

## ПРИМЕНЕНИЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ\*



Т.А. Роздяловская,  
Институт технической химии  
УрО РАН

Проведено исследование каталитической активности расплавленных эвтектических смесей гидроксидов и карбонатов щелочных металлов с добавкой и без активных компонентов:  $V_2O_5$ ,  $CuO$  и  $NaNO_3$  в реакции глубокого окисления  $\gamma-C_6H_6Cl_6$  (линдана – инсектицида контактного, кишечного и фумигантного действия) в зависимости от температуры, нагрузки на катализатор и мольного отношения  $O_2 : \gamma-C_6H_6Cl_6$  от стехиометрии в замкнутой системе. Показано, что среди изученных каталитических систем наибольшую активность в реакции глубокого окисления линдана проявляют расплавленные катализаторы на основе эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов с добавками активных компонентов  $V_2O_5$  и  $CuO$ .

**Ключевые слова:** глубокое окисление, утилизация отходов, гексахлорциклогексан, расплавленные катализаторы, оксиды переходных металлов.

Утилизация промышленных и бытовых отходов является одним из приоритетных направлений в рамках программ, направленных на сохранение экологически чистой окружающей среды.

Хлорсодержащие органические соединения широко используются в химической промышленности, например, для производства пластмасс, химических волокон, лаков, красок, минеральных удобрений, медикаментов, в качестве растворителей и т.д. Более половины оборота химической

промышленности прямо или косвенно связано с участием галогенов. Естественно, что и количество отходов, образующихся в результате деятельности этой отрасли, огромно и растет с каждым годом. Только предприятиями хлорорганического синтеза ежегодно в мире производится около 1,5 млн тонн отходов [1]. Хлорированные углеводороды являются основным загрязнителем грунтовых вод. Высокая токсичность продуктов галогенорганического синтеза, попадающих в окружающую сре-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-03-96018-р\_урал\_a.

ду, представляет непосредственную опасность для живых систем [2]. Поэтому утилизация таких материалов – чрезвычайно актуальная экологическая задача.

В настоящее время особое внимание уделяется переработке опасных и особо опасных отходов, во избежание заражения не только окружающей флоры и фауны, но и работников, осуществляющих переработку, и жителей близлежащих поселений. К проблемным видам отходов, требующим решения вопросов создания или расширения мощностей по их переработке, относятся обезличенные, просроченные и запрещенные к применению пестициды и гербициды, многие из которых (например питезин, прометрин, ситрин гранозан, ДДТ, альдрин и др.) содержат высокотоксичные галогенуглеводороды и относятся к веществам 1-го класса опасности. Проблема хранения и утилизации пестицидов, гербицидов и агрохимикатов продолжает оставаться одной из наиболее труднорешаемых проблем для субъектов Российской Федерации. Наиболее острой остается проблема утилизации пестицидов и агрохимикатов в Республике Дагестан, Приморском, Ставропольском краях, Курской, Саратовской, Оренбургской областях (по данным издательства «Эковестник»).

Существуют различные методы переработки и обезвреживания хлорорганических отходов (ХО) [3]. Реагентные методы, использующиеся для детоксикации почв, шламов и сточных вод, требуют дополнительных затрат сырья и, как правило, характеризуются быстрым износом оборудования, а также образованием значительных количеств трудноутилизируемых вторичных отходов. Электрохимические и пиролитические методы характеризуются высокими энергетическими затратами, расходом дорогостоящих специальных материалов и низкой избирательностью. В то же время электрохимические процессы не обеспечивают полной деградации опасных отходов, а круг объектов переработки, приемлемых для пиролитического разложения, сравнительно

узок. Процессы биотрансформации достаточно широко используются при детоксикации водоемов, почв, а также промышленных и коммунальных сточных вод с низким содержанием хлорорганических загрязнителей. Основной недостаток этих методов – их низкая производительность, обусловленная высокой устойчивостью хлорорганических соединений.

Среди методов обезвреживания ХО особое положение занимают окислительные процессы [2–4]. Наиболее широко используются в практике окислительных методов обезвреживания ХО процессы сжигания, которые характеризуются универсальностью в отношении перерабатываемого сырья, гибкостью к различным вариантам технологического оформления процессов, возможностью рекуперации тепла сгорания. Например, выделяющийся при глубоком окислении хлорсодержащих отходов хлористый водород может быть использован для получения товарной соляной кислоты или в качестве реагента в процессах оксихлорирования и гидрохлорирования [5].

Несмотря на широкий спектр применения, процессы сжигания имеют ряд существенных недостатков: необходимость использования дополнительного топлива, быстрый износ оборудования из-за совместного действия высокой температуры и агрессивных сред, безвозвратная потеря углеводородной составляющей сырья в процессах огневого обезвреживания, высокие капитальные и эксплуатационные затраты, опасность образования в процессах огневого обезвреживания высокотоксичных соединений, таких как полихлордибензодиоксины (ПХДД), полихлордибензофураны (ПХДФ), хлороксиды азота, фосген и др. [6].

Процессы гетерогенно-каталитического окисления ХО имеют ряд важных преимуществ перед методами огневого обезвреживания [7, 8]. К таким преимуществам относятся: высокая степень деструкции перерабатываемых отходов, меньшие капитальные затраты, меньший расход дополнительного топлива, возможность

подавления образования высокотоксичных продуктов типа ПХДД и ПХДФ в отходящих газах [9], мягкие условия проведения процессов. Сравнительно низкие температуры процессов каталитического окисления ГО дают еще одно преимущество этому методу, заключающееся в отсутствии в продуктах окисления оксидов азота. Однако, несмотря на большое число исследований, направленных на разработку катализаторов гетерогенно-каталитического окисления ХО, проблема создания катализатора, устойчивого к действию хлора и хлороводорода, далека от разрешения [6, 10–11].

Эффективным с экологической точки зрения методом переработки является способ каталитического окисления (сжигания) на высокотемпературных ионных расплавах [12–13]. Реакцию проводят в интервале температур 350–750 °С, основными продуктами являются пары воды и углекислого газа. Авторами [14] разработан и испытан реактор газлифтного типа для уничтожения пестицидов питезина и рамрода. Показано, что при температуре 475 °С на катализаторе NaOH–KOH (эвт.) происходит полное окисление пестицидов. В работе [6] исследована окислительная деструкция хлорбензола, трихлорэтилена, тетрахлорметана и масла, содержащего полихлориды бисфенолов, на расплавленной эвтектической смеси карбонатов лития и натрия. Установлено, что разложение полихлорбифенилов происходит при температуре выше 900 °С на 99,9999 %.

В рамках выполнения работ по проекту изучено превращение  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (линдана) на расплавленных высокоосновных катализаторах. Линдан – инсектицид контактного, кишечного и фумигантного действия, представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета, сохраняющего свои свойства при воздействии света, высоких температур, при контакте с воздушной средой, а также при воздействии углекислого газа и концентрированных кислот. Технический гексахлорциклогексан содержит 5 изомеров: альфа- (53–70 %), бета- (3–14 %), гамма- (11–18 %), дельта- (6–10 %) и

эпсилон-гексахлорциклогексан (3–5 %). Смесь изомеров используется в качестве недорогостоящего инсектицида, однако, поскольку гамма-изомер является единственным изомером, обладающим свойствами сильнодействующего инсектицида, он был в чистом виде выделен из смеси и выпущен на рынок под названием «линдан» (техническая степень чистоты 99 %). Линдан (как и смесь изомеров гексахлорциклогексана) входит в перечень стойких органических загрязнителей ограниченного применения в рамках Протокола по стойким органическим загрязнителям к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния под эгидой Европейской экономической комиссии ООН.

Окисление проводили в интервале температур 400–750 °С на расплавленных катализаторах NaOH–KOH (эвт.) (I), NaOH–KOH (эвт.)+10 мас% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (II), NaOH–KOH (эвт.)+10 мас% CuO (III), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.) (IV), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.)+10 мас% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (V), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.)+10 мас% CuO (VI), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.)+15 мас% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (VII), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.)+15 мас% CuO (VIII) и Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.)+5 мас% NaNO<sub>3</sub> (IX).

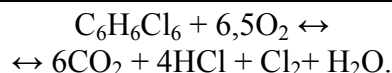
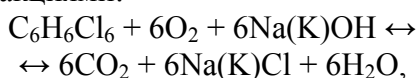
Образцы катализаторов готовили по следующей схеме: обезвоживание, взвешивание и смешивание компонентов, жидкофазный синтез (сплавление). Исходные смеси сплавляли в корундовых стаканах при температурах, на 50 °С превышающих температуры плавления компонентов. Затем корундовый стакан с катализатором помещали в кварцевый реактор, нагревали до 400 °С (состав I), 600 °С (составы II и III) или 750 °С (составы IV–IX) и насыщали при этой температуре кислородом воздуха.

Превращение линдана изучали в замкнутой системе. Линдан с определенной периодичностью дозировали на зеркало расплава (площадь 7,0 см<sup>2</sup>) порциями по 0,1, 0,3 или 0,5 г и герметично закрывали реактор. Состав газообразных продуктов окисления анализировали на хроматографах ЛХМ-8МД (анализ O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO на

эрионите) и «Кристалл-2000М» (CO<sub>2</sub> на полисорбе-1) с детекторами по теплопроводности, соединенными последовательно, что позволяет анализировать весь набор образующихся в результате каталитической окислительной деструкции линдана продуктов из одной пробы. Исходные вещества и органические продукты превращения анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 6890N/5975B (капиллярная колонка HP-5ms, 15 или 30 м). Количество Cl<sup>-</sup> в образцах отвержденного расплава определяли методом капиллярного электрофореза.

**Каталитические системы на основе NaOH–KOH (эвт.)**

Глубокое окисление линдана на катализаторах можно представить следующими реакциями:



Основными продуктами глубокого окисления линдана на катализаторе NaOH–KOH (эвт.) являются вода, углекислый газ, хлороводород и хлор. Отношение N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> при всех температурах превышает таковое для воздуха (3,73) и находится в интервале 5,58–6,84 (20,81), что также свидетельствует о протекании реакции окисления линдана.

Следует отметить низкие значения концентрации CO<sub>2</sub> в газовой фазе в сравнении с рассчитанными (табл. 1, рис. 1). В случае полной конверсии линдана количество CO<sub>2</sub> в продуктах реакции составило бы 11,55 об% (масса навески линдана 0,1 г) или 57,73 об% (0,5 г). По-видимому, диоксид углерода поглощается щелочным расплавом с образованием карбонатов Na и K. Содержание CO<sub>2</sub> в продуктах превращения линдана возрастает с

Таблица 1

**Окисление γ-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> на NaOH–KOH (эвт.)**

№ п/п	T, °C	γ-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> , г	α, %*	Содержание CO <sub>2</sub> , об%	Селективность по CO <sub>2</sub> , %	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
Мольное отношение O <sub>2</sub> : γ-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> – 1,8 (от стехиометрии)						
1	400	0,1	3,7	0,06	13,9	5,58
2	450	0,1	15,7	0,16	9,3	5,86
3	500	0,1	18,6	0,10	4,7	6,19
4	550	0,1	25,8	0,24	8,0	6,25
5	600	0,1	37,4	0,27	6,5	6,84
Мольное отношение O <sub>2</sub> : γ-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> – 0,4 (от стехиометрии)						
6	600	0,5	30,7	2,38	13,4	20,81

\* – степень превращения рассчитана по количеству образовавшегося Cl<sup>-</sup>.

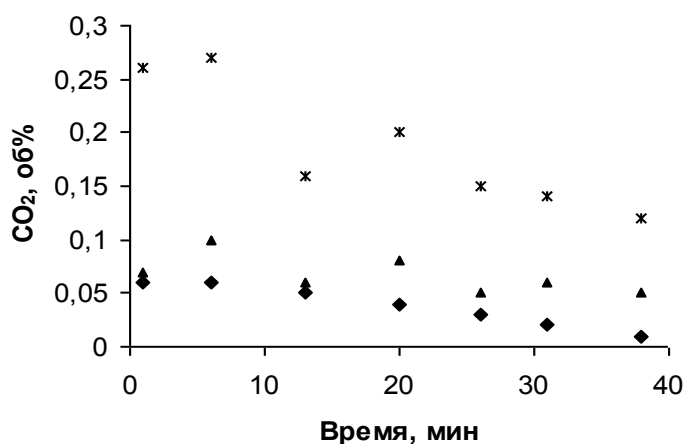


Рис. 1. Содержание CO<sub>2</sub> в газовой фазе продуктов превращения линдана на катализаторе NaOH–KOH в зависимости от времени и температуры:  
◆ – 400, ▲ – 500, \* – 600 °C

увеличением температуры.

Хлороводород и хлор, образующиеся при окислении линдана, также поглощаются расплавом **I** с образованием хлоридов Na, K. При температуре 600 °С и мольном отношении  $O_2 : \gamma-C_6H_6Cl_6$ , равном 0,4, в газовой фазе продуктов окисления линдана присутствует СО в следовых количествах. Снижение мольного отношения  $O_2 : \gamma-C_6H_6Cl_6$  до 0,4 (от стехиометрии) приводит к резкому падению содержания кислорода в системе (см. табл. 1, п. 6). Отношение  $N_2/O_2$  возрастает с 20,81 (начало эксперимента) до 88,91 (в конце).

В газовой фазе продуктов превращения линдана методом хромато-масс-спектрометрии были найдены линдан, 1,3,5- или 1,2,4-трихлорбензол, дихлорбензолы, хлорбензол, ксилолы, стирол, толуол, бензол. Концентрация линдана в газовой фазе не превышает 0,0019 об% (0,09 мас% от массы навески линдана) для условий пунктов 3–5 табл. 1. Содержание трихлорбензола в среднем равно 0,03 об% (табл. 1, п. 3–5). Суммарная концентрация остальных органических компонентов газовой фазы не выше 0,05 об%. Известно, что в присутствии щелочного раствора линдан подвергается дегидрохлорированию с образованием преимущественно 1,3,5-трихлорбензола. Очевидно, что в расплаве гидроксидов натрия и калия, наряду с реакцией глубокого окисления линдана, протекает его дегидрохлорирование.

Исследовано окисление линдана на катализаторе NaOH–KOH (эвт.)+10 мас%  $V_2O_5$ . Результаты экспериментов, приведенные в табл. 2, свидетельствуют, что в отличие от системы **I** хлор и хлороводород, образующиеся при реакции глубокого окисления ХУ, не поглощаются расплавом **II** ввиду присутствия  $V_2O_5$ , кото-

рый катализирует реакции окисления хлорид-ионов с образованием хлора [15]. В образцах отвержденного катализатора **II** (после экспериментов) количество СГ не превысило 0,025 мг (количество пропущенного  $\gamma-C_6H_6Cl_6$  равно 0,3000 г). При температуре 600 °С и мольном отношении  $O_2 : \gamma-C_6H_6Cl_6$ , равном 0,6, в газовой фазе продуктов окисления присутствует СО в следовых количествах.

Методом хромато-масс-спектрометрии в газообразных продуктах превращения при температуре 600 °С определены линдан (0,00005 об%), 1,3,5- или 1,2,4-трихлорбензол (0,0125 об%), дихлорбензолы, хлорбензол, ксилолы, стирол в следовых количествах, толуол, бензол.

На катализаторе состава NaOH–KOH (эвт.)+10 мас% CuO линдан превращается с образованием продуктов глубокого и парциального окисления. Количество хлорид-ионов, определенное в образцах отвержденного расплава после проведения экспериментов, при температуре 400 °С составило 0,0015 г (количество пропущенного линдана 0,5 г), 0,0013 г при 500 °С, и 0,0030 г – при 600 °С. Заниженные результаты определения хлорид-ионов в расплаве могут быть связаны с тем, что выделяющийся при окислении хлороводород взаимодействует с оксидом меди с образованием летучих хлоридов меди. При температуре 500 °С наблюдается максимальная концентрация  $CO_2$  в газовой фазе (табл. 3).

Методом хромато-масс-спектрометрии в газообразных продуктах превращения при температуре 400 и 600 °С и мольном отношении  $O_2 : \gamma-C_6H_6Cl_6$ , равном 1,8, определены линдан (0,00006 и 0,00007 об% соответственно), 1,3,5- или 1,2,4-трихлорбензол (0,029 и 0,0025 об%) и другие продукты неполного окисления в следовых количествах.

Таблица 2

Окисление $\gamma-C_6H_6Cl_6$ на NaOH–KOH (эвт.)+10 мас.% $V_2O_5$				
T, °С	Навеска $\gamma-C_6H_6Cl_6$ , г	$O_2 : \gamma-C_6H_6Cl_6$ от стех.	$N_2/O_2$	$CO_2$ , об%
400	0,1	1,8	4,48	0,05
500	0,1	1,8	5,16	0,20
600	0,1	1,8	6,02	0,15
600	0,3	0,6	15,39	1,17

Таблица 3

**Окисление  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> на NaOH–KOH (эвт.)+10 мас.% CuO**

T, °C	Навеска $\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> , г	O <sub>2</sub> : $\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> от стех.	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , об%
400	0,1	1,8	4,48	0,05
400	0,3	0,6	5,01	0,37
500	0,1	1,8	5,60	0,06
500	0,3	0,6	8,98	0,70
600	0,1	1,8	6,04	0,05
600	0,3	0,6	9,39	1,25

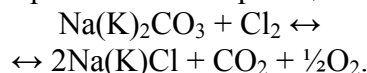
**Каталитические системы на основе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.)**

Каталитические свойства система Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.) проявляет, за счет образования пероксидов, супероксидов, пероксикарбонатов и пероксидикарбонатов Na, K на границе раздела газ-жидкость воздушного пузырька при взаимодействии кислорода с расплавленной солью [16].

Конверсия линдана на катализаторе IV при температуре 750 °C достигает 99%, о чем свидетельствует количество кислорода, затрачиваемого на окисление, и количество выделившегося CO<sub>2</sub> (табл. 4). В продуктах превращения линдана обнаружен CO (0,5 об% при избытке кислорода и 2,5 об% – при недостатке). Количество диоксида углерода в продуктах превращения линдана при мольном стехиометрическом отношении O<sub>2</sub> :  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, равном 1,8, превышает теоретически рассчитанное значение (11,55 об%).

По мнению автора статьи [17], введение в карбонатный расплав углерода приводит к изменению состава газовой и солевой фаз, а именно, способствует образованию CO и CO<sub>2</sub> в результате восстановительных реакций и выделения их в газовую фазу. Повышенная концентрация CO<sub>2</sub> может быть вызвана также разложе-

нием образовавшихся в расплаве карбонатов натрия и калия по реакции:



На рис. 2 показано изменение концентрации CO<sub>2</sub> в зависимости от времени и массы навески линдана. Интерес представляет тот факт, что количество диоксида углерода в газовой фазе при окислении линдана в избытке кислорода постепенно возрастает, а не уменьшается, как в остальных опытах. В случае большей массы навески линдана (0,3 г, см. рис. 2) содержание диоксида углерода практически равно теоретически рассчитанному (34,65 об%).

Количество Cl<sup>-</sup>, определенное в расплаве методом капиллярного электрофореза (0,0065 г), ниже рассчитанного, что связано с условиями проведения эксперимента, – взаимодействие линдана с расплавом ограничивалось зеркалом его поверхности. Поглощение хлороводорода и хлора с образованием соответствующих хлоридов лимитировалось процессом диффузии. Определение хлороводорода и хлора в газовой фазе было затруднено ввиду замкнутости системы.

Введение в состав расплавленной эвтектической смеси карбонатов натрия и калия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в концентрации 10 или 15 мас.% приводит к снижению начальной

Таблица 4

**Окисление  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> на Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.) при температуре 750 °C**

$\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> , г	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Состав газовой фазы, об %				$\alpha^*$ , %
		CO <sub>2</sub>	CO	ТХБ	$\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	
Мольное отношение O <sub>2</sub> : $\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> – 1,8 (от стехиометрии)						
0,1	9,3	19,2	0,5	0,03	0,00005	99,1
Мольное отношение O <sub>2</sub> : $\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> – 0,6 (от стехиометрии)						
0,3	23,4	34,6	2,5	0,08	0,00029	49,2

\* – степень превращения рассчитана по количеству выделившегося CO<sub>2</sub> и изменению концентрации O<sub>2</sub> в системе.

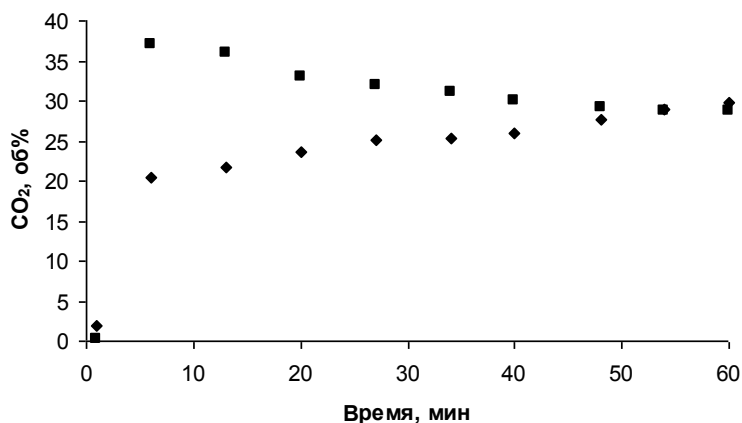


Рис. 2. Содержание CO<sub>2</sub> в газовой фазе продуктов превращения линдана на катализаторе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.) в зависимости от времени и мольного отношения O<sub>2</sub> : γ-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>: ♦ – 1,8, ■ – 0,6

температуры проведения процесса окисления до 600 °С (табл. 5). Установлено, что конверсия линдана возрастает в температурном интервале 600–650 °С с увеличением количества активного компонента катализатора. При температуре 700 °С степень превращения линдана в реакции глубокого окисления практически одинакова для каталитических систем V (99 %) и VI (100 %). При этом селективность по CO<sub>2</sub> достигает величины, равной практически 100 %. При недостатке кислорода (мольное отношение O<sub>2</sub> : γ-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> = 0,6) максимальная степень превращения линдана при прочих равных условиях составила 58,7 % на катализаторе V и 58,1 % – на VI.

В продуктах превращения линдана присутствует СО.

В случае неполного окисления линдана в газообразных продуктах окисления методом хромато-масс-спектрометрии определены линдан, 1,3,5- или 1,2,4-трихлорбензол, дихлорбензолы, хлорбензол, ксилолы, стирол в следовых количествах, толуол, бензол.

Катализатор, содержащий CuO (VIII), обладает примерно такой же активностью, как и катализаторы, имеющие в своем составе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (VI и VII) (табл. 6).

В изученном интервале температур (700–750 °С) степень превращения линдана мало зависит от температуры и кон-

Таблица 5

Глубокое окисление γ-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> на расплавленном катализаторе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.)+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

T, °C	γ-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> , г	Мольное отношение O <sub>2</sub> : γ-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> , об%	CO, об%	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	α*, %
10 мас.% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
600	0,1	1,8	5,6	-	5,7	50,9
600	0,3	0,6	13,7	0,5	13,9	38,3
650	0,1	1,8	7,7	-	6,0	51,8
650	0,3	0,6	15,4	0,2	17,1	46,0
700	0,1	1,8	11,5	-	14,2	99,7
700	0,3	0,6	29,6	0,1	69,8	58,7
15 мас.% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
600	0,1	1,8	7,1	-	6,2	63,3
600	0,3	0,6	9,8	0,7	14,5	29,5
650	0,1	1,8	7,8	-	6,9	66,7
650	0,3	0,6	14,0	0,4	19,1	47,9
700	0,1	1,8	11,6	-	15,2	100,0
700	0,3	0,6	19,4	0,4	67,7	58,1

\* – степень превращения рассчитана по количеству выделившегося CO<sub>2</sub> и изменению концентрации O<sub>2</sub> в системе.

Таблица 6

Глубокое окисление  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> на расплавленном катализаторе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эвт.) + CuO

T, °C	$\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> , г	Мольное отношение O <sub>2</sub> : $\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> , об%	CO, об%	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	$\alpha^*$ , %
10 мас.% CuO						
700	0,1	1,8	10,9	-	11,1	98,5
700	0,3	0,6	16,3	-	55,7	48,8
750	0,1	1,8	24,7	-	18,4	100,0
750	0,3	0,6	33,8	-	-	62,7
15 мас.% CuO						
700	0,1	1,8	10,9	-	11,7	98,5
700	0,3	0,6	32,6	-	61,8	64,2
750	0,1	1,8	11,6	-	19,2	100,0
750	0,3	0,6	34,9	-	68,1	67,3

\* – степень превращения рассчитана по количеству выделившегося CO<sub>2</sub> и изменению концентрации O<sub>2</sub> в системе.

центрации активного компонента каталитической системы при мольном отношении O<sub>2</sub> :  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> > 1. Изменение концентрации CuO в расплаве влияет на степень превращения линдана при прочих равных условиях в случае недостатка по кислороду, когда мольное отношение O<sub>2</sub> :  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> < 1 (см. табл. 6). В газовой фазе продуктов превращения линдана CO не обнаружен, методом хромато-масс-спектрометрии определены линдан, 1,3,5- или 1,2,4-трихлорбензол, дихлорбензол, хлорбензол, бензол, толуол, ксилол, стирол в следовых количествах.

Обзор литературы за последние десятилетия показал нарастающий интерес к расплавленным каталитическим системам, содержащим нитраты или нитриты щелочных металлов, их применению в процессах деструкции опасных отходов, UO<sub>2</sub> и арсенала химического оружия [12–13]. Известно, что нитрат натрия при температурах выше 400 °C разлагается, а температура плавления карбонатной эвтектики существенно выше (710 °C) [14]. Поэтому использовали тройную эвтектическую смесь, состоящую из карбонатов Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1.69:1.14:1 (моль), которая имеет температуру плавления 390 °C [20]. Реакцию глубокого окисления линдана проводили при температуре 400 °C, мольном отношении O<sub>2</sub> :  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> = 1,8. Концентрация NaNO<sub>3</sub> была равна 5 мас%, масса навески линда-

на – 0,1 г. Определено, что степень превращения линдана в указанных условиях равна 44 %, в продуктах окисления присутствуют CO (1,7 об%) и CO<sub>2</sub> (5,0 об%). Можно ожидать, что конверсия линдана будет выше при повышении температуры, однако термическая деструкция нитрата натрия не позволяет провести эксперименты выше температуры 400 °C.

На основании полученных результатов исследования реакции глубокого окисления  $\gamma$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> на расплавах эвтектических смесей гидроксидов или карбонатов щелочных металлов с добавками V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO и NaNO<sub>3</sub> в интервале температур 400–750 °C можно сделать следующие выводы.

Установлено, что среди изученных расплавленных каталитических систем наибольшую активность в реакции глубокого окисления линдана с высокой селективностью по CO<sub>2</sub> проявляют расплавленные катализаторы на основе эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов с добавками 10 мас% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и CuO.

Гидроксиды и карбонаты щелочных металлов, входящие в состав катализаторов, в процессе окисления хлорсодержащих веществ переходят в смесь карбонатов и хлоридов. При наличии в составе катализатора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который катализирует реакции окисления хлорид-ионов с образованием хлора, происходит его регенерация до карбонатов щелочных металлов.



Библиографический список

1. Занавескин Л.Н., Конорев О.А., Аверьянов В.А. Окислительные методы переработки и детоксикации хлорорганических отходов. Курс на ресурсосбережение и экологическую безопасность // Химическая промышленность. – 2002. – № 2. – С. 3–18.
2. Занавескин Л.А., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – № 8. – С. 788–800.
3. Савельев А.Н. Методы утилизации хлорорганических отходов и их экономическая оценка // Химическая промышленность. – 2006. – Т. 83. – № 2. – С. 73–82.
4. Исмаилов З.Р., Керженцев М.А. Катализаторы и процессы каталитического горения // Химическая промышленность. – 1996. – № 3. – С. 53–59.
5. Производство монохлоруксусной кислоты / Л.Н. Занавескин, В.Н. Буланов, Д.Г. Куницын, Я.Л. Ускач, Е.В. Варшавер // Катализ в промышленности. – 2003. – № 3. – С. 26–37.
6. Destruction of chlorinated organic solvents in a two-stage molten salt oxidation reactor system / Yang Hee-Chul, Eun Hee-Chul, Kim Eung-Ho, Cho Yong-June // Chem. Eng. Sci. – 2007. – Vol. 62. – № 18–20. – P. 5137–5143.
7. Keller R.A., Dyer J.A. Abating halogenated VOCs // Chem. Eng. – 1998. – Vol. 105. – № 1. – P. 100–105.
8. Lasar L., Balasarian I., Bandraber F. Conversion of the chlorinated aromatic derivatives on metallic oxides catalysts // Actes du 3 Colloque franco-roumain de chimie appliquee (COFrRoCA - 2004), Bacau, 22–26 Sept., 2004. – Bacau. – 2004. – P. 428–431.
9. Catalytic decomposition of chlorinated organics in air by copper chloride based catalysts / R.M. Lago, M.L.H. Green, S.C. Tsang, M. Odlyha // Appl. Catalysis B: Environmental. – 1996. – № 8. – P. 107–121.
10. Jones J., Ross J.R.H. The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases // Catal. Today. – 1997. – Vol. 35. – P. 97–105.
11. Формы адсорбции бензола и его хлорпроизводных на поверхности оксидного ванадиевого катализатора / И.В. Давиденко, А.А. Давыдов, Ю.И. Пятницкий [и др.] // Журнал физической химии. – 1991. – Т. 65. – № 1. – С. 164–168.
12. Окислительный катализ на высокотемпературных ионных расплавах / Ю.С. Чекрышкин, Т.А. Роздяловская, А.А. Федоров, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 2. – С. 169–186.
13. Чекрышкин Ю.С., Роздяловская Т.А., Федоров А.А. Гетерогенно-каталитическое глубокое окисление галогенсодержащих органических веществ на расплавах электролитов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 124 с.
14. Долганов В.Л., Чекрышкин Ю.С., Федоров А.А. Обезвреживание отходящих газов, образующихся при сжигании токсичных отходов, на расплавленном катализаторе NaOH-KOH // Химия, химическая технология, охрана окружающей среды. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2000. – С. 51–57.
15. Взаимодействия в системе хлорид натрия-пентаоксид ванадия / Т.А. Роздяловская, Ю.С. Чекрышкин, Ж.А. Внутских, В.Н. Некрасов, О.В. Лимановская // Расплавы. – 2004. – № 4. – С. 75–84.
16. Dunks G.B., Stelman D. Electrochemical studies of molten sodium carbonate // Inorg. Chem. – 1983. – Vol. 22. – P. 2168–2173.
17. Барбин Н.М. Термодинамическое моделирование термического поведения расплавов  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  // Хим. физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10. – № 3. – С. 354–360.
18. Griffiths T.R., Volkovich V.A., Carper W.R. The structures of the active intermediates in Catalyst-Enhanced Molten Salt Oxidation and a new method for the complete destruction of chemical warfare arsenicals // Struct. Chem. – 2010. – Vol. 21. – P. 291–297.
19. Increased oxidation of  $\text{UO}_2$  in molten alkali-metal carbonate based mixtures by increasing oxygen solubility and by controlled generation of superoxide ions, and evidence for a new sodium urinate / V.A. Volkovich, T.R. Griffiths, D.J. Fray, M. Fields // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1997. – Vol. 93. – № 21. – P. 3819–3826.
20. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

**APPLYING MOLTEN CATALYSTS FOR THE DISPOSAL OF TOXIC WASTES  
OF AGRICULTURAL ENTERPRISES**

T.A. Rozdyalovskaya

Investigation of catalytic activity of molten eutectic mixtures of alkali metal hydroxides and carbonates with and without addition of active components:  $V_2O_5$ ,  $CuO$ , and  $NaNO_3$  with the reaction of deep oxidation of  $\gamma-C_6H_6Cl_6$  (lindane, an insecticide of contact, enteric, and fumigant action) in relation to temperature, catalyst load, and  $O_2 : \gamma-C_6H_6Cl_6$  molar ratio relative to stoichiometry in a closed system was carried out. It is shown that the highest activity, among the catalytic systems studied, in the reaction of deep oxidation of lindane is exhibited by molten catalysts based on a eutectic mixture of alkali metal carbonates with addition of active components  $V_2O_5$  and  $CuO$ .

*Keywords: deep oxidation, waste destruction, hexachlorocyclohexane, molten catalysts, transition metal oxides.*

**Сведения об авторе**

*Роздяловская Татьяна Александровна*, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: rozdta@mail.ru

*Материал поступил в редакцию 29.04.2014 г.*