1,35	0,042	0,565	1,68	5,6
Мирекс	545,6	0,41	0,0128	0,88	0,56	2,2

Оценивали влияние давления на степень конверсии пестицидов и изменение состава реакционной смеси в интервале 22-28 МПа; температуру реактора изменяли в диапазоне от 400 до 660°С. Количество молекулярного кислорода варьировали от 0 до 2 молей на 1 моль пестицида. Продолжительность реакции (t) отсчитывали от момента начала подачи вещества до момента удаления реакционной массы из реактора в коллектор, охлаждаемый жидким воздухом. Время реакции изменяли в интервале 8-800 с. Увеличению скорости реакции способствовали ультратонкое диспергирование раствора пестицида через форсунку в зоне реакции и его конвективное перемешивание при движении более плотного хлорорганического вещества в СКВ сверху вниз, а также наличие дополнительного горючего: метанола, рецептуры ИПП-8А или отработанного масла М-10Г_{2к}.

Результаты экспериментальных исследований окисления пестицидов в сверхкритической воде. При проведении опытов для всех образцов пестицидов брались эквимольные навески. Как следует из данных рис.2 при температуре 650°C , за время 260 с и давлении 26 МПа в отсутствие кислорода все вещества в той или иной степени подвержены конверсии. Естественно было полагать, что в отсутствие O_2 в щелочной среде разрушение будет связано с процессами дегидрохлорирования и термодеструкции ЗХОП. Сопоставляющиеся концентрации убыли метанола и образования CO_2 и CH_4 , вероятно связаны с окислением метанола сверхкритической водой. В этих же условиях эксперимента, но при увеличении концентрации O_2 до стехиометрической, в составе газовых выбросов при СКВО ДДТ и ГХБ отсутствовали продукты дегидрохлорирования. Однако жидкая фаза продуктов конверсии мирекса содержала хлорированные углеводороды. При увеличении O_2 до 160% наблюдалось исчерпывающее окисление всех хлорорганических пестицидов. При этом в газовой фазе продуктов конверсии методом ГЖХ были обнаружены CO_2 , CO , CH_4 . После упаривания водной фазы выделена соль, которая по данным элементного анализа соответствовала брутто формуле NaCl . По данным анализа ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии и ТСХ в водной фазе органических веществ не обнаружено.

Варьирование давления в области 22-28 МПа позволило оптимизировать процесс СКВО по этому параметру. Как следует из данных, представленных на рис. 3, с увеличением давления до 24 МПа симбатно увеличивается и скорость конверсии всех ЗХОП. Дальнейшее увеличение давления до 26 МПа приводило к росту скорости конверсии двух пестицидов: ГХБ и мирекса. Еще большее увеличение давления не отражалось на скорости окисления пестицидов.

Рассмотренная выше зависимость (рис.2) скорости окисления пестицидов от концентрации кислорода свидетельствует, что в рассматриваемом ряду пестицидов в условиях СКВО при различных концентрациях по скорости конверсии замыкающим является мирекс. В этой связи при проектировании опытной установки исходили из кинетических параметров окисления мирекса, как наиболее стойкого в рассматриваемом ряду.

В интервале 400-650°С были исследованы зависимости степени разложения мирекса от времени контакта при соотношении мирекс : кислород = 1 : 1,6 от стехиометрического соотношения. Как следует из полученных данных, представленных на рис.4, эффективная скорость конверсии мирекса наблюдается при температуре более 600°С. При 650°С полная конверсия мирекса завершается в течение 220 с (табл.4).

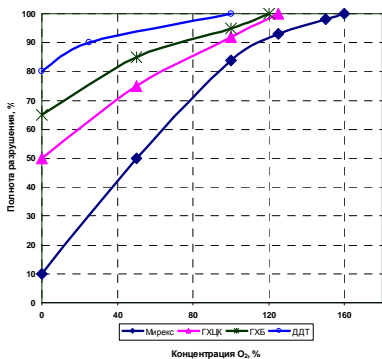


Рисунок 2 – Конверсия CO₂ при 650 °С за время t = 260 с и давлением 26 МПа

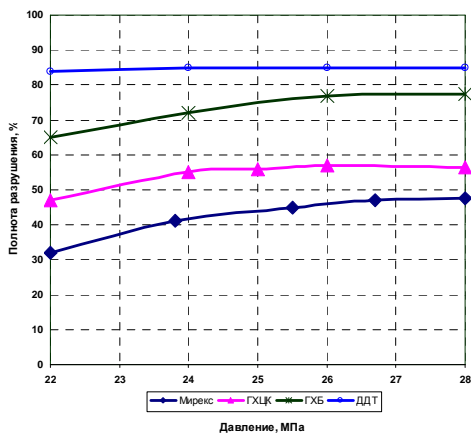


Рисунок 3 – Зависимость степени конверсии мирекса, ГХБ, ГХЦБ, ДДТ от давления при 650 °С и

$$\hat{E}_{\text{зс. O}_2} = 1,6$$

Таблица 4 – Степень конверсии пестицидов и содержание основных компонентов газовой фазы при окислении кислородом ($\hat{E}_{\text{эс.О}_2} = 1,6$)

Пестицид	Время контакта, с	Конверсия, %	CO ₂ , % об	CO, % об	CH ₄ , % об
ДДТ	144	99,9	22	0,2	1,6
ГХЦГ	160	99,9	20	0,3	2,2
ГХБ	189	99,9	18,2	2,5	3,6
МИРЕКС	220	99,9	14,3	2,9	6,1

Пошаговым приближением экспериментально установлены параметры исчерпывающего СКВО ЗХОП кислородом: T=650°C, P=26 МПа, $\hat{E}_{\text{эс.О}_2} = 1,6$, t=220 с.

Для расширения ассортимента и снижения цены окислителя были проведены исследования с альтернативными источниками кислорода – воздухом и перекисью водорода. При соблюдении стехиометрических соотношений, учитывающих процентное содержание кислорода, в обоих случаях получены хорошие результаты. Как следует из данных рис. 5, табл. 5 и табл. 6, параметры конверсии и состав газовой фазы соответствуют результатам, полученным в опытах с молекулярным кислородом.

Таблица 5 – Степень конверсии пестицидов и содержание основных компонентов газовой фазы при окислении воздухом при T=650 °C

Пестицид	Время контакта, с	Конверсия, %	CO ₂ % об	CO % об	CH ₄ % об
ДДТ	180	99,8	20	< 0,1	1,8
ГХБ	208	99,7	14,1	0,2	2,6
МИРЕКС	350	99,4	12,2	3,0	6,3

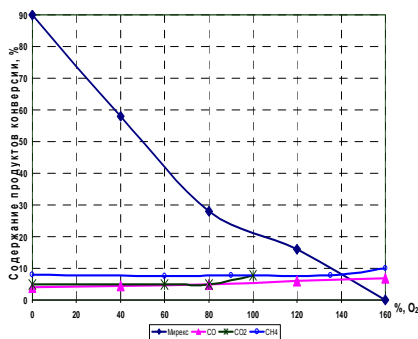
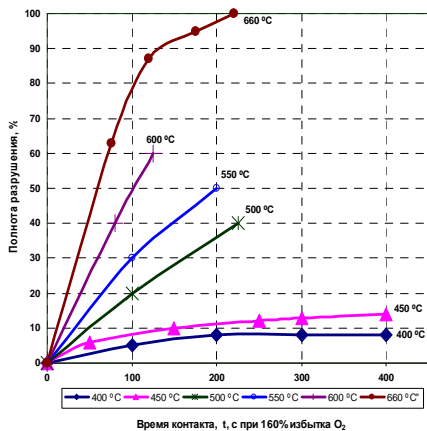


Рисунок 4 – Зависимость разложения мирекса от времени контакта (t) при $\hat{E}_{\text{дцá.O}_2} = 1,6$

Рисунок 5 – Зависимость состава продуктов конверсии мирекса от концентрации кислорода при температуре 650 °C

Таблица 6 – Степень конверсии пестицидов и содержание основных компонентов газовой фазы при окислении 50% H₂O₂ при T=650 °C

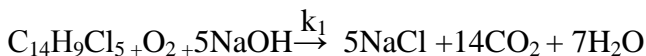
Пестицид	Время контакта, с	Конверсия, %	CO ₂ % об	CO % об	CH ₄ % об
ДДТ	208	99,6	19	< 0,2	2,0
ГХБ	230	99,6	16	0,4	2,8
МИРЕКС	370	99,4	14	0,5	7,0

Вместе с тем, при использовании воздуха и 50% перекиси водорода скорость реакции заметно снизилась за счет разбавления реагентов (воздухом или H₂O₂). Во всех случаях при исчерпывающем окислении исследуемых пестицидов основным компонентом в газовой фазе был диоксид углерода (14-22% об.) Среднее содержание CH₄ и CO составляло 3,7% и 1% об, соответственно. Метанол на уровне следовых количеств был зафиксирован в отдельных пробах жидкой фазы. Что согласуется с литературными данными: скорость окисления метанола в 10 раз превышает скорость окисления CO, а скорость окисления CO в 100 раз превышает скорость окисления CH₄.

При обработке экспериментальных данных были получены зависимости константы скорости реакции и энергии активации окисления, исходя из предположения, что температурная зависимость адекватно описывается уравнением Аррениуса. Скорости реакций определяли на основе системы кинетических уравнений:

$$\frac{dc}{d\tau} = \underline{N} \underline{f}(c), \quad c(0) = c^0, \quad (1)$$

где $\underline{c}, \underline{c}^0$ – векторы, соответственно, текущих и начальных концентраций реагентов; \underline{N} – стехиометрическая матрица, соответствующая химической системе; $\underline{f}(c)$ – вектор скоростей реакций по стадиям. Например, для реакции СКВО пестицида ДДТ:



$$C_0 = ({}^{\circ}C_1, {}^{\circ}C_2, {}^{\circ}C_3)$$

$$f(c) = k_1(C^{Q1}, C^{Q2}, C^{Q3}),$$

где Q^1, Q^2, Q^3 – порядок реакции по каждому веществу, определяется экспериментально;

$$dc_1/dt = d | C_{14}H_9Cl_5 | / dt = k_1 C_1^{Q1} C_2^{Q2} C_3^{Q3} = k_0 e^{-E/RT} (C^{Q1}, C^{Q2}, C^{Q3})$$

Выполняли серию экспериментов при разных температурах, получали величину (k_1) и методом наименьших квадратов из системы нормальных уравнений $k_1 = k_0 e^{-E/RT}$, определяли k_0 и E .

Решение обратной кинетической задачи состоит в построении модели, описывающей имеющийся экспериментальный материал, и получении из экспериментальных данных максимально возможной информации о кинетических параметрах исследуемого механизма. Задача идентификации модели (1) состоит в определении неизвестных значений констант скоростей и энергий активации. Для количественной оценки расхождения экспериментальных данных и результатов расчета записывался функционал, включающий

параметры модели (константы скорости химических реакций и энергии активации). Путем варьирования параметров модели находили минимум выбранного функционала. Затем с помощью аппарата математической статистики с определенной степенью достоверности принимали или отвергали проверяемую гипотезу, т.е. решали задачу об адекватности модели.

Строили целевую функцию, подлежащую минимизации по параметрам n и обеспечивающую наилучшее согласование опытных и расчетных данных:

$$Q = \sum_{k=1}^N (y_k^{\text{э}} - y_k^{\text{р}}(n))^T W_k^{-1} (y_k^{\text{э}} - y_k^{\text{р}}(n)) \rightarrow \min \quad (2)$$

где $y^{\text{э}}$ - вектор-столбец, составленный из экспериментально измеренных концентраций i -го компонента в k -ом эксперименте, $y^{\text{р}}$ - вектор расчетных значений концентраций, получаемый интегрированием системы дифференциальных уравнений кинетической модели (1) при соответствующем значении температуры опыта T_k . Через n обозначен вектор-столбец искомых параметров, имеющий вид: $n = [k_1^0, k_2^0, \dots, k_j^0, E_1, E_2, \dots, E_j]$.

Отметим, что скорость реакции зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса: $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$, где k_0 - предэкспоненциальный коэффициент; E_A - энергия активации реакции. Минимизация функции (2) выполнялась классическим итерационным методом Гаусса-Марквардта.

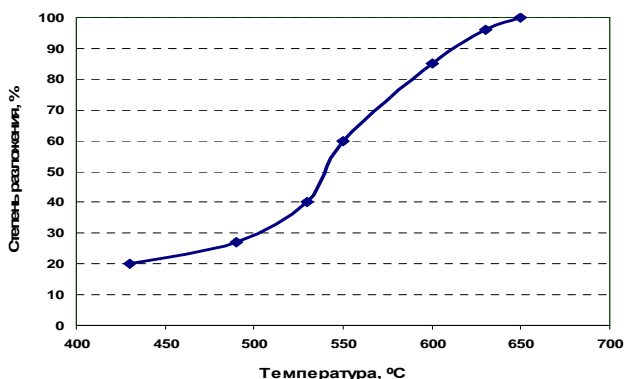
В результате проведенных исследований были определены параметры модели (1), которые представлены в таблице 7. Высокие константы скорости окисления обусловлены эффективным массообменом за счет высокой дисперсности раствора пестицида в сверхкритическом флюиде метанола, движением сверху вниз тяжелых

паров и эффекта метанола как дополнительного высококалорийного топлива. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показано на рис.6.

Таблица 7 – Константы скорости реакции, энергии активации и доверительные интервалы

№	Пестицид	K, c^{-1}	$E_A, \text{кДж/моль}$	S
1	ГХБ	$10^{11,64}$	150 ± 24	2,4
2	Мирекс	$10^{10,76}$	161 ± 32	0,42
3	ДДТ	$10^{12,11}$	122 ± 34	1,6

Среднеквадратичная ошибка 1,08%



точки – экспериментальные данные, линия – расчетные данные

Рисунок 6 – Степень превращения мирекса в зависимости от температуры

В результате проведенных экспериментальных исследований и последующей математической обработки данных показано, что сверхкритическое состояние воды является эффективной реакционной средой для осуществления реакций уничтожения ЗХОП.

Апробирование метода СКВО пестицидов на опытной установке. На опытной установке проводилась отработка технологии уничтожения штатных пестицидов: линдана, ДДТ и карбофоса.

Стационарное состояние процесса при минимальных изменениях в условиях реактора по температуре с отклонением $\pm 2,5\%$ достигалось стабилизацией температуры на входе и выходе из реактора регулируемым внешним энергетическим подогревателем; поддержание по давлению – использованием системы отсечных клапанов и настройкой редуктора на давление 26 МПа. Отбор проб на анализ осуществлялся клапаном отбора эфлюэнта, который дважды промывался перед очередным отбором. Достоверность результатов подтверждалась трехкратным дублированием опытов при тех же условиях, но проведенных в другое время. Реакционная смесь подавалась по 60 мл за один цикл (5 ходов плунжерного насоса за 5 с) в реактор со сверхкритическими параметрами (температура – 590-600°C, давление – $26\pm 0,1$ МПа). Время выдержки в реакторе составляло 120 ± 30 с.

На рис. 7 (общей записи трендов давления и температуры в реакторе СКВО) видны всплески давления в моменты подачи реагентов в реактор и изменение давления во время выдержки смеси в реакторе. Приведенный тренд давления и аналогичные тренды изменения температуры в реакторе свидетельствуют о протекании экзотермической реакции сверхкритического водного окисления пестицидов.

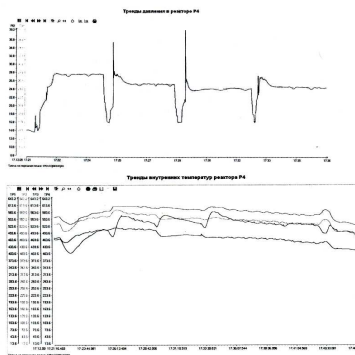


Рисунок 7 – Тренды давления (а) и температуры (б) в реакторе СКВО

Для уничтожения линдана использовали 50%-ую перекись водорода в соотношении линдан : перекись водорода = 1 : 3, соответственно. По данным ГЖХ и ТСХ анализов в продуктах уничтожения линдана исходного пестицида и других органических веществ не обнаружено. При этом значения ХПК составляли: конденсата – 95,0 мг O₂/л продуктов реакции – 76,0 мг O₂/л при ХПК исходного раствора линдана – 104540 мг O₂/л.

По результатам ГЖХ и ТСХ анализа отобранных проб наличие пестицида в продуктах реакции не обнаружено.

Методология уничтожения малорастворимых хлорорганических пестицидов в воде методом СКВО включает использование органических растворителей (топлив). При этом при выборе растворителя исходили из технологических, экологических и экономических критериев:

- растворители должны хорошо растворять ХОП;
- добавки должны иметь тепловой потенциал, позволяющий при СКВО реализовать экзотермический эффект для поддержания необходимой температуры в реакторе без дополнительного нагрева его извне;
- быть дешевыми, существенно не влияющими на стоимость уничтожения пестицидов, либо являться отходами, требующими их уничтожения.

Правомерность выбора дополнительного горючего подтверждена результатами уничтожения ДДТ, представленными в таблице 8.

Данные полученные на опытной установке в полной мере соответствуют результатам лабораторных исследований. Накопленный массив экспериментальных данных технологических режимов и разработанный алгоритм их математической обработки позволяют спроектировать промышленную установку СКВО любой заданной производительности. Очевидно, что при конструировании

целесообразно исходить из блочно-модульного принципа. Такой подход позволяет обеспечить требуемую производительность, высокую мобильность, управление с единого центра автоматизированной системой управления и контроля с учетом экологических, экономических и технологических аспектов.

Таблица 8 – Сверхкритическое водное окисление ДДТ

Наименование образца	Исходное ХПК, мг О ₂ /л	Окислитель, время пребывания	Конечное ХПК, мг О ₂ /л
10% раствор ДДТ в отработанном масле М-10Г _{2к}	29 276	Воздух, 40 с	128
10% раствор ДДТ в диметилформамиде	270 100	30% Н ₂ О ₂ , 15 с	140
		Воздух, 40 с	107
10% раствор ДДТ в диметилацетамиде	390 620	30% Н ₂ О ₂ , 15 с	125
		Воздух, 40 с	84
10% раствор ДДТ в растворе ИПП-8А*	1 393 600	Воздух, 40 с	27

* ИПП-8А – Диметилформамид:этилцеллозольв:этилцеллозольват натрия=7:2:1

В четвертой главе проведен экономический расчет стоимости уничтожения запрещенных хлорорганических пестицидов. На примере линдана показано, что стоимость уничтожения составляет 19 050 руб./т. Это в пять раз ниже затрат ближайшего прототипа – установки по сжиганию токсичных веществ в камере реактивного двигателя. При стоимости опытной установки 7 млн. рублей срок окупаемости составляет 3,5 года.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований решена важная научно-техническая задача, имеющая существенное значение в области создания экологически безопасных способов уничтожения токсичных веществ.

1. Выполнен мониторинг запасов ЗХОП в РФ, подлежащих уничтожению, исследованы физико-химические и токсикологических свойства и способы их уничтожения.

2. Разработан экологически чистый и безопасный способ уничтожения ЗХОП, базирующийся на особенностях протекания окислительных процессов в сверхкритической водной среде. Продукты реакций не содержат органических примесей, токсичных веществ и не требуют дополнительной очистки.

3. Разработана и создана экспериментальная лабораторная установка с реактором закрытого типа для исследования процессов окисления стойких органических пестицидов кислородом, перекисью водорода и воздухом в сверхкритических водных средах. Проведенные испытания показали высокую эффективность метода и работоспособность установки при уничтожении хлорорганических пестицидов. Установлено, что в щелочной среде в присутствии органических растворителей обеспечивается полное окисление запрещенных хлорорганических пестицидов. Конверсия уничтожаемых ЗХОП составляет 99,92-99,98%.

4. Исследованы закономерности окисления ДДТ, линдана, мирекса в сверхкритических водных средах в присутствии NaOH и метанола в качестве растворителя с различными окислителями: кислородом, воздухом, перекисью водорода и найдены значения констант скоростей реакций и энергий активации. Установлено, что при прочих равных условиях управляющими параметрами процесса являются, давление, температура и время контакта, тип и концентрация окислителя. Скорость окисления находится в тесной связи с количеством атомов хлора и водорода в молекуле ЗХОП. Установлено, что наименьшую скорость окисления из числа исследованных ЗХОП имеет мирекс. Время контакта для исчерпывающего разложения мирекса при $T=650^{\circ}\text{C}$ и коэффициенте избытка кислорода $\beta=1,6$ составило $t=220\text{c}$ при давлении 26 МПа.

5. Предложен метод расчета дозируемых исходных веществ в цикле уничтожения на основании теплового баланса окисления ЗХОП в адиабатических условиях работы реактора закрытого типа. Величину теплового баланса рассчитывали по разности теплоты образования исходных и конечных веществ при температуре реакции. Полученные расчетные и экспериментальные данные (характер фиксируемых трендов давления и температуры в реакторе) свидетельствуют, что в условиях СКВО ЗХОП реакции экзотермичны.

6. На основании полученных кинетических данных и теплового баланса обоснована принципиальная схема и технологические параметры опытной установки, обеспечивающей экологически безопасное уничтожение ЗХОП. С использованием этих результатов в ГНУ ГОСНИТИ создана опытно-промышленная установка производительностью 5 м³/сутки для уничтожения высокотоксичных веществ. Установка успешно прошла полигонные испытания в г. Балахна, Нижегородской области. Стоимость уничтожения ЗХОП составляет 19 050 руб./т, что в 5 раз дешевле стоимости уничтожения на установке сжигания в камере реактивного двигателя. Срок окупаемости установки СКВО составляет 3,5 года.

Основные положения диссертации изложены в изданиях, рецензируемых ВАК:

1. Крылова Т.Г. Дезактивация стойких пестицидов из «грязной дюжины» / Т.Г. Крылова, В.С. Григорьев, С.С. Хохлов // Достижения науки и техники АПК.-2008.- №1.- С. 21-23.

2. Крылова Т.Г. Исследование процессов обезвреживания пестицидов в сверхкритической среде / Т.Г. Крылова, В.С. Григорьев // Нива Поволжья – П.,2011. – №1(18) – С. 34-40.

3. Крылова Т.Г. Результаты испытаний технологии сверхкритического водного окисления при уничтожении пестицидов /

Т.Г. Крылова, Ю.А. Мазалов, В.С. Григорьев, М.В. Константиновская // Труды ГОСНИТИ – М., 2011.- С. 68-69.

4. Крылова Т.Г. Уничтожение стойких органических загрязнителей в сверхкритической среде/ Т.Г. Крылова, В.С. Григорьев // «Труды ГОСНИТИ», М., 2012. – том 109, С. 138-149.

Публикации в других изданиях:

5. Крылова Т.Г. Гидротермальное окисление стойких органических загрязнителей / Т.Г. Крылова, В.С. Григорьев // Машинно-технологическая станция. – М. – 2011. – №5 – С.21-23.

6. Крылова Т.Г. Применение процессов сверхкритического водного окисления для рентабельной экологии / Т.Г. Крылова, В.С. Григорьев, Д.В. Ерофеев // Сб. ст. «Экологические проблемы человечества». - М.: РГАЗУ.- 2009.- С. 100-108.

7. Крылова Т.Г. Сверхкритическое водное окисление – перспективная технология обезвреживания токсичных отходов» // «Сборник научных трудов «Биологические препараты и регуляторы роста растений в сельском хозяйстве», Кубанский ГАУ, 2010.- С. 131-134.

8. Крылова Т.Г., Григорьев В.С. Исследование процессов обезвреживания пестицидов в сверхкритической среде / Т.Г. Крылова, В.С. Григорьев // Научно-методический журнал «XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего». – П. – 2011.- Вып. 01(01).- С.180-187.

9. Крылова Т.Г., Григорьев В.С. Метод экологически безопасного уничтожения высокотоксичных пестицидов» / Т.Г. Крылова, В.С. Григорьев // Сборник научных статей «Вопросы повышения урожайности сельскохозяйственных культур». – И.: ФГОУ ВПО «Ивановская ГСХА им. академика Д.К.Беляева», 2011. – С. 208-217.

Подписано в печать 11.04.2012 г.
Печать офсетная. Гарнитура «Ариэль»
Формат 60x84/16. Объем 1,0 п.л. Тираж 100 экз. Заказ №____

ГНУ ГОСНИТИ, 109428, г. Москва, 1-й Институтский пр., д.1