

На правах рукописи

РОЗДЯЛОВСКАЯ Татьяна Александровна



**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ И ХЛОРИД-ИОНОВ НА РАСПЛАВЛЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Пермь-2004 г.

Работа выполнена в Институте технической химии Уральского отделения
Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Чекрышкин Юрий Сергеевич

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Федоров Анатолий Андреевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дегтев Михаил Иванович
доктор химических наук, профессор
Андрейков Евгений Иосифович

Ведущая организация: Химический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится "12" марта 2004 г. в 14 часов на заседании диссертационного
совета Д 004.016.01 при Институте технической химии УрО РАН: 614990,
Пермь, ул. Ленина, 13. Факс: (3422)126237. E-mail: cheminst@mpm.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института технической
химии УрО РАН.

Автореферат разослан "4" февраля 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор химических наук, профессор



Федоров А.А.

Актуальность работы. В химической промышленности в качестве полупродуктов и растворителей используются галогенсодержащие органические вещества и образуются высокотоксичные отходы (примерно 1,5 млн. тонн в год). Галогенуглеводороды представляют непосредственную опасность для живых систем, обладая хорошей проникаемостью и способностью накапливаться в организме. Попадая в природную среду, галогенуглеводороды могут подвергаться трансформации в диоксины. Традиционной технологией уничтожения галогенсодержащих отходов являются реакции окисления в открытом пламени при температурах $>1000^{\circ}\text{C}$, требующие больших материальных затрат на топливо и дорогостоящие конструкционные материалы. Кроме того, при сжигании в открытом пламени в результате неполного сгорания возможно образование токсичных продуктов - оксидов азота, диоксинов. Поэтому значительная часть отходов подвергается захоронению. Более безопасным с точки зрения экологии является метод каталитического окисления (сжигания) галогенуглеводородов. Однако, твердофазные катализаторы проявляют высокую чувствительность к выделяющимся галогенам и галогенводородам, что приводит к дезактивации или разрушению катализаторов.

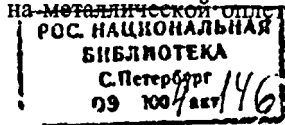
В качестве катализаторов глубокого окисления галогенорганических веществ можно использовать расплавленные катализаторы (РК), которые проявляют высокую эффективность в указанных процессах окисления. В связи с этим является актуальным, с целью оптимизации состава, условий проведения процесса и регенерации катализатора, изучение реакций глубокого окисления галогенуглеводородов в расплавленных системах, содержащих оксиды металлов переменной валентности.

Цель работы - изучение реакций глубокого окисления органических веществ (CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_{14} , фторуглеродной жидкости М-1, фторсодержащих полимеров) на РК. Исследование взаимодействия в системе $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$, как одной из стадий процесса глубокого окисления в системе $(\text{NaCl-KCl}) + \text{V}_2\text{O}_5$.

Научная новизна:

- изучено окисление галогенуглеводородов на РК различного состава;
- установлена закономерность образования продуктов глубокого окисления от состава катализатора;
- изучено окисление хлорид-ионов в расплавленной системе $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$. На основании кинетических закономерностей, методом ДТА и литературных данных установлен состав ванадиевых бронз, образующихся при окислении хлорид-ионов.

Практическая значимость. Полученные в результате изучения реакций глубокого окисления галогенуглеводородов закономерности могут быть использованы для уничтожения отходов, содержащих галогены. Показана возможность глубокого окисления на РК остатков резины на металлокорде, полученном в процессе утилизации изношенных автомобильных покрышек, композиционных полимерных материалов на металлической оплетке, отходов политетрафторэтилена, пестицидов.



Положения, выносимые на защиту:

- 1) результаты изучения реакций глубокого окисления галогенсодержащих органических веществ разнообразного агрегатного состава на расплавленных катализаторах;
- 2) результаты исследования закономерностей окисления хлорид-ионов в системе $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$;
- 3), составы катализаторов (эвтектические смеси карбонатов и хлоридов щелочных металлов с добавками 10-20 мас.% V_2O_5) для глубокого окисления хлоруглеводородов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на VII Международном экологическом симпозиуме "Урал атомный, Урал промышленный" (Екатеринбург, 1999); Международном семинаре "Научно-технический потенциал Западного Урала в области конверсии военно-промышленного комплекса" (Пермь, 2001); VI Российской конференции (с международным участием) "Механизмы каталитических реакций" (Москва, 2002); XVII Менделеевском съезде (Казань, 2003).

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 4 статьях и 5 тезисах докладов, одна статья принята в печать.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 150 стр., состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы (160 наименований), приложения, содержит 24 рисунка, 37 таблиц.

Диссертационная работа выполнена в рамках программ "Изучение реакций окисления спиртов и галогенсодержащих углеводородов с целью разработки способа уничтожения (каталитического сжигания) газообразных, жидких и твердых отходов" рег. № 01.9.60001331; "Изучение закономерностей глубокого окисления галогенсодержащих органических веществ на расплавленных катализаторах" рег. № 01.20.0001909; проекта МНТЦ "Проведение исследований по переработке галогенсодержащих органических веществ в расплавах солей" № 896; гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых и ведущих научных школ № НШ - 2020.2003.3.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость диссертации. Приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором рассмотрены механизмы окисления галогенуглеводородов в газовой фазе и на твердофазных катализаторах, существующие методы утилизации и уничтожения галогенорганических веществ. Показано, что многие из рассматриваемых методов нельзя использовать для уничтожения отходов сложного состава, а также ввиду их небольшого объема и территориальной разбросанности. На РК можно уничтожать разнообразные по составу и агрегатному состоянию

галогенуглеводороды. При этом высокая степень превращения органических веществ достигается при относительно низких температурах, исключающих возможность образования оксидов азота.

Особое внимание уделено взаимодействию хлоридов щелочных металлов с V_2O_5 . Описаны структура и свойства оксидных ванадиевых бронз, образующихся в системе $NaCl-V_2O_5$.

Отмечено отсутствие систематических исследований реакций глубокого окисления галогенсодержащих органических веществ и окисления хлорид-ионов в расплавах, содержащих оксиды металлов переменной валентности.

Во *второй главе* описаны материалы, методики экспериментов и анализов. Каталитическое превращение $CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_{14} , фторуглеродной жидкости М-1, фторсодержащих полимеров исследовали на расплавленных катализаторах состава: $NaOH$ (I), $K_3V_5O_{14}$ (II), $NaOH-KOH$ (эвт.) (III), $NaOH-KOH$ (эвт.) + 10 мас.% V_2O_5 (IV), $NaOH-KOH$ (эвт.) + 10 мас.% CuO (V), $Na_2CO_3-K_2CO_3$ (эвт.) (VI), $Na_2CO_3-K_2CO_3$ (эвт.) + 10 мас.% V_2O_5 (VII), $Na_2CO_3-K_2CO_3$ (эвт.) + 15 мас.% V_2O_5 (VIII), $LiCl-KCl$ (эвт.) (IX), $LiCl-NaCl-KCl$ (эвт.) (X), $LiCl-NaCl-KCl$ (эвт.) + 10 мас.% V_2O_5 (XI), $LiCl-NaCl-KCl$ (эвт.) + 15 мас.% V_2O_5 (XII). Каталитическое превращение органических веществ изучали на установке, включающей сырьевую емкость, насос для подачи сырья, реактор барботажного типа, помещенный в печь, компрессор для подачи воздуха, редуктор, вентиль тонкой регулировки и ротаметр. Катализаторы готовили путем смешения и последующего плавления соответствующих количеств исходных веществ из реактивов классификации «х.ч.». После расплавления смеси барботировали воздух.

Исходные вещества и возможные органические продукты их превращения анализировали хроматографически. Отходящие газы также пропускали через растворы иодида калия и сульфосалицилата железа с целью выяснения распределения галогенов между газовой фазой и расплавом. Содержание ионов фтора и хлора определяли потенциометрическим методом с использованием преобразователя ионометрического «Экотест» и ионселективных электродов «Эком-Ф» и «Эком-Cl». Для этого отходящие из реактора газы пропускали через водный раствор гидроксида калия (0.1 моль/л).

В процессе изучения скорости окисления хлора в системах $NaCl+5$ мас.% V_2O_5 , $NaCl + 10$ мас.% V_2O_5 , $NaCl + 20$ мас.% V_2O_5 и $NaCl + 13,43$ % $NaVO_3$ азот, CO_2 и воздух барботировали через расплав или пропускали над поверхностью реакционной смеси.

В *третьей главе* представлены результаты изучения методами ГЖ-хроматографии, дериватографии, потенциометрического титрования, химического и рентгенофазового анализов реакций глубокого окисления $CHCl_3$, CCl_4 и C_6H_{14} на расплавленных катализаторах (III), (IV), (V), (VI), (VII) в зависимости от температуры, скорости дозирования воздуха и окисляемого субстрата. В табл. 1 в качестве примера приведены результаты изучения реакции окисления $CHCl_3$.

Таблица 1

Зависимость конверсии CHCl_3 от состава катализатора, температуры и отношения $\text{O}_2 : \text{CHCl}_3$

№ п/п	Т, °С	Расход CHCl_3 (ж), мл/ч	O_2/CHCl_3 от стехиометрии	Состав продуктов в газовой* фазе				Конверсия CHCl_3 , %
				CHCl_3 (ж), мкл	N_2/O_2 , об.%	CO_2 , об.%	CO , об.%	
NaOH-KOH (эвт.) (III)								
1	350	16	1.76	0.003	4.25	-	-	99.0
2	400	10	2.79	-	5.00	-	-	100
3	400	30	0.93	сл.	6.00	-	сл.	~100
4	500	12	3.27	-	4.22	-	-	100
5	500	16	2.50	сл.	4.91	-	-	~100
6	500	30	0.93	0.001	6.21	-	0.3	99.8
NaOH-KOH (эвт.) + 10 мас.% V_2O_5 (IV)								
7	400	15	2.62	сл.	3.96	сл.	1.4	~100
8	400	15	1.86	-	4.81	-	5.0	100
9	500	15	2.62	сл.	2.91	0.2	1.0	~100
10	500	15	1.86	0.002	3.41	0.3	0.6	99.9
11	600	15	2.62	-	4.30	6.6	0.2	100
NaOH-KOH (эвт.) + 10 мас.% CuO (V)								
12	400	15	1.86	сл.	2.59	-	-	~100
13	500	15	1.86	сл.	3.63	сл.	сл.	~100
14	600	15	2.62	-	3.43	-	-	100
15	600	15	1.86	-	4.69	0.1	-	100
16	625	15	2.62	сл.	4.21	0.9	0.5	~100
в токе аргона								
17	625	15	-	0.001	-	1.1	1.9	99.5
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (эвт.) (VI)								
18	720	15	2.62	сл.	4.45	4.5	0.5	~100
19	720	15	1.86	сл.	4.53	7.5	0.7	~100
20	800	15	2.62	-	7.12	8.0	0.1	100
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (эвт.) + 10 мас.% V_2O_5 (VII)								
21	600	15	2.62	-	4.09	0.1	-	100
22	650	15	2.62	-	4.25	2.4	0.3	100

*Приведены усредненные значения 2-5 измерений.

В результате глубокого окисления CCl_4 и CHCl_3 на катализаторе (III) образуются CO_2 , Cl_2 или хлороводород. Однако, они отсутствуют в отходящих газах (оп. 1, 2 и 3, 4, табл. 1), так как поглощаются расплавом. При окислении CCl_4 и CHCl_3 на катализаторе (IV) диоксид углерода появляется в отходящих газах почти в начале проведения опыта, после чего его концентрация

увеличивается (табл. 1, оп. 7-11). Хлор в выходящих из реактора газах отсутствует, так как взаимодействует с гидроксидами натрия и калия, а затем при длительном проведении эксперимента появляется. В отработанных катализаторах содержатся ионы хлора. Наличие в образцах катализаторов хлоридов натрия и калия подтверждено рентгенофазовым анализом. В опыте 11 (табл. 1) в продуктах превращения галогенуглеводородов содержание CO_2 превышает теоретически рассчитанную концентрацию, что может свидетельствовать о взаимодействии образовавшихся в расплаве карбонатов с выделяющимся в результате окисления CCl_4 и CHCl_3 хлором.

В токе аргона в системе (V) (оп. 17) превращается не весь хлороформ, а в продуктах его превращения содержится больше CO и CO_2 чем в продуктах превращения хлороформа в присутствии кислорода воздуха. Образование CO и CO_2 возможно за счет кислорода, растворенного в расплаве или химически связанного, вследствие восстановления оксида меди, разложения пероксидов и супероксидов натрия и калия. Наличие CO_2 в продуктах превращения хлороформа в среде аргона можно также объяснить взаимодействием карбонатов натрия и калия с HCl, образующимся при разложении хлороформа в отсутствие кислорода. Хлор в отходящих газах отсутствует. В продуктах превращения CHCl_3 в среде воздуха Cl_2 присутствует, однако, количество его меньше рассчитанного теоретически, так как часть хлора поглощается расплавом.

На катализаторе (VI) ($T_{\text{пл.}} 710^\circ\text{C}$) даже при температуре 720°C полного окисления галогенуглеводородов не наблюдается, а в продуктах реакции содержится CO. В начале эксперимента в отходящих газах концентрация CO_2 практически соответствует теоретически рассчитанной (5,1 об.%), а в дальнейшем, особенно при температуре 800°C (табл. 1, оп. 20), концентрация CO_2 в отходящих из реактора газах выше теоретически вычисленной. Этот факт можно объяснить выделением CO_2 из расплава в результате реакции хлора, образующегося при окислении CCl_4 и CHCl_3 , с карбонатами натрия и калия с образованием хлоридов натрия и калия.

При добавлении в расплав (VI) 10 мас.% V_2O_5 CO_2 присутствует в газах, выходящих из реактора в случае барботажа через расплав воздуха без подачи в расплав галогенуглеводородов. Поэтому в начальный период работы катализатора концентрация CO_2 в продуктах реакции ниже рассчитанной, а затем, особенно при температуре 650°C , приближается к теоретически рассчитанной концентрации (табл. 1, оп. 22). Очевидно, в процессе подготовки катализатора к работе в результате взаимодействия карбонатов натрия и калия с V_2O_5 и кислородом (при барботировании через расплав воздуха) из него удаляется CO_2 . Затем, в процессе пропускания через расплав паров CCl_4 и CHCl_3 и их окисления, образующийся CO_2 поглощается расплавом.

Таким образом, состав изученных расплавленных систем может изменяться в достаточно широких пределах в результате изменения состава и парциального давления газообразных продуктов над расплавом. Особенно четко это проявляется в случае смеси карбонатов Na и K с V_2O_5 , то есть расплавленный катализатор представляет собой динамичную равновесную

систему, что можно использовать при выборе условий для регенерации катализатора.

Закономерности взаимодействия хлоридов щелочных металлов с оксидами металлов переменной валентности, изученные методами дериватографии и химического анализа, описаны в четвертой главе. Исследовано взаимодействие в системах $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$ (5, 10, 20 мас.%), NaCl - NaVO_3 (13,4 мас.%) в инертной атмосфере и в присутствии кислорода воздуха при 820 и 880°C.

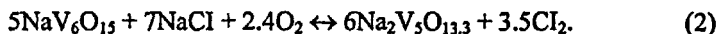
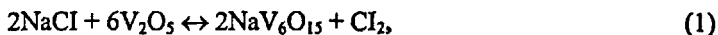
ИК-спектры образцов систем $\text{NaCl + 10 мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$, $\text{NaCl + 13,4 мас.}\% \text{ NaVO}_3$, через которые барботировали воздух, или азот, или CO_2 идентичны в области длин волн 4000-500 см^{-1} .

На дериватограммах образцов, полученных сплавлением $\text{NaCl + 10 мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ в атмосфере воздуха или при непрерывном его пропускании (2,5 л/ч), имеются эндотермические эффекты, соответствующие температурам плавления NaCl (780°C), эвтектики $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ (525°C) и метаванадата натрия (630°C). На дериватограмме образца $\text{NaCl + 10 мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$, расплавленного в атмосфере воздуха, наблюдается эндотермический эффект, свидетельствующий о наличии бронзы $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ (670°C).

Дериватограмма образца расплава NaVO_3 (30 г) после барботирования через него в течение 3 ч CCl_4 (жидкость, 2 мл/ч) и воздуха (2,5 л/ч) содержит пики, отвечающие температурам плавления NaVO_3 (630°C), NaCl (800°C). Эндотермический эффект при температуре 525°C связан с плавлением эвтектики $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$. Бронза $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ образуется в результате взаимодействия метаванадата натрия и хлора, образующегося при окислении CCl_4 - Масса образцов в изученном интервале температур не изменяется.

При барботировании воздуха (2,5 л/ч) через расплав NaCl (60 г) при температуре 820°C выделение хлора в газовую фазу не наблюдается. Окисление хлорид-ионов кислородом возможно и протекает с образованием оксидов, пероксидов и супероксидов, но константы равновесия этих реакций малы. В случае наличия V_2O_5 в расплаве NaCl наблюдается образование хлора, количество которого возрастает при увеличении концентрации V_2O_5 в расплаве (рис.1), повышении температуры и при наличии в газовой фазе воздуха. Результаты определения количества образующегося хлора хорошо воспроизводимы. Абсолютная погрешность определения количества образующегося хлора равна 0,001 г/г расплава.

Первоначальными продуктами взаимодействия в системе $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$ являются оксидные бронзы состава $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ β -типа и $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ κ -типа по реакциям:



Далее бронза $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ переходит в NaVO_3 (реакция 3)

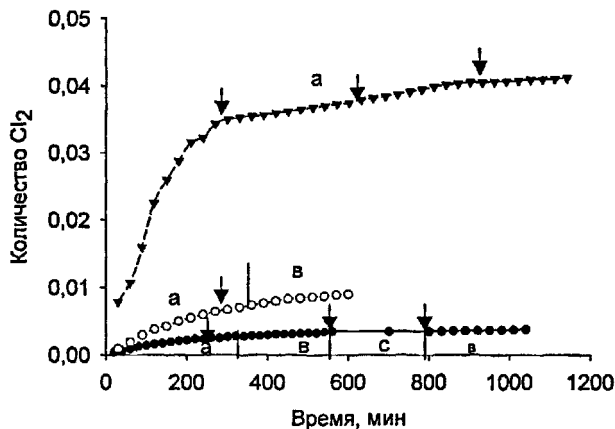
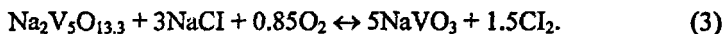


Рис. 1. Суммарное количество выделившегося к данному моменту времени хлора (г Cl₂/г расплава) из NaCl - V₂O₅ в зависимости от концентрации V₂O₅ и природы барботируемого газа при 820°C: -●- 5 мас.% V₂O₅; -○- 10 мас.% V₂O₅; -▼- 20 мас.% V₂O₅; а - воздух 2,5 л/ч; в - воздух 1,3 л/ч + CO₂ 1,3 л/ч; с - CO₂ 2,5 л/ч; ↓ - перерыв в течение ≈ 15 часов

Окисление хлорид-ионов в инертной атмосфере возможно (рис. 2), вследствие окислительно-восстановительной реакции, сопровождающейся частичным восстановлением V⁵⁺ до V⁴⁺ с образованием бронзы NaV₆O₁₅ β-типа (ур. 1).

Количество выделившегося хлора при барботировании N₂ или CO₂ одинаково и намного меньше, чем в случае пропуска через расплав кислорода воздуха. При замене барботируемого через расплав азота или углекислого газа на воздух количество выделяющегося хлора резко возрастает (рис. 2) за счет окисления бронз.

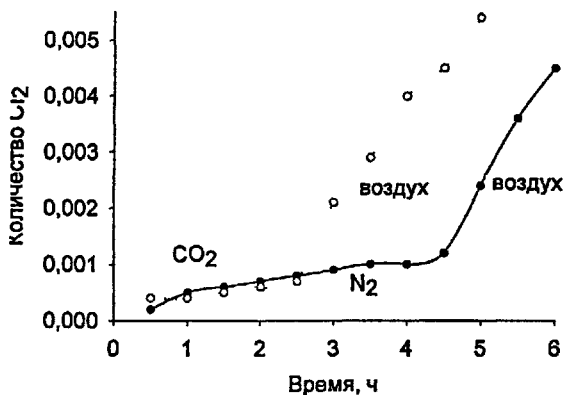


Рис. 2. Суммарное количество выделившегося к данному моменту времени хлора (г/г расплава) из расплава NaCl + 10 мас.% V₂O₅ в зависимости от природы барботируемого газа при 820°C: -○- - CO₂, воздух 2,5 л/ч; -●- - N₂, воздух 2,5 л/ч

Для оценки динамики окисления хлорид-ионов в период подготовки эксперимента (плавление исходных компонентов) и влияния диффузии на процесс образования хлора, изучено окисление хлорид-ионов в случае пропускания воздуха, а затем азота и воздуха над поверхностью смеси исходных веществ (рис. 3).

При пропускании воздуха или азота над поверхностью смеси NaCl + 10 мас.% V₂O₅ хлор начинает выделяться при температуре ~500°C. В случае пропускания воздуха количество выделяющегося хлора выше, чем в токе азота. В атмосфере азота к моменту образования расплава хлор уже не выделяется (рис. 3). По видимому, практически весь пентаоксид ванадия прореагировал с хлоридом натрия по ур. 1. В случае пропускания воздуха хлор продолжает выделяться за счет процессов окисления бронз, образующихся в системе (ур. 2, 3).

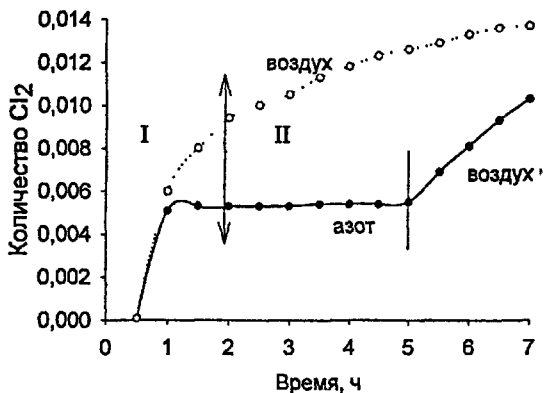


Рис. 3. Суммарное количество выделившегося к данному моменту времени хлора (г/г расплава) при пропускании над поверхностью реакционной смеси $\text{NaCl} + 10 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ азота и воздуха (-●-) или воздуха (-○-) со скоростью 2,5 л/ч при нагревании от 20 до 820°C (участок I) и температуре 820°C (участок II)

Таким образом, на основании экспериментальных данных изучения влияния азота и воздуха на окисление хлорид-ионов при пропускании их над поверхностью реакционной системы, барботировании через расплав, а также литературных данных, сделан вывод, что в процессе подготовки эксперимента (плавление исходных компонентов) большая часть V_2O_5 реагирует с NaCl , при этом возможно образование ряда соединений ванадия: бронз $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ и $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ или NaVO_3 (ур. 1, 2 и 3 соответственно), скорости взаимодействия которых с хлоридом натрия будут различаться. Изучена динамика образования хлора в расплаве- NaCl -13,4 мас.% NaVO_3 , так как такая концентрация метаванадата натрия образуется в системе $\text{NaCl} + 10 \text{ мас.}\% \text{V}_2\text{O}_5$ в присутствии воздуха в случае полного превращения V_2O_5 . Реакция протекает по уравнению (4) с образованием диванадата



Количество выделяющегося в данном случае хлора намного меньше, а константа скорости взаимодействия NaVO_3 с NaCl по уравнению (4) ($k_1 = 0,59 \cdot 10^{-6}, \text{с}^{-1}$) приблизительно на 2 порядка ниже константы образования хлора в системе хлорид натрия-пентаоксид ванадия ($k_1 = 0,79 \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$). В инертной атмосфере (барботирование CO_2) хлор не выделяется.

В результате определения скорости выделения хлора из системы NaCl - V_2O_5 рассчитаны константы скорости реакции окисления СГ.

Таблица 2

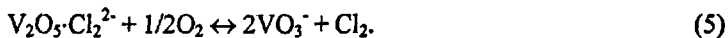
Кинетика окисления хлорид-ионов по реакциям 2 и 3 для системы $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$ (10 мас.%) при барботаже воздуха (2,5 л/ч) и температуре 820°C

Время, с	Cl_2 , г	$\text{NaV}_6\text{O}_{15}$, моль/л*, (ур. 2)	$k_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$, моль/л*, (ур. 3)	$k_1 \cdot 10^4$, с ⁻¹
0	0	0,220	-	0,264	-
1800	0,0693	0,192	0,76	0,251	0,28
3600	0,1332	0,166	0,78	0,239	0,28
5400	0,1947	0,142	0,81	0,227	0,27
7200	0,2297	0,128	0,75	0,221	0,25
9000	0,2836	0,106	0,81	0,211	0,25
10800	0,3220	0,090	0,83	0,203	0,24
12600	0,3509	0,079	0,81	0,198	0,23
14400	0,3732	0,070	0,80	0,194	0,21
16200	0,3911	0,063	0,78	0,191	0,20
18000	0,4129	0,054	0,78	0,186	0,19
			$k_1 = 0,79$ $\pm 0,02$		$k_1 = 0,24$ $\pm 0,04$

*- значение концентрации, рассчитанное по количеству выделившегося хлора.

При этом исходили из предположений, что в процессе окисления хлорид-ионов принимают участие или $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ или $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ или V_2O_5 , растворенный в расплаве. В табл. 2 приведены значения констант скорости окисления СГ в системе, содержащей 10 мас.% V_2O_5 , рассчитанные по уравнению первого порядка (хлорид натрия взят в избытке и изменением его концентрации в ходе химического превращения можно пренебречь), полагая, что окисление хлорид-ионов протекает за счет взаимодействия NaCl с $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ и O_2 (ур. 2) или с $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ и O_2 (ур. 3). Как видно из табл. 2, значение константы скорости по реакции 3 монотонно убывает от $0,28 \cdot 10^4$ с⁻¹ до $0,19 \cdot 10^4$ с⁻¹, в отличие от значений константы, рассчитанных из предположения, что окисление ведет бронза $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$, которые в изученном интервале времени практически не изменяются.

Результаты изучения кинетики окисления СГ, исходя из предположения, что процесс окисления идет с участием V_2O_5 (10 мас.%) и кислорода, приведены на рис. 4 в виде полулогарифмической зависимости $\ln(1-x/a_0) - t$, где $N(\text{Cl}_2)_t = x$, а $N(\text{V}_2\text{O}_5)_0 = a_0$. Полагали, что на первом этапе V_2O_5 растворяется в расплаве с образованием $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cl}_2^{2-}$. При пропускании воздуха в расплаве образуется метаванадат натрия по реакции



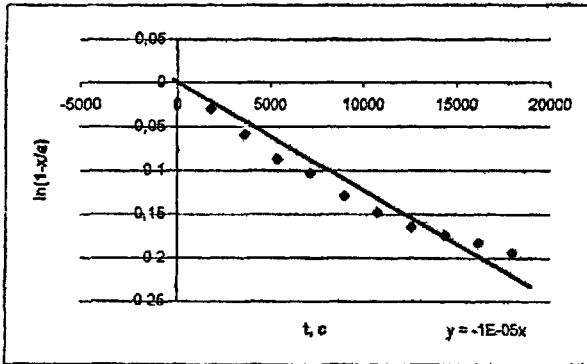


Рис. 4. Зависимость $\ln(1-x/a_0) - t$ окисления Cl по реакции (5) для системы NaCl-V₂O₅ (10 мас.%) при барботаже воздуха и 820°C. $k = 0,10 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$

Линейность на графиках $\ln(1-x/a_0) - t$ по реакции (5) соблюдается не строго, что говорит о не соответствии предположения реальным протекающим в системе процессам.

Сопоставление результатов кинетических закономерностей, полученных исходя из предположений о том, что окисление хлорид-ионов ведут либо NaV₆O₁₅, либо Na₂V₃O_{13,3}, либо V₂O₅ позволило сделать следующие выводы.

В системах NaCl-V₂O₅ (5, 10 мас.%) наблюдается удовлетворительное постоянство значений констант скорости реакции, рассчитанных по "псевдопервому" порядку (хлорид натрия взят в избытке) (см. табл. 3), исходя из предположения, что в процессе подготовки эксперимента весь пентаоксид ванадия переходит в бронзу NaV^O по реакции (1), которая далее реагирует с хлоридом натрия и кислородом (ур. 2).

Таблица 3

Константы скорости окисления хлорид-ионов по реакции 2 для системы

NaCl-V₂O₅. Объемный расход воздуха 2,5 л/ч

Режим пропускания воздуха	T, °C	$k_1 \cdot 10^4, \text{ c}^{-1}$
NaCl + 5 мас.% V ₂ O ₅		
Барботаж	820	0,59 ± 0,03
NaCl + 10 мас.% V ₂ O ₅		
Барботаж	820	0,79 ± 0,02
	880	1,31 ± 0,13
Над поверхностью реакционной смеси	820	0,69 ± 0,03

Значение константы скорости реакции окисления хлорид-ионов при пропускании воздуха над поверхностью расплава несколько ниже, чем в барботажном режиме (см. табл. 3).

Постоянство значений констант скорости окисления СГ при пропускании воздуха через системы $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$, полученных исходя из предположений о переходе V_2O_5 в окисные ванадиевые бронзы, а затем в более стабильный NaVO_3 , дает основание предположить их одновременное существование и быстрое взаимное превращение. В пользу данного предположения свидетельствуют дериватографические исследования системы $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$ (10 мас.%), а также образца отвержденного расплава NaVO_3 после барботирования через него паров CCl_4 . На дериватограммах образцов наблюдается эндотермический эффект при температуре 525°C , свидетельствующий об образовании эвтектики $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$.

Определено значение кажущейся энергии активации реакции окисления СГ в системе $\text{NaCl} + \text{NaV}_6\text{O}_{15} + \text{O}_2$. Относительно высокое ее значение (109 кДж/моль) свидетельствует о незначительном влиянии диффузии на процесс выделения хлора.

Реакционная способность соединений ванадия в реакции окисления СГ снижается в ряду $\text{V}_2\text{O}_5 > \text{NaV}_6\text{O}_{15} > \text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3} > \text{NaVO}_3$. Скорость перехода одной формы в другую в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и хлора выше, чем скорость реакции окисления хлорид-иона. Поэтому в случае использования системы $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$ в качестве катализаторов глубокого окисления хлорсодержащих органических веществ можно регулировать его каталитическую активность путем изменения условий проведения процесса и состава отходов.

Пятая глава содержит результаты исследования процесса окисления фторорганических веществ (фторуглеродной жидкости М-1 и политетрафторэтилена), а также резины и полимеров, содержащихся на металлокорде, на расплавленных катализаторах. Превращение фторуглеродной жидкости М-1 изучено на расплавах (III), (VI), (VIII), (X), (XI), (XII).

На катализаторе (VI) (табл. 4, оп. 1-2) концентрация CO_2 в выходящих из реактора газах несколько выше рассчитанного значения, а содержание фторид-ионов значительно ниже. Очевидно, фтор или фтороводород, выделяющиеся в процессе окисления жидкости М-1, взаимодействуют с карбонатами натрия и калия, образуя фториды щелочных металлов, а в газовую фазу выделяется CO_2 . Наличие карбонатов и фторидов натрия и калия в системе (VI) после пропускания через нее фторированной жидкости доказано рентгенофазовым анализом. Добавление к эвтектическому составу карбонатов натрия и калия 15 мас.% V_2O_5 (состав VIII) приводит к выделению из карбонатов CO_2 , о чем свидетельствует наличие диоксида углерода в газах, выходящих из реактора при продувке через расплав воздуха без фторированной жидкости (оп. 3, 5, 7, 9, 10, 12, табл. 4). По-видимому, V_2O_5 способствует разложению карбонатов, так как при пропускании воздуха через расплав (VI) диоксид углерода в отходящих газах не обнаружен.

Таблица 4

Преобразование фторуглеродной жидкости М-1 на расплавленных катализаторах

№ пп	Т, °С	O ₂ /М-1 от стехиометрии	Состав продуктов газовой фазы, об.% ¹					
			N ₂	O ₂	N ₂ /O ₂	CO ₂	CO	F, Cl ³
Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (эвт.) (VI)								
1	650	3.68	72.00	13.80	5.2	5.7	отс.	0.06, -
2	700	3.68	72.50	15.00	4.8	4.8	отс.	0.16, -
После проведения экспериментов в катализаторе было найдено: проба из объема F - 1.57 мас.%, проба со дна реактора F - 0.98 мас.%. (Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃) эвт. + 15 мас.% V ₂ O ₅ (VIII)								
3	650	воздух	78.00	20.90	3.7	0.4	отс.	отс. ⁴ , -
4	650	3.05	77.10	18.10	4.3	1.0	сл.	1.02, -
5	700	воздух	76.30	20.20	3.8	1.1	отс.	отс. ⁴ , -
6	700	3.05	78.20	15.20	5.1	2.0	сл.	0.9, -
7	700	воздух	78.00	20.00	3.9	0.9	отс.	отс. ⁴ , -
8	700	3.68	77.80	17.20	4.5	1.4	сл.	0.5, -
9	700	воздух	77.70	20.00	3.9	0.9	отс.	отс. ⁴ , -
10	650 ²	воздух	76.80	20.80	3.7	сл.	отс.	отс. ⁴ , -
11	650 ²	3.68	77.70	18.10	4.3	1.0	сл.	0.5, -
12	650 ²	воздух	78.00	20.70	3.8	0.5	отс.	отс. ⁴ , -
LiCl-NaCl-KCl (эвт.) (X)								
13	450	воздух	-	-	-	-	-	-, отс. ⁴
14	450	1.53	76.38	20.23	3.8	сл.	отс.	отс. ⁴
15	600	1.53	78.53	16.48	5.0	3	отс.	отс. ⁴
(LiCl - NaCl - KCl) эвт. + 10 мас.% V ₂ O ₅ (XI)								
16	600	воздух	-	-	-	-	-	-, прис. ⁴
17	600	1.53	77.96	16.82	4.6	1.6	сл.	прис. ⁴
18	600	3.05	77.80	17.10	4.6	1.3	сл.	0.1, 0.4
(LiCl-NaCl-KCl) эвт. + 15 мас.% V ₂ O ₅ (XII)								
19	600	воздух	80.00	20.00	4.0	отс.	отс.	-, прис. ⁴
20	600	3.68	79.90	17.00	4.7	1.3	сл.	0.4, 1.2
21	600	воздух	80.20	18.80	4.3	0.5	отс.	прис. ⁴
После проведения экспериментов в катализаторе были найдены концентрации Cl ⁻ - 18.77 мас.%, F ⁻ - 0.18 мас.%, теоретически рассчитанная концентрация Cl ⁻ - 54.4 мас.%								

"-" - данные отсутствуют,

1 - приведены усредненные значения двух-трех измерений,

2 - опыты приведены в последовательности их выполнения,

3 - найдено после поглощения газовой фазы раствором КОН,

4 - появление окраски раствора KJ + крахмал.

На расплаве (X) в газообразных продуктах превращения жидкости М-1 при 450°C отсутствуют галогены и CO_2 , а отношение N_2/O_2 , равное 3,8, свидетельствует о том, что окисление фторированной жидкости практически не происходит. При температуре 600°C в отходящих газах содержится диоксид углерода, а отношение N_2/O_2 равно 5,0 (оп. 15, табл.4). Вязкость расплава повышается, очевидно, вследствие образования фторидов натрия и калия, о чем свидетельствуют также данные термогравиметрии и рентенофазового анализа. Добавление в расплав (X) 10 мас.% V_2O_5 (катализатор XI) увеличивает срок работы катализатора. При барботировании через расплав воздуха без фторированной жидкости, в выходящих из реактора газах присутствует Cl_2 . Окисление жидкости М-1 сопровождается выделением в газовую фазу галогенов и галогенводородов, причем концентрация их повышается при увеличении содержания V_2O_5 в расплаве (ср. оп. 16, 18 и 20, табл.4).

На дериватограмме образца катализатора (XI) после окисления на нем жидкости М-1 имеются эндотермические эффекты в интервале $520\text{--}980^{\circ}\text{C}$, свидетельствующие о наличии небольших количеств хлоридов, фторидов, карбонатов, ванадиевых бронз и ванадатов щелочных металлов. Увеличение концентрации V_2O_5 в составе катализатора до 15 мас.% способствует окислению хлорид-ионов и выделению хлора в газовую фазу, что сопровождается увеличением концентрации CO_3^{2-} в катализаторе до 15,5 мас.%. Таким образом, при окислении жидкости М-1 более устойчив к действию фторид-ионов и фтора хлоридный расплав (XII), содержащий 15 мас.% V_2O_5 .

Методами дифференциально-термического, химического и РФ-анализа установлено, что в процессе окисления галогенуглеводородов на расплавленных катализаторах состава (NaOH-KOH) (эвт.), $(\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3)$ (эвт.) или (LiCl-NaCl-KCl) (эвт.), содержащих V_2O_5 , образуется равновесная смесь, содержащая гидроксиды, карбонаты, галогениды, оксидные ванадиевые бронзы и ванадаты щелочных металлов, соотношение которых в смеси зависит от парциального давления галогена, CO_2 , паров воды и кислорода. Это обстоятельство позволяет создать устойчивый к действию галогенов катализатор глубокого окисления галогенсодержащих органических веществ. Перфторуглеводороды следует подвергать уничтожению совместно с хлоруглеводородами или, еще лучше, с углеводородами, не содержащими в своём составе галогены. В результате такого сочетания в реакционной зоне создаётся повышенное парциальное давление хлора и CO_2 , что снижает вероятность образования в расплаве фторидов щелочных металлов.

Изучен процесс окисления политетрафторэтилена на расплавленных системах начального состава (I), (II), (IX). На рентгенограммах образцов отвержденного расплава $\text{K}_3\text{V}_3\text{O}_{14}$ наблюдаются линии, соответствующие соединениям типа бронз, т.е. нестехиометрических по кислороду. Установлено, что в отходящих газах содержатся HF или F_2 , наличие последнего в газовой фазе подтверждается изменением цвета растворов йодида калия и сульфосалицилового комплекса железа.

Исследованные полимеры хорошо подвергаются деструктивному окислению на расплавленных катализаторах различного состава. Необходимо

отметить, что главную роль в этом процессе играют соединения, которые образуют в атмосфере, содержащей кислород, соединения типа пероксидов и супероксидов. Поэтому хлор может частично вытесняться из хлоридного расплава кислородом воздуха.

Таким образом, реакции окислительной деструкции галогенуглеводородов на РК инициируются кислородом, активированным непосредственно V_2O_5 или бронзами, образующимися в результате взаимодействия V_2O_5 с исходными компонентами катализаторов (хлориды, карбонаты щелочных металлов).

Показана возможность окисления резины и полимеров, содержащихся на металлическом корде, а также пестицидов, на катализаторах, представляющих собой расплавы гидроксидов натрия и калия с добавками оксидов металлов переменной валентности при температуре 350-600°C.

В качестве катализатора использовали расплав NaOH-KOH с добавками 5-10 мас. % CuO и V_2O_5 . Объектами исследования были образцы армированных шлангов, в состав полимера которых входят смесь каучуков, полиэтилен высокого давления, пластификаторы (дибутилфталат, парафин, канифоль и т.д.), а также корд, извлеченный из отработанных автомобильных шин методом прессования, на котором содержалось различное количество резины.

Исследованные образцы в указанном интервале температур подвергаются полному разрушению. Образующийся при окислении полимеров диоксид углерода частично поглощается расплавом, так же как диоксид и триоксид серы, выделяющиеся при окислении резины. При этом образуется смесь солей. При температуре процесса в присутствии кислорода воздуха и паров воды карбонаты щелочных металлов частично разлагаются с выделением диоксида углерода, поэтому отработанный катализатор представляет собой смесь карбонатов, сульфитов и сульфатов Na и K, а также солей металлов переменной валентности.

Оксиды металлов переменной валентности, содержащиеся в расплаве, являются катализаторами окисления органических веществ и способствуют дожиганию кокса в расплаве, катализируют окисление серы в SO_2 и SO_3 и разложение карбонатов. Оксиды и соли металлов переменной валентности повышают растворимость в расплаве кислорода, что интенсифицирует процесс каталитического окисления полимеров и предохраняет расплав от восстановления в случае передозировки корда с остатками полимерных материалов.

Расплавленные гидроксиды натрия и калия или их смеси можно использовать для каталитического окисления твердых композиционных материалов, полимерных материалов (при очистке металлического корда и арматуры в процессе переработки отработанных автомобильных шин, резинотехнических и электротехнических изделий). Каталитическая активность гидроксидов щелочных металлов в реакции окисления полимеров возрастает в случае добавки оксидов металлов переменной валентности.

Выводы

1. В результате изучения реакций глубокого окисления CCl_4 , CHCl_3 , C_6H_{14} на расплавах гидроксидов, или карбонатов, или хлоридов щелочных металлов, содержащих V_2O_5 , установлено, что в зависимости от природы и парциального давления компонентов газовой фазы в расплаве образуется смесь, содержащая гидроксиды, карбонаты, хлориды, ванадаты и ванадиевые бронзы натрия и калия. Катализатор представляет собой динамичную равновесную систему, что можно использовать при выборе условий для регенерации катализатора.
2. Фторированная жидкость М-1, политетрафторэтилен на расплавленных катализаторах подвергаются или термическому разложению с последующим окислением продуктов пиролиза кислородом воздуха (расплавы $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$), или каталитическому окислению в случае наличия в расплавах V_2O_5 , который также катализирует реакции разложения карбонатов, окисления $\text{C}_1\text{Г}$ с образованием Cl_2 . Более устойчив к действию фтора и фторид-ионов расплав хлоридов щелочных металлов, содержащий 15 мас.% V_2O_5 . Перфтору глеводороды следует подвергать глубокому окислению совместно с хлоруглеводородами или с углеводородами, не содержащими в своём составе галогены. В результате такого сочетания в реакторе создаётся повышенное парциальное давление хлора и CO_2 , что снижает вероятность образования в расплаве фторидов щелочных металлов.
3. Определены константы скорости окисления хлорид-ионов в системах $\text{NaCl} - \text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{NaCl} - \text{NaVO}_3$. На основании данных ДТА, анализа кинетических закономерностей и литературных данных показано, что окисление хлорид-ионов осуществляется или пентаоксидом ванадия, или ванадиевыми бронзами, или метаванадатом натрия. Это позволяет предположить их одновременное существование и быстрое взаимное превращение в зависимости от температуры и состава газовой фазы над расплавом.
4. Реакционная способность в реакции окисления $\text{C}_1\text{Г}$ снижается в ряду $\text{V}_2\text{O}_5 > \text{NaV}_6\text{O}_{15} > \text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13.3} > \text{NaVO}_3$. Значение кажущейся энергии активации реакции окисления $\text{C}_1\text{Г}$ ($\text{NaCl} + \text{NaV}_6\text{O}_{15} + \text{O}_2$) равно 109 кДж/моль.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Клячкин Ю.С., Чекрышкин Ю.С., Внутских Ж.А., Роздяловская Т.А., Аснин Л.Д., Федоров А.А. Способы уничтожения галогенсодержащих органических отходов // В кн.: Урал: Наука, экология. Екатеринбург: УрО РАН, 1999, с. 324-334.
2. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Роздяловская Т.А., Тетенова О.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С. Каталитическое глубокое окисление галогенуглеводородов на расплавленных катализаторах // Доклады международного семинара "Научно-технический потенциал Западного

- Урала в области конверсии военно-промышленного комплекса¹¹. Пермь, 17-23 июня 2001. Пермь, Пермск. научн. центр УрО РАН, 2001, с.212-216.
3. Роздяловская Т.А., Тетенова О.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С. Каталитическое окисление резины и полимеров, содержащихся на металлическом корде и арматурной проволоки // Там же, с.338-342.
 4. Chекрыshkin Yu.S., Rozdyalovskaya T.A., Ismagilov Z.FL, Kerzhentsev M.A., Tetenova O.A., Fedorov A.A. Deep oxidation of fluorinated hydrocarbons in molten catalysts // Eurasian Chem. Tech. Journal, 2003, V.5, p. 201-207.
 5. Роздяловская Т.А., Чекрышкин Ю.С, Внутских Ж.А., Некрасов В.Н., Лимановская О.В. Взаимодействия в системе хлорид натрия-пентаоксид ванадия. // Расплавы, 2004 (в печати, рег. № 1014 от 06.05.03).
 6. Клячкин Ю.С, Чекрышкин Ю.С, Внутских Ж.А., Роздяловская Т.А., Аснин Л.Д., Федоров А.А. Способы уничтожения галогенсодержащих органических отходов // Тез. докл. VII Межд. эколог. симпозиума "Урал атомный, Урал промышленный". Екатеринбург, 1999, с. 65-66.
 7. Роздяловская Т.А., Тетенова О.А., Федоров А.А., Чекрышкин * Ю.С. Каталитическое окисление резины и полимеров, содержащихся на металлическом корде и арматурной проволоке // Тез. докл. межд. семинара "Научно-технический потенциал Западного Урала в области конверсии военно-промышленного комплекса". Пермь, 17-23 июня 2001г. Пермь: Пермск. научн. центр УрО РАН, 2001, с.81.
 8. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Роздяловская Т.А., Тетенова О.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С Каталитическое глубокое окисление - галогенуглеводородов на расплавленных катализаторах // Там же, с.60.
 9. Исмагилов З.Р., Чекрышкин Ю.С, Роздяловская Т.А., Тетенова О.А., Федоров А.А., Керженцев М.А. Механизм глубокого окисления галогенсодержащих органических веществ на расплавах гидроксидов, карбонатов и хлоридов щелочных металлов // Тез. докл. VI Российской конференции "Механизмы каталитических реакций" (с международным участием). Москва, 1-5 октября, 2002 г. Новосибирск, 2002, т.2, с. 158-159.
 - Ю.Роздяловская Т.А., Некрасов В.Н., Чекрышкин Ю.С, Внутских Ж.А.. Окисление хлорид-ионов в расплаве $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$ // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по-общей и прикладной химии. Казань, 21-26 сентября, 2003 г. Казань, 2003, т.2, с. 385.

3

№ - 3650

146