

УДК 504.06

Целищев А.Б., Лория М.Г. (Украина, Северодонецк)

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕСТИЦИДНОГО ПРЕПАРАТА ДДТ ТЕРМОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Целью работы является определение основных параметров химической реакции разложения пестицидного препарата ДДТ.

Это необходимо для моделирования процесса термофотокаталитического обеззараживания хлорсодержащих органических отходов. [1]

Задача исследования – разработка энергосберегающей технологии обезвреживания пестицидных препаратов, исключающей образование токсичных продуктов. При анализе известных методов обезвреживания различного рода химических отходов, в 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]

Одной из основных задач химической кинетики являются расчет скорости химической реакции. Скорость сложной реакции может быть рассчитана, если известны составляющие её элементарные стадии, кинетические уравнения, описывающие эти стадии и численные значения констант скорости стадий. Поэтому определение кинетических уравнений и констант скорости элементарных реакций являются важнейшей задачей теории элементарных химических процессов.

В настоящее время основные данные о константах скорости реакций получают из эксперимента. Вместе со значением энергии активации той же реакции это позволяет вычислить константу скорости при любой температуре в пределах некоторого диапазона. [2]

Существенный интерес представляет расчет абсолютных значений констант скорости элементарных реакций исходя из строения реагирующих частиц. Каждому такому расчету предшествует вывод кинетического уравнения элементарных реакций. Решение складывается из двух этапов.

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

Первая часть состоит в получении количественных характеристик отдельного элементарного акта, в ходе которого система должна преодолеть энергетический барьер.

Вторая часть задачи состоит в рассмотрении элементарной реакции как совокупности огромного числа химически однотипных элементарных актов. Главными факторами, определяющими скорость реакции, является скорость образования активных частиц и вероятность их последующего превращения в продукты реакции. [3]

При исследовании процесса разложения пестицидного препарата ДДТ термофотокаталитическим методом была смонтирована экспериментальная установка с реактором непрерывного действия, схематически приведенная на рис. 1, которая позволила провести исследование влияния температуры и времени процесса на степень разложения препарата.

Экспериментальная установка состоит из реактора, объемом 3 литра, оснащенного электрообогревом, источниками ультрафиолетового излучения 4, окнами из кварцевого стекла 5, дозатором 3, бункером исходного пестицидного препарата ДДТ 1 и переработанного шлака 6, в случае необходимости холодильником 7, приемником конденсата 8 и факельной установкой. Технологическая схема приведена на рис. 1.

Пестицидный препарат ДДТ перед переработкой измельчается. Измельченный порошок помещается в загрузочный бункер реактора 1. С помощью дозатора 3 осуществляется протяжка порошка слоем толщиной 3-5 мм по поверхности жидкого теплоносителя, который находится в ванной расплава 2, с температурой 200-250 °С. Одновременно с этим происходит облучение поверхности порошка ультрафиолетовым излучением через кварцевые окна 5 реактора лампой 4. Время контакта порошка с теплоносителем составляет порядка 20 – 30 мин (в зависимости от температуры процесса). За это время пестицидный препарат перемещается от загрузочного бункера 1

исходного препарата к разгрузочному бункеру 6 переработанного препарата, в котором собирается переработанный препарат (шлак) для выгрузки.

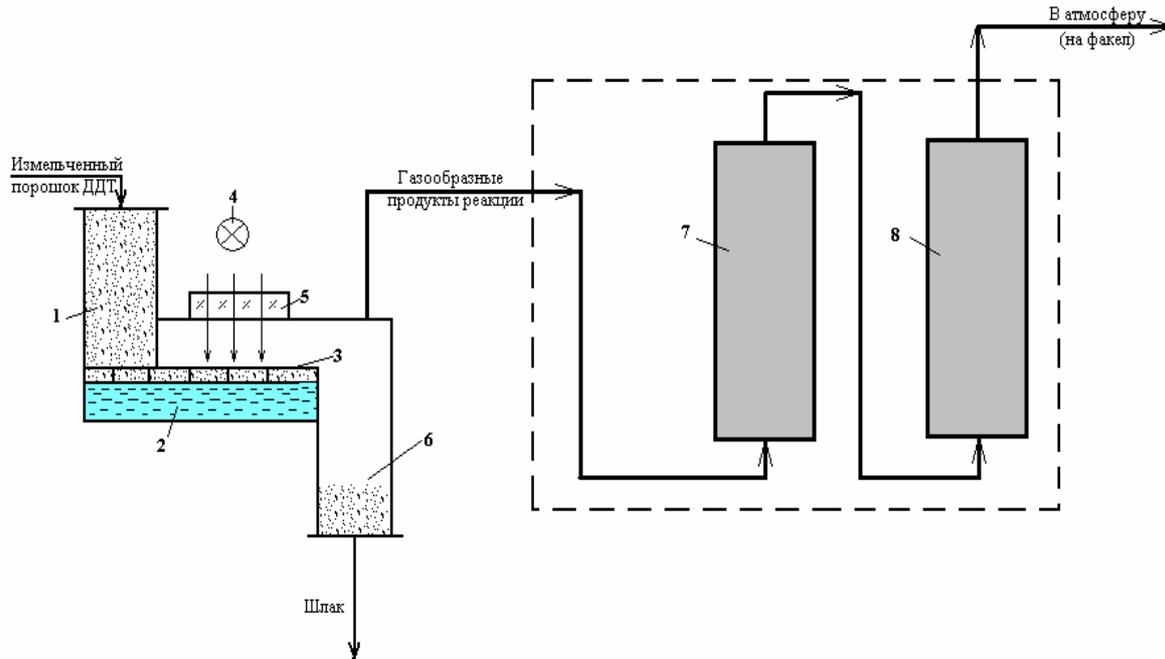


Рисунок 1 – Технологическая схема установки по обезвреживанию пестицидного препарата ДДТ

Газообразные продукты разложения в реакторе подвергаются действию ультрафиолетового излучения и выводятся из реактора через холодильник 7 и приемник конденсата 8 (в случае необходимости), одновременно охлаждаясь до температуры не более 30 °С, в окружающую среду или на факельную установку. Обезвреженный пестицидный препарат механическим скребком с поверхности теплоносителя собирается в бункер переработанного препарата.

На основании экспериментальных данных разложения пестицидного препарата ДДТ при различных температурах ($T_1 = 200$ °С, $T_2 = 250$ °С и $T_3 = 300$ °С) были получены следующие результаты, представленные в виде графиков (рис. 2).

Основными параметрами химической реакции являются порядок реакции, константа скорости реакции и энергия активации.

Для определения порядка реакции, предположим, что протекает реакция первого порядка.

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{Q_1}{Q_2} \quad (1)$$

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 $T_1 = 200$ °С должно выполняться условие:

$$\frac{2.3}{t_1} \lg \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{2.3}{t_2} \lg \frac{Q_1}{Q_3}, \quad (2)$$

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.

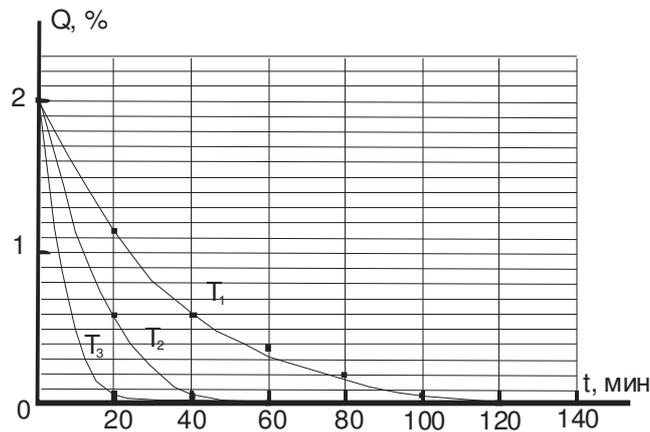


Рисунок 2 – Экспериментальные данные разложения ДДТ

В результате расчетов получаем:

$$\frac{2.3}{20} \lg \frac{20}{8.6} = 0.04215 \neq \frac{2.3}{40} \lg \frac{20}{14} = 0.00669. \quad (3)$$

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

По графику рис. 2 определим период полураспада, то есть время, в течение которого концентрация исходного препарата уменьшится в два раза:

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

По формуле:

$$k = -\frac{\frac{a}{2}}{\tau_{1/2} a \left(a - \frac{a}{2} \right)} = -\frac{1}{\tau_{1/2} a} \quad (4)$$

определим константу скорости реакции при различных температурах.

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

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

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

Сходимость результатов для различных значений времени и температуры позволяет сделать вывод, что реакция имеет второй порядок. Энергию активации определим из формулы:

$$2,31 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5)$$

$$E = \frac{2,3 R \lg \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}. \quad (6)$$

По кривым при T_1 и T_2 энергия активации равняется $E_1=24020$, 22 Дж/моль. По кривым при T_2 и T_3 – $E_2=18515$, 24 Дж/моль. По кривым T_1 и T_3 – $E_3=21530$, 87 Дж/моль. Среднее значение энергии активации процесса разложения ДДТ составляет 21000 Дж/моль. Разброс значений энергии

активации не превышает 15%, что соответствует погрешности определения ДДТ хроматографическим методом.

Анализируя полученное значение энергии активации, можно сделать вывод о том, что реакция протекает только на поверхности расплавленного металлического соединения, а скорость реакции определяется скоростью диффузии вещества к поверхности металлического сплава (теплоносителя).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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