

УДК 542.942+632.95

УНИЧТОЖЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ПЕСТИЦИДОВ МЕТОДОМ АММОНОЛИЗА

Работа выполнена по проекту «Разработка технологии для создания мобильных средств уничтожения устаревших и запрещенных к использованию пестицидов». Авторы предлагают комплекс методов для решения проблемы эффективного уничтожения устаревших пестицидов, включающий сочетание термического, окислительного и восстановительного воздействий. Предложенные технические решения ориентированы на создание мобильных установок переработки пестицидов и рекультивации прилегающих территорий. В качестве типичных примеров представлены результаты лабораторных исследований переработки гранозана, а также термодинамического и кинетического исследований термолиза гексахлорана.

This work is carried out on the project «Development of technology for the creation of mobile means for the destruction of out-of-date and prohibited in usage pesticides». Authors offer a complex of methods for the solution of problem on the effective destruction of out-of-date pesticides. This complex includes the combination of thermal, oxidative and reduction influences. The proposal technical solutions are oriented to the design of mobile installations of process pesticides and to recultivate advanced territories. As typical examples the results of laboratory investigations of granozane processing as well as the result of thermodynamic and kinetic investigation of thermolysis of hexachlorocyclohexane are shown.

В Нижегородском университете им. Н.И.Лобачевского в течение ряда лет ведутся фундаментальные и прикладные работы по синтезу, анализу и очистке элементоорганических соединений (ЭОС) и их переработке в перспективные неорганические материалы. В последние годы в рамках целевой федеральной программы «Уничтожение химического оружия в России» разработана и принята к реализации технология утилизации боевого отравляющего вещества (ОВ) люизита в элементарный мышьяк методом аммонолиза.

Крупная научно-техническая и экологическая проблема освобождения от устаревших и запрещенных к применению пестицидов, которая по своей сути и масштабам сопоставима с проблемой уничтожения химического оружия, может быть успешно решена только с позиции принципиально конверсионного подхода. Пестициды, как и ОВ, следуют не просто уничтожить, а переработать в полезные продукты: удобрения, простые элементы, оксиды, легкие углеводороды и т.д.

Реакция аммонолиза с галогенсодержащими ЭОС обладает бинарным действием, восстанавливая входящие в них элементы до простых веществ и связывая галогены в галогениды аммония. По этой причине аммонолиз является наиболее эффективным и универсальным способом в отношении большинства пестицидов, в основе которых лежат хлорсодержащие элементоорганические соединения.

Учитывая многообразие пестицидных препаратов, этот базовый метод их переработки при необходимости дополняется предварительной стадией термолиза или высокотемпературного окисления (ВТО). На заключительных этапах может быть использован процесс ВТО газообразных продуктов переработки для формирования экологически чистого газового «выхлопа».

В соответствии с элементным составом пестицидов предлагаемый подход позволяет получить следующие группы веществ:

- азотные, фосфорные, сульфатные или комплексные удобрения, включающие в

различных сочетаниях элементы N, P, S и аммонийную группу;

- простые вещества: (As и Hg);
- оксиды Cu или Zn.

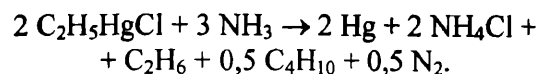
Оптимальные химико-технологические результаты в зависимости от природы пестицидов достигаются как при использовании экспериментальных методов, так и оригинальных компьютерных средств термодинамического и макрокинетического анализа и прогнозирования химических и физико-химических процессов. Унифицированные аппараты термолитиза, аммонолиза и ВТО, дополненные разделительными абсорбционными устройствами, эффективно решают проблему переработки устаревших пестицидов.

Применительно к гранозану термодинамический анализ был использован для исследования процессов термической деструкции этилмеркурхлорида и его взаимодействия с аммиаком. При этом особое внимание было обращено на определение условий, при которых имеет место выделение элементарной ртути и формирование экологически чистых твердых и газовых отходов.

Термодинамическое исследование процесса термораспада этилмеркурхлорида показало, что при температурах выше 600 К (300 °С) это соединение превращается в газообразную ртуть, HCl, C₂H₄, CH₄, C₂H₃Cl, HgCl₂. При остывании продуктов превращения образуется Hg₂Cl₂ (каломель).

По результатам термодинамического исследования процесса разложения C₂H₅HgCl вместе с основой (тальком) доказано, что входящий в его состав MgO существенно влияет на химизм процесса разложения C₂H₅HgCl. Наиболее существенным является связывание хлора с образованием MgCl₂. С одной стороны, это облегчает процесс отгонки ртути из продуктов термообработки гранозана, а с другой – не дает хлорзамещенных углеводородов. Из наиболее существенных результатов термодинамического анализа аммиачного способа переработки гранозана отметим образование NH₄Cl, отсутствие хлорорганических соединений и HgCl₂. Таким образом, аммиак непосредственно участвует в химическом преобразовании C₂H₅HgCl. При этом процесс

аммонолиза гранозана суммарно может быть представлен уравнением



В технологическом плане организация процесса демеркуризации гранозана химико-термическим методом достаточно простая задача. Процесс организован в периодическом варианте. В обогреваемый реактор загружается определенное количество гранозана, через слой которого продувается газ-носитель, одновременно служащий и химическим реагентом. При интенсивном нагреве гранозана происходит испарение и термическое разложение этилмеркурхлорида, а также испарение машинного масла и красителя. Газообразные продукты из реактора поступают в орошаемый водой насадочный скруббер для конденсации металлической ртути и высококипящих углеводородов. Промытые от растворимых в воде и нелетучих соединений газы поступают на адсорбционную очистку активированным углем от микропримесей ртути и ее соединений. Очищенные от ртути газы рассеиваются в атмосфере. По окончании процесса в фазоразделителе происходит разделение ртути, воды и жидких углеводородов. Вода вновь используется в следующем процессе, а свободный от ртути неорганический носитель, который составлял основную массу гранозана, выгружается.

Эксперименты проводились в следующих условиях: температура 500 °С, масса гранозана 160 г, содержание этилмеркурхлорида в нем 1,325 г, скорость газ-носителя (реагента), продуваемого через слой гранозана, 100 мл/мин, объем воды в скруббере 0,5 л. По данным масс-спектрометрического анализа в газообразных продуктах реакции превращения этилмеркурхлорида найдены хлористый водород и хлористый этил, если процесс демеркуризации проводился в инертной атмосфере или в воздухе; в присутствии аммиака указанные газы отсутствуют.

Таким образом, процесс демеркуризации гранозана в атмосфере аммиака более предпочтителен, чем в атмосфере кислорода

воздуха или инертного газа. При увеличении массы перерабатываемого гранозана преимущества аммиачного способа возрастают, так как конечные продукты демеркуризации гранозана химически инертны и менее токсичны, чем продукты демеркуризации другими способами, и поэтому стадии переработки жидких отходов более просты, требования к материалу аппаратуры менее строгие и т.д.

По данным материального баланса, при демеркуризации гранозана аммиачным способом по окончании процесса демеркуризации гранозана образуются металлическая ртуть (товарный продукт) и три вида отходов: тальк, жидкие углеводороды (масло) и вода скруббера, содержащая растворенный хлористый аммоний и ртуть. Термически обработанный тальк по содержанию ртути отвечает ПДК ртути для почвы и поэтому может быть использован, например, в качестве подложки при строительстве дорог. Машинное масло, выделенное из гранозана, может быть восстановлено и возвращено в хозяйственный оборот. В целом эта группа отходов не превышает 2 %.

Проведены кинетические исследования термоллиза гексахлорциклогексана в проточ-

ной насадочной системе, выполненные импульсным вариантом хроматографического метода. Результаты исследований показывают, что основным продуктом переработки в проточной насадочной системе является трихлорбензол. Возможно количественное превращение гексахлорциклогексана в трихлорбензол. Полученные данные позволяют разработать укрупненную лабораторную установку переработки гексахлорциклогексана и ряда других хлорсодержащих пестицидов в трихлорбензол.

Выводы

1. Проведен термодинамический анализ процессов термоллиза и аммонолиза гранозана.
2. Разработана лабораторная установка и предложен метод переработки гранозана.
3. Разработана методика кинетических исследований термоллиза гексахлорциклогексана в проточной насадочной системе.
4. Полученные данные позволяют разработать укрупненную лабораторную установку переработки гексахлорциклогексана, а также ряда других хлорсодержащих пестицидов.