

РОЗДІЛ III

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РОЗКЛАДУ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ (ПП)

3.1 Дослідження впливу різних факторів на ступінь розкладу ПП

Термічний розклад ПП є гетерогенним процесом. Швидкість перебігу його залежить від багатьох факторів. Серед них слід відзначити температуру, тривалість реакції, співвідношення компонентів тощо. Вона також в значній мірі визначається поверхнею відновлювальної шихти. При цьому необхідне забезпечення максимального контакту реагуючих фаз. Це означає, що, в першу чергу, необхідно визначити умови протікання процесу в твердій фазі, бо сплавлення компонентів шихти призведе до зменшення поверхні контакту, а, відповідно, і швидкості процесу в цілому.

Вплив гранулометричного складу ПП. Значний вплив на ефективність процесу проявляє ступінь подрібнення ПП. Так, у процесі експериментальних досліджень було виявлено, що при температурі 950°C за 60 хв. ступінь розкладу для ПП з діаметром не більше 0,25 мм становить 97,39%, а для ПП із діаметром 0,5 мм – лише 31,84%. При температурі 1000°C за 60 хв. ступінь розкладу зростає на незначну величину. Результати досліджень по впливу гранулометричного складу представлено в табл.3.1. Збільшення розміру гранул призводить до зменшення реакційної площі поверхні шихти ПП, а, відповідно, до зниження масообміну, що, в свою чергу, призводить до зниження ступеня перетворення шихти ПП в цілому (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Залежність ступеня перетворення шихти ПП від її гранулометричного складу ($\tau=60$ хв.)

Розмір гранул, мм	> 1,0	0,5	0,4	0,3	0,25 і менше
ϵ , % при $T=950^{\circ}\text{C}$	24,51	31,84	48,63	79,20	97,39
ϵ , % при $T=1000^{\circ}\text{C}$	27,1	36,01	52,30	80,11	97,70

Вплив температури процесу на ступінь перетворення шихти ПП Вплив температурного фактора на ступінь розкладу досліджувався в температурному інтервалі 800÷1100°C. В цьому інтервалі, як по-

казали результати досліджень (M_k становить 3), відновлення протікає в твердій фазі. Тривалість дослідів становила 60 хв. Результати досліджень продано в табл. 3.2. та графічно на рис. 3.1. Із отриманих даних видно, що розклад шихти при температурі 800°C перебігає уже з достатньою швидкістю. З підвищенням температури процес прискорюється і при температурі 1000°C досягається практично повне перетворення шихти.

Таблиця 3.2 – Вплив температури на ступінь розкладу шихти

Температура, °C	800	850	900	950	1000	1050	1100	
ε, %	τ=30хв	94,12	95,09	95,47	95,82	96,13	95,46 незн.опл.	94,04 опл.
	τ=60хв	95,24	96,07	96,80	97,39	97,70	94,96 незн.опл.	94,1 опл.
	τ=90хв	95,59	96,60	97,02	97,41	97,75	оплавл.	оплавл.

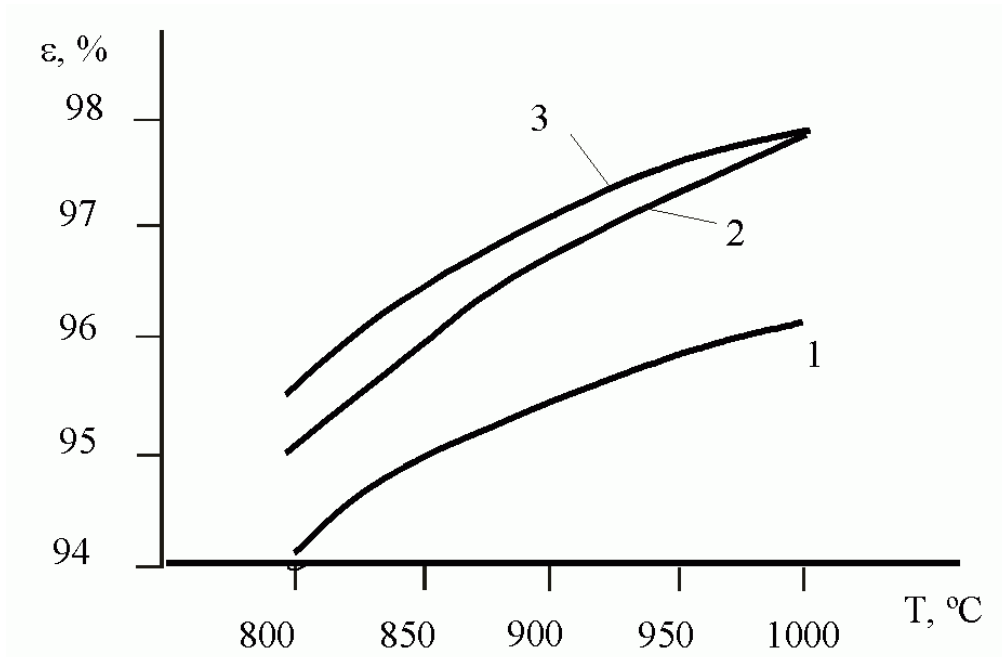


Рисунок 3.1 – Вплив температури на ступінь перетворення шихти:
1 – τ=30хв, 2 – τ=60хв, 3 – τ=90хв, $M_k=3$

В інтервалі температур 800 – 850°C приріст ступеня перетворення становить 0,83%, а в інтервалі температур 950–1000°C приріст зменшується і складає всього 0,31%. Зменшення приросту ступеню перетворення з підвищенням температури зв'язано, ймовірно, з наближен-

ням процесу до рівноважного стану, а настільки незначне збільшення ступеню перетворення при підвищенні температури на 50°C вказує на можливу дифузійну область протікання процесу.

Підвищення температури вище 1050°C не призводить до збільшення ступеню перетворення у зв'язку з оплавленням і спіканням шихт. Оплавлення шихт зумовлено не тільки порівняно низькою температурою їх плавлення, а й, очевидно, утворенням евтектичних сумішей. При цьому продукти розкладу були вивчені також за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 3.2).

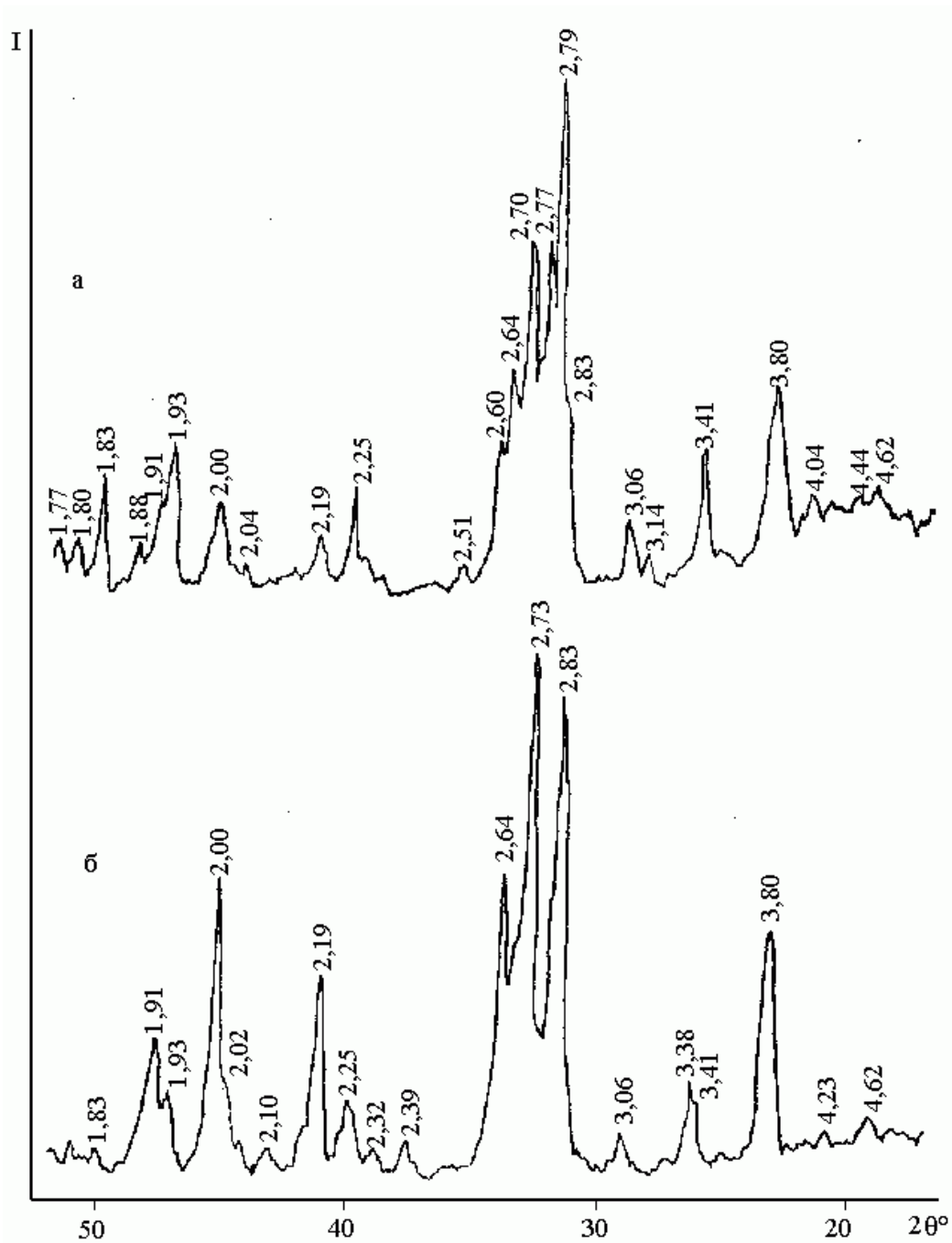


Рисунок 3.2 – Дифрактограма продуктів розкладу при $M_k=3$, $\tau=30$ хв при температурах: а) $T=800^\circ\text{C}$; б) $T=900^\circ\text{C}$

Дані цієї рентгенограми повністю узгоджуються з теоретичними розрахунками та аналітичними дослідженнями.

Вплив тривалості процесу. Одним із основних факторів, що визначає інтенсивність процесу розкладу, є його тривалість, за яку досягається максимальний ступінь перетворення вихідного продукту. З метою впливу тривалості процесу на ступінь перетворення було проведено ряд дослідів. Зміну швидкості перетворення шихти ПП від тривалості процесу представлено в табл. 3.3 та наочно відтворено на рис. 3.3. Результати дослідів, які приведені на рис. 3.3, показують, що зі збільшенням тривалості процесу ступінь перетворення шихти зростає.

Таблиця 3.3 – Вплив тривалості процесу на ступінь перетворення шихти ПП

Час,хв		15	30	60	90	120
ε, %	T=800°C,	46,72	94,12	95,24	95,59	96,03
	T=850°C	53,10	95,09	96,07	96,60	96,63
	T=900°C,	55,21	95,47	96,80	97,02	97,05
	T=950°C,	56,38	95,82	97,39	97,41	97,45
	T=1000°C,	57,08	96,13	97,71	97,75	97,78

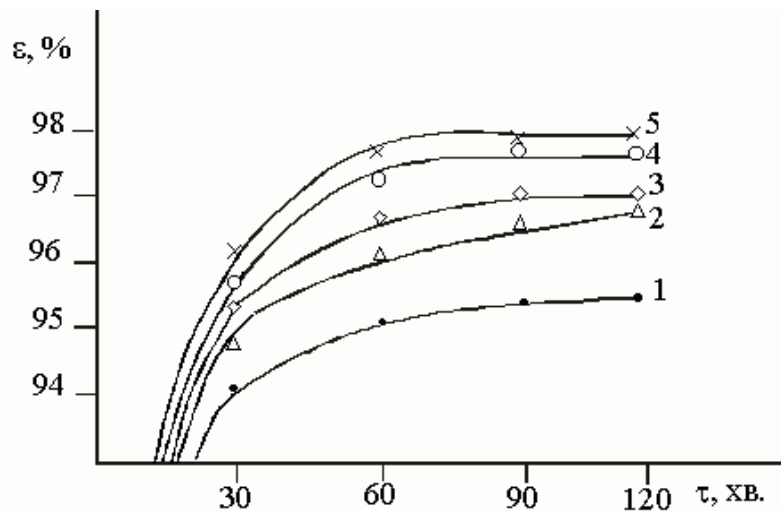


Рисунок 3.3 – Вплив тривалості процесу на ступінь перетворення ПП: 1 – T=800°C, 2 – T=850°C, 3 – T=900°C, 4 – T=950°C, 5 – T=1000°C, $M_k = 3$

Так, при температурі 950°C і тривалості процесу 30, 60, 90 хв. ступінь перетворення шихти відповідно становить 95,82%, 97,39%, 97,41%. Якщо порівняти ступінь перетворення шихти за 60 і 90 хв., то побачимо, що він зростає на зовсім незначну величину 0,02%. Результати рентгенофазового аналізу (рис. 3.4) повністю підтверджують вищенаведене. Якщо при 30-хв. розкладі інтенсивність піків (2.89, 2.62, 3.22, 2.78, 2.64), ще досить значна, то при 60-хв. відновленні вони майже відсутні. Проте із збільшенням часу відновлення з'являється нова кристалічна фаза – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (4.04, 4.27, 2.47). На дифрактограмі також наявна аморфна фаза, на що вказує широкий розмитий максимум в діапазоні кутів (2θ) від 16° до 30° .

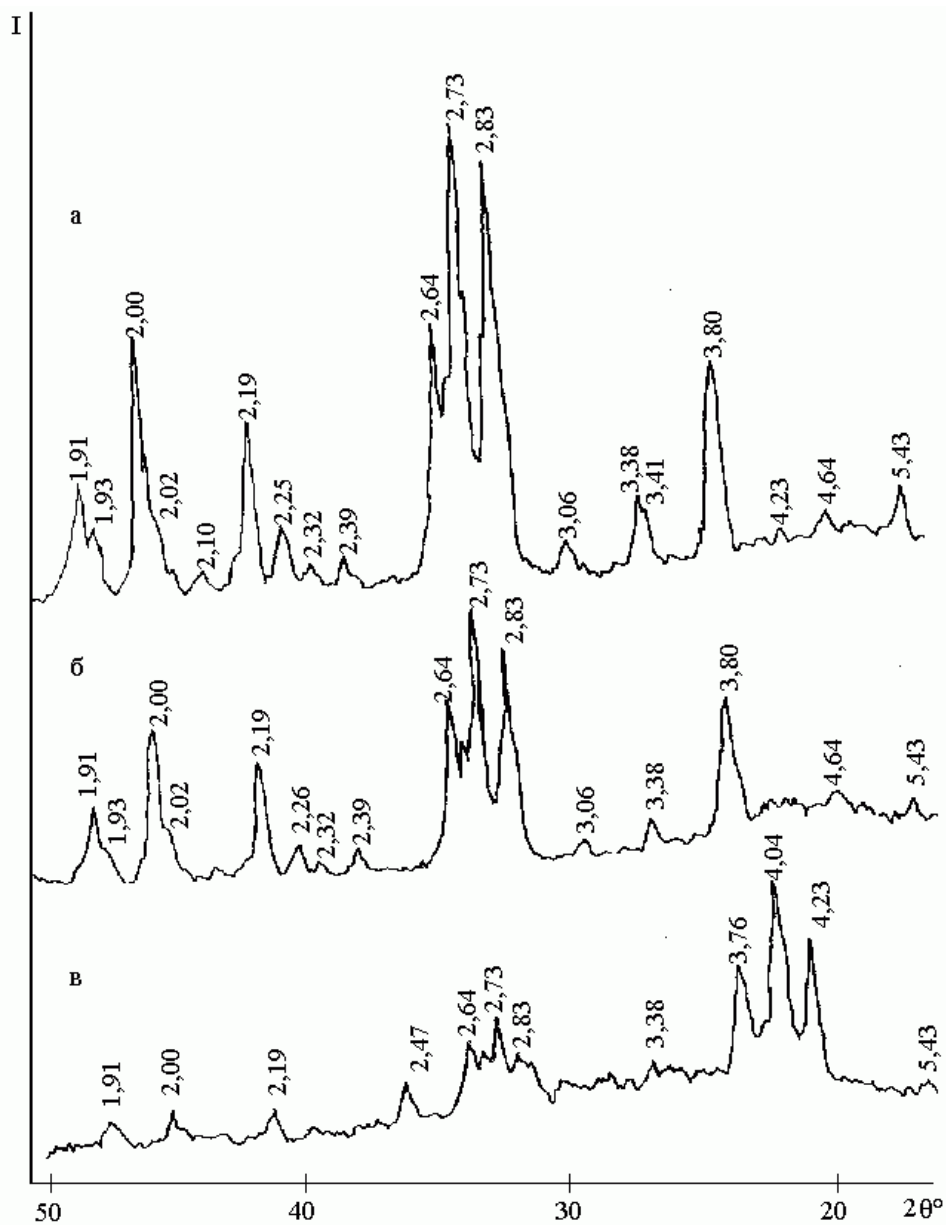


Рисунок 3.4 – Дифрактограма продуктів розкладу при $M_k=3$, $T=900^\circ\text{C}$ в залежності від тривалості процесу: а) $\tau=30$ хв; б) $\tau=45$ хв; в) $\tau=60$ хв

На дифрактограмі (рис. 3.5, а) спостерігається утворення амфотерного продукту з великим дифузним максимумом ($d = 4\text{A}$ – середнє значення міжатомної відстані). Рентгенофазовий аналіз продуктів (рис. 3.5,б), одержаних за температури 1300°C , вказує на наявність вільного SiO_2 в зразку. Рівень фону на дифрактограмі утворює чітко виражений пік, який відповідає розсіюванню від аморфної речовини $d_{\text{max}} = 4\text{A}$, характерного для аморфного силікату (рис. 3.5, а).

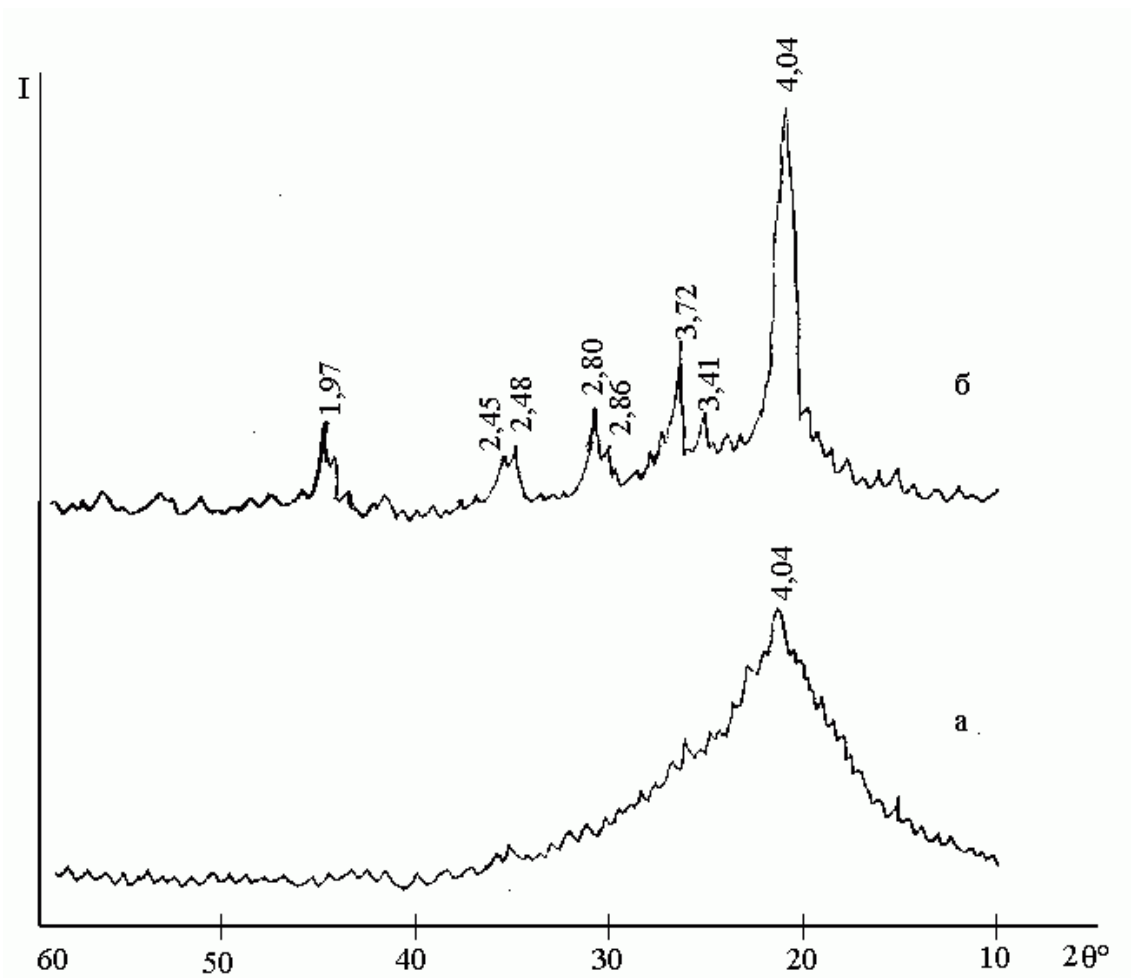


Рисунок 3.5 – Дифрактограма продуктів розкладу ПП: а) $T=800^\circ\text{C}$; б) $T=1300^\circ\text{C}$

Ці дані вказують на можливість утворення агрегатів з щільним пакуванням атомів, що приводить, з одного боку – до підвищення термічної стійкості системи(її плавлення), а з іншого – спричиняє опір проникненню відновника до системи.

Продукти термічного розкладу можна використовувати у якості добавок використати для покращення, наприклад, цементного клінкеру.

3.2 Аналіз кінетичних характеристик процесу перетворення пестицидних препаратів

Перетворення ПП з флюсуючими та зв'язуючими добавками відбувається через ряд стадій і процесів: адсорбція та хемосорбція газу поверхнею шихти; розрив хімічних зв'язків та руйнування кристалічної структури; десорбція газоподібних продуктів реакції; дифузія і теплоперенос та інші. При цьому дифузія із реакційної зони, тобто із об'єму твердого матеріалу, є лімітуючою стадією процесу. Залежність ступеня перетворення від тривалості процесу описується з допомогою рівняння дифузійної кінетики Гістлінга-Брунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}\varepsilon - (1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} = k\tau, \quad (3.1)$$

де ε – ступінь перетворення ПП, масові частки; τ – час від початку реакції, хв.; k – константа швидкості, хв⁻¹.

Однак, слід зазначити, що цей кінетичний механізм ймовірніше всього описується рівнянням Яндера:

$$1 - (1 - \varepsilon)^{\frac{1}{3}} = k\sqrt{\tau}. \quad (3.2)$$

Проте, ще точнішим виявляється, все-таки, рівняння Гістлінга:

$$1 - 3(1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3}\varepsilon = k\tau. \quad (3.3)$$

При цьому ступінь перетворення ПП ε відповідає його дифузійному режиму.

Для кінетичного аналізу експериментальних даних використовувалось рівняння “параболічного закону”:

$$x^2 = 2k\tau \text{ або } 1 - \sqrt[3]{1 - \varepsilon} = k\sqrt{\tau}. \quad (3.4)$$

Прологарифмувавши останнє рівняння, можна одержати:

$$\lg [-\lg(1 - \varepsilon)] = n \lg \tau + \lg(k \lg \tau), \quad (3.5)$$

де n – кінетичний параметр, значення якого при перетворенні багатокомпонентного ПП $n \approx 0,45 \div 0,6$.

При цьому кубічне рівняння або еквівалентний вираз

$$x = 1 - \varepsilon = \frac{\varphi d^3 \gamma}{\varphi d_0 \gamma} = \frac{d^3}{d_0} \quad (3.6)$$

задовільно описують термічні процеси в інтервалі часу до 10 хв.

де x – кількість речовини, що прореагувала на одному см^2 реакційної поверхні за час τ ; φ – коефіцієнт форми частинок шихти; γ – густина початкових реагентів і продуктів розкладу; d_0, d – початковий і змінений в процесі розкладу діаметри частинок ПП.

Треба зазначити, що із збільшенням тривалості процесу понад 30 хвилин значення константи швидкості k зменшується у відповідності до рівняння дифузійної кінетики, рис. 3.6.

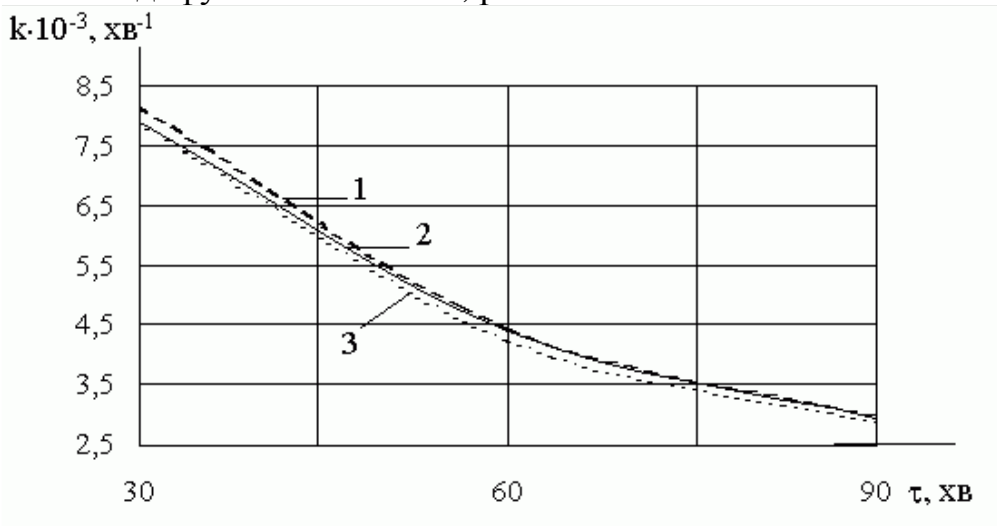


Рисунок 3.6 – Залежність константи швидкості k від тривалості процесу розкладу: 1 – $T=1000^\circ\text{C}$; 2 – $T=950^\circ\text{C}$; 3 – $T=900^\circ\text{C}$

Як впливає з наведеної графічної залежності, константа швидкості після 30 хв., коли розклалося понад 95% шихти, спадає у відповідності до рівняння. Крім того, досліджувалась і температурна залежність константи швидкості $k = f(T)$. В результаті, відзначається певний вплив температури, а також зміна значення k по мірі росту температури в заданому інтервалі $T = 900 \div 1100^\circ\text{C}$. З цієї графічної залежності випливає, що найбільш оптимальною температурою процесу, коли досягається найвища швидкість реакції, є температура $T = 950 - 1000^\circ\text{C}$. Такі експериментальні дані свідчать про значні величини енергії активації після того, коли відновилась максимально можлива кількість фосфатної шихти, а саме: у вказаному вище температурному інтервалі середнє значення енергії активації становить $E_a = 160 - 180$ кДж/моль. Таке її порівняно велике значення зумовлено різким гальмуванням процесу в результаті необхідності значних енергетичних затрат на розклад незначних залишків ПП. в ядрах зерен. В даному випадку взамін дифузійного характеру процесу, що був на його початку, відбувається перехід в явно кінетичну область. Натомість, коли про-

цес в перші 30 хв. здійснюється активно, енергія активації має набагато нижче значення порядку $14 \div 50$ кДж/моль, що цілком виправдано, виходячи з попередніх міркувань та цілого ряду теоретичних гіпотез і експериментальних підтверджень.

Для визначення ефективного значення коефіцієнта дифузії ПП із об'єму при його твердофазному перетворенні був застосований перший закон Фіка. Розрахунки показали, що його ефективні значення знаходяться в межах $D \approx 10^{-9} \div 10^{-8}$ см²/с, а це повністю відповідає дифузії газів в твердих речовинах (табл. 3.4). Значення T, k, D взяті для тривалості процесу 30 хв.

Таблиця 3.4 – Зміна констант швидкості і дифузії із зміною температури

Температура, °C	900	950	1000	1050	1100
Константа швидкості, $k \cdot 10^{-3}, \text{хв}^{-1}$	4,30	4,45	4,53	3,90	3,74
Коефіцієнт дифузії, $D \cdot 10^{-8}, \text{см}^2/\text{с}$	1,078	2,408	2,410	0,705	0,523

При цьому було також доведено, що коефіцієнти дифузії значно зростають при підвищенні ступеня дисперсності ПП, тобто характерна їх оберненопропорційна залежність від розміру частинок: $D = f(1/d_0)$, а, значить, від ефективної топологічної площі твердої фази.

Швидкість процесу перетворення залежить від ряду факторів, а саме:

- зовнішньої дифузії;
- внутрішньої дифузії;
- хімічної реакції.

При цьому в залежності від області протікання процесу ступені перетворення ПП пов'язані з часом за такими рівняннями:

а) для області зовнішньої дифузії

$$\tau_1 = \tau_n \cdot \epsilon, \quad (3.7)$$

для частинок з радіусом R та

$$\tau_n = \frac{\rho R_0 \epsilon}{3\beta C} \quad (3.8)$$

для часточок з радіусом R₀;

б) для області внутрішньої дифузії

$$\tau_2 = \tau_n \cdot [1 - 3(1 - \epsilon)^{1/3} + 2 \cdot (1 - \epsilon)], \quad (3.9)$$

а для R_0

$$\tau_n = \frac{\rho R_0^2}{6DC}; \quad (3.10)$$

в) для кінетичної області

$$\tau_3 = \tau_n [1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}] \quad (3.11)$$

для частинок радіуса R , а для частинок з початковим радіусом R_0

$$\tau_n = \frac{\rho R_0}{kC}, \quad (3.12)$$

де τ_n – повний час перетворення; ρ – густина частинок; C – концентрація відновника; k – константа швидкості реакції; β – коефіцієнт масовіддачі; D – коефіцієнт дифузії; ε – ступінь перетворення ПП.

Такі процеси, що можуть протікати у три стадії, здатні переходити з однієї області в іншу, можна представити моделлю частинки з не-взаємодіючим ядром. При цьому вплив різних факторів на швидкість розкладу ПП. розраховувався згідно наведених вище рівнянь. На основі рівнянь розраховуємо відношення часу взаємодії газового відновника з твердими частинками ПП до часу їх повної взаємодії:

а) для зовнішньодифузійної області

$$\frac{\tau_1}{\tau_n} = \frac{3\tau_n \varepsilon \beta C}{\rho R_0 \varepsilon} = \frac{3\tau_n \beta C}{\rho R_0}; \quad (3.13)$$

б) для внутрішньодифузійної області

$$\frac{\tau_2}{\tau_n} = \frac{6\tau_n [1 - 3(1 - \varepsilon)^{1/3} + 2(1 - \varepsilon)] DC}{\rho R_0^2}; \quad (3.14)$$

в) для кінетичної області

$$\frac{\tau_3}{\tau_n} = \frac{\tau_n [1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}] k C}{\rho R_0}; \quad (3.15)$$

або у спрощеній формі відповідно:

$$а) \frac{\tau_1}{\tau_n} = \varepsilon; \quad (3.16)$$

$$б) \frac{\tau_2}{\tau_n} = 1 - 3(1 - \varepsilon)^{2/3} + 2(1 - \varepsilon); \quad (3.17)$$

$$в) \frac{\tau_3}{\tau_n} = 1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}; \quad (3.18)$$

Розраховані результати залежності τ / τ_n від ступеня перетворення ПП в кінцеві продукти представлені в таблиці 3.5 та зображені графічно на рис. 3.7.

Таблиця 3.5 – Залежність ступеня розкладу ПП від тривалості процесу (T = 950°C)

Тривалість процесу, хв.	15	30	60	90
Ступінь розкладу, %	56,38	95,82	97,39	97,41
τ_1/τ_n	0,56	0,96	0,97	0,97
τ_2/τ_n	0,13	0,55	0,68	0,69
τ_3/τ_n	0,24	0,65	0,70	0,71
$\tau_{\text{експ.}}/\tau_n$	0,16	0,33	0,66	1,00

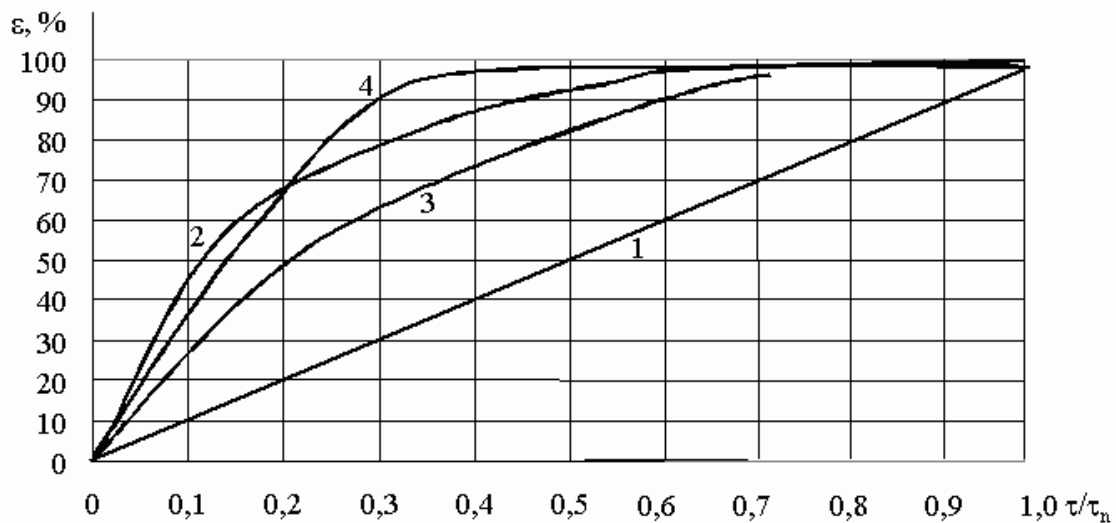


Рисунок 3.7 – Залежність ступеня розкладу ПП від відношення тривалості процесу до часу повного перетворення:
 1 – зовнішня дифузія; 2 – внутрішня дифузія; 3 – хімічна реакція; 4 – за експериментальними даними

Із аналізу графічних залежностей (рис. 3.7) видно, що процес перетворення ПП лімітується стадією внутрішньої дифузії. Із рівнянь також можна констатувати, що інтенсивність процесу, який проходить в дифузійній області, в значній мірі залежить від гранулометричного складу компонентів ПП та концентрації відновника.

Однак, рівняння Гінстлінга-Броунштейна для самої лімітуючої стадії опонімічний процесів не враховує, що об'єми твердої речовини, яка прореагувала, і твердого продукту, що утворився, можуть відрізнятися. Водночас, якщо опонімічний процес відбувається у внутрішній дифузійній області, як у нашому процесі, він значною мірою визначається саме щільністю плівки(оболонки): чим більша щільність

плівки (тобто, менша її пористість), тим більш утруднена дифузія і тим менша швидкість внутрішньої масопередачі. При цьому, щільність оболонки оцінюється критерієм Піллінга-Бедвордса Z , що виражає відношення об'ємів продукту реакції і вихідної речовини:

$$Z = v \frac{V_{\text{прод}}}{V_{\text{вих}}} = v \frac{M_{\text{прод}} / \rho_{\text{прод}}}{M_{\text{вих}} / \rho_{\text{вих}}}, \quad (3.19)$$

де v – кількість молів твердого продукту, що утворюється з 1 моль вихідної речовини; $V_{\text{прод}}$, $V_{\text{вих}}$ – молярні об'єми відповідно продукту і вихідної речовини; $M_{\text{прод}}$, $M_{\text{вих}}$ – молекулярні маси відповідно продукту і вихідної речовини; $\rho_{\text{прод}}$, $\rho_{\text{вих}}$ – густини відповідно продукту і вихідної речовини.

В результаті розрахунків за виразом (3.19) $Z = 0,28$.

Відтак, з врахуванням критерія Z можна досить точно описати залежність ступеня перетворення твердого реагенту від тривалості топокхімічного процесу, швидкість якого лімітується внутрішньою дифузією, рівнянням Валенсі

$$\frac{[1 + (Z - 1)\varepsilon]^{2/3} + (Z - 1)(1 - \varepsilon)^{2/3} - Z}{1 - Z} = k \cdot \tau. \quad (3.20)$$

Таким чином, кінетичними дослідженнями показано, що основний процес розкладу ПП перебігає в дифузійній області і лімітується виключно дифузією метану в ядро твердої фази і зворотною дифузією із зони реакції, а найбільша швидкість процесу перетворення відбувається у перші 30 хвилин. Після того, коли розклалось понад 95% ПП, швидкість подальшого його розкладу різко спадає з відчутним впливом температури на швидкість реакції в інтервалі 850÷1050°C. Крім того, доведено, що на ефективність такого гетерогенного процесу значний вплив чинить площа ефективної поверхні шихти ПП, на яку дифундують молекули газового відновника(палива, що піддалось термічному розкладу)

3.3 Фізико-хімічні дослідження продуктів термічного розкладу ПП

При розробці технології розкладу шихти ПП запропонованим методом, крім основних показників процесу – швидкості і ступеня шихти ПП – важливими технологічними показниками є склад та кількісний вихід компонентів газоподібних і твердих продуктів. Знання цих показників обов'язково необхідні для проведення технологічних розрахунків: матеріального та теплового балансів агрегатів та процесу в

цілому, вирішення використання всіх відходів виробництва. З метою визначення якісно-кількісного складу компонентів газових і твердофазних продуктів застосовували відповідно хроматографічні та рентгенографічні методи досліджень.

Для визначення продуктів газової фази було здійснено ряд дослідів при різних температурах і різній тривалості процесу. Газова суміш піддавалась хроматографічному аналізу. Аналіз проводився на хроматографі ЛХМ-8МД за відомими методиками.

Як видно з отриманих хроматограм (рис. 3.8), в газовій фазі після поглинання кислих газів містяться тільки чадний газ, водень та сліди метану.

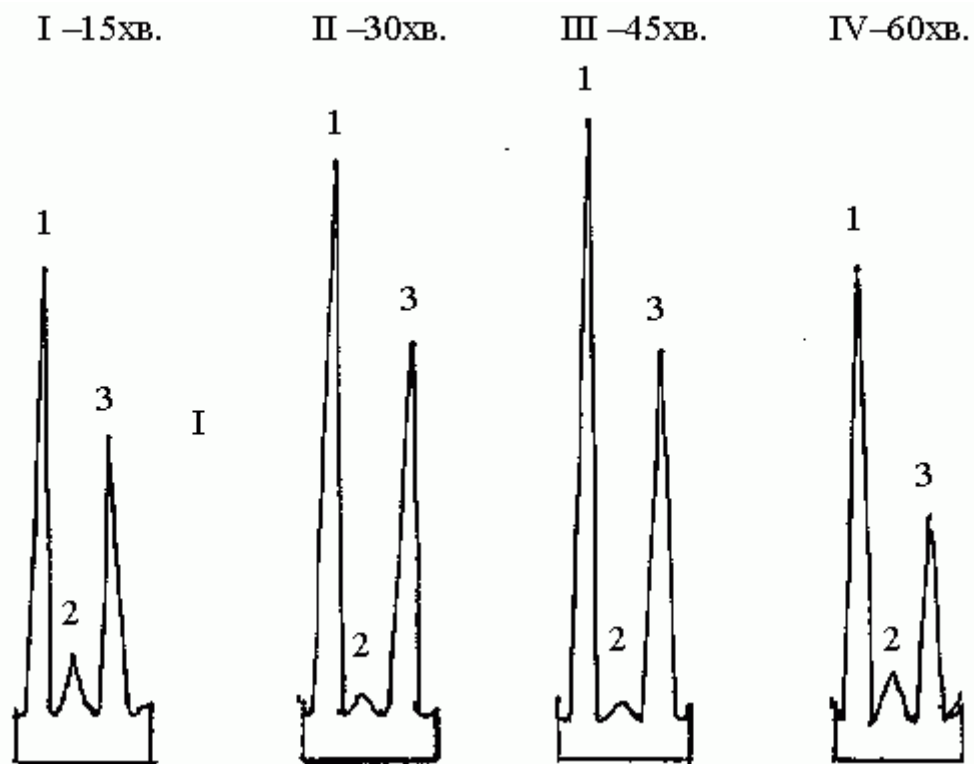


Рисунок 3.8 – Хроматограма газової фази відновлення шихти металом:

1 – H_2 , 2 – CH_4 , 3 – CO ; I–IV – проби; $T=950^{\circ}C$

З метою визначення складу твердофазних продуктів проводився рентгенофазовий аналіз.

Дифрактограми досліджуваних твердих зразків наведено на рис. 3.4, 3.6, 3.8. По картотеці ASTM для набору ліній з певними міжплосцинними відстанями знайдено, що вони належать силікатам натрію та

кальцію відповідного стехіометричного складу. Надлишкова кількість оксиду кремнію (IV) лишається у вільному стані і на дифрактограмі не виявляється внаслідок його аморфності.

Отже, основними компонентами твердих продуктів є силікати кальцію та натрію і надлишковий оксид кремнію (IV). Ці тверді продукти можуть бути використані для подальшої переробки і, насамперед, для виробництва склопродукції. Крім того:

1. Встановлено оберненопропорційне збільшення ступеня перетворення ПП шихти в залежності від дисперсності її гранул

2. Вивчено вплив температури на ступінь перетворення ε ПП. В результаті констатується: а) з підвищенням температури в інтервалі $800 \div 1000^\circ\text{C}$ ε зростає; б) найбільш оптимальною температурою процесу є $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$,

3. Експериментально доведено, що за 30 хвилин перетворюється понад 94% ПП, а при подальшому веденні процесу до 60 хвилин – більше 97,7%.

4. Здійснено аналіз продуктів реакції хроматографічним та рентгенофазним методами. В результаті підтверджено, що наявність основних продуктів відповідає даним термодинамічних розрахунків.

5. Аналіз кінетичних характеристик відновлювального процесу показав, що:

а) реакція відновлення краще всього апроксимується рівнянням дифузійної кінетики Гістлінга-Броунштейна;

б) лімітуючою стадією є внутрішньо дифузійний процес;

в) найбільша швидкість перетворення досягається у перші 30 хвилин процесу.

3.4 Методика та результати експериментальних досліджень процесу термічного знезараження непридатних пестицидних препаратів

Підготовка пестицидних препаратів до спалювання. Пестицидні препарати при термічному знезаражуванні (спалюванні) відділялись від сторонніх домішок (гравій, метал, папір, пластмаси) просушувались і подрібнювались в кульових млинах. При цьому відбувалось усереднення складу змішаних неопізнаних пестицидів.

Підбір розчинників для утворення емульсій чи суспензій проводили виходячи з їх комерційної ціни, доступності, утворення нетоксичних вторинних продуктів спалювання, високої теплоти утворення, а

також можливості максимально розчиняти діючі речовини ПП. Виходячи із вище перерахованого для розчинення полярних та неорганічних наповнювачів (крейда, каолін і т. д.) була взята вода і суміш органічних розчинників. Необхідна достатньо велика теплоємність води ($C_{p,H_2O_2} = 37,06$ Дж/моль·К при 1000 К), що призводить до суттєвого зниження температури горіння.

В якості органічного розчинника і енергоносія був використаний гас. Окреме використання води не дозволило отримати стійких емульсій чи суспензій. Найкращий результат показав такий склад масових часток:

змішані ПП – 0,45 кг (2,44 %)
 гас (20 л) – 18,0 кг (97,56 %)
 Всього – 18,45 кг

Спалювання ПП проводили з використанням обладнання, схема якого представлена на рис. 3.9.

Допалювач складається з пристрою для приготування емульсії ПП (1), колектора (2), трубопроводу для повітря (3), зони стійкого факела (4), сопла (5), труби для відведення вихідних газів (6), пристрою для введення сипучих ПП (7).

При проведенні первинних експериментів додали згорання ПП в зоні стійкого факела полум'я для того, щоб уникнути проскакування емульсії ПП, для чого оброблялись різноманітні режими швидкості подачі емульсії ПП в Т.1, Т.2, Т.3, Т.4, Т.5.

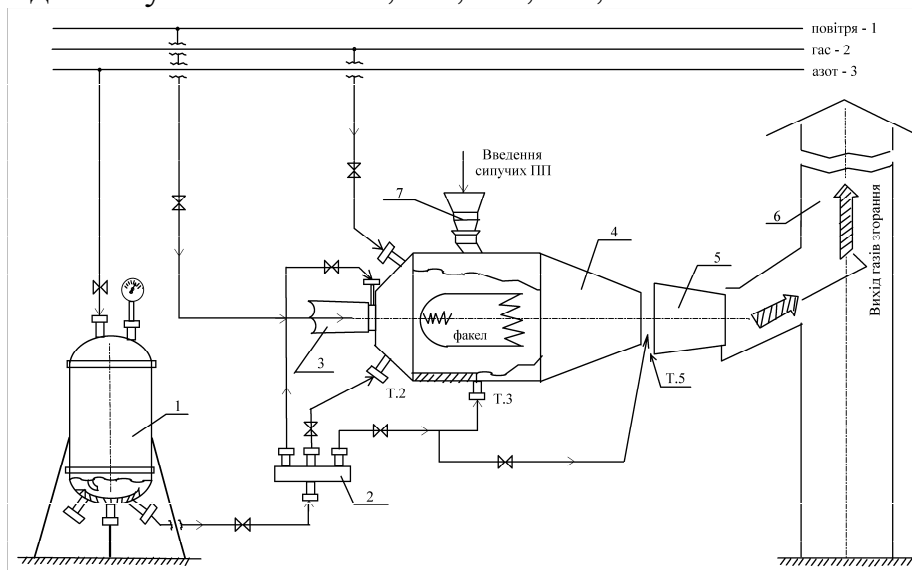


Рисунок 3.9 – Технологічна схема допалювача

При цьому:

- подача суспензій, разом із киснем повітря перед зоною горіння (Т.1) виявилась неефективною;
- встановлено більш ефективне згорання емульсій ПП при їх введенні в початок факела горіння (Т.2) і в саму зону факела (Т.3);
- оброблений варіант стійкого горіння при подачі сипучого ПП в зону факела (Т.4).

Максимально досяжна температура стійкого факела знаходиться в межах 820 – 850 °С.

При подачі емульсії в зону Т.5 спостерігалось підвищення температури згорання до 1150 – 1200 °С і вище, стійке згорання ПП в заданому турбулентному режимі. Вказану температуру в Т.5 при подачі емульсії в Т.2 Т.3 і сипучих ПП в Т.4 можна досягти і при використанні інших видів палива (в якості основного).

Отримані при цьому данні по витратах повітря, гасу емульсії ПП і по температурі в сопловій насадці приведені в табл. 3.6.

Теоретичний розрахунок необхідного співвідношення ПП:окисник (кисень повітря) при термічному знешкодженні ПП. В більшості випадків частка неопізнаних ПП складає ≈70%, а при кожному наступному етапі цей відсоток буде зростати. Враховуючи наявність офіційно незареєстрованих “могильників ПП”, беззаперечним є лиш те, що об’єкти:

- відносяться до пестицидних препаратів;
- володіють відомою токсичністю і небезпекою для людини;
- в процесі довготривалого зберігання могли змінити свій склад деструкуючись при цьому, особливо це стосується нестійких ПП із явним порушенням умов зберігання.

З врахуванням вищевикладеного враховувались такі важливі положення:

- за “еталон” токсичності були взяті екотоксиканти із класу діоксинів (поліхлоровані дибензодіоксини – ПХДД; поліхлоровані дибензофурані – ПХДФ; поліхлоровані біфеніли – ПХБ); ГДК складає <0,1 мг/м³ у вихідних газах;

– згідно з нормативами Європейського Союзу (НЕС) геометрія гарячої зони допалювача повинна забезпечувати перебування ПП в зоні з температурою >850°C протягом не менше 2 секунд (правило 2 сек.); при цьому концентрація кисню повинна бути не менше 6% в газовому потоці;

- враховуючи характерну особливість діоксинів формуватися в

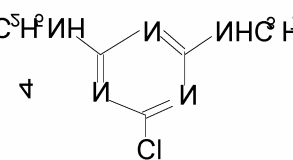
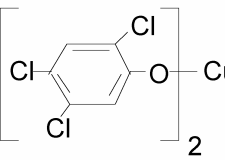
інтервалі температур 300÷700°C при охолодженні гарячого газового потоку за рахунок рекомбінації частинок (радикалів, карбіонів) термічного розкладу, стає очевидним марність встановлення в технологічній схемі додаткових допалювачів, оскільки в цьому випадку все повторюється;

– враховуючи вищевикладене необхідна розрахункова кількість кисню, яка йде на спалювання (повне окиснення) визначається з гіпотетичних реакцій, як це представлено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.6 – Технологічні параметри термічного знешкодження пестицидних препаратів

№ до- сліду	Q _{пн} , кг/с пестицидного препарату	G, кг/с повітря	G, кг/с гасу	t _{сопл.} , °C	t, °C навколишнього середовища
1	0,0102	0,9	0,072	1300	-2
2	0,0105	1,39	0,092	1250	0
3	0,011	0,92	0,057	1200	-4
4	0,009	0,92	0,054	1300	-2
5	0,0103	1,42	0,08	1150	-3
6	0,0101	0,94	0,057	1200	-6

Таблиця 3.7 – Розрахунок метричного відношення ПП : O₂ повітря при повному окисленні компонентів

Пестицид	Рівняння реакції	Відношення ПП:O ₂ , моль/моль	Відношення ПП:O ₂ , л/кг	Витрата СаО на “кислі га- зи”, кг/кг
ГХЦГ	$C_6H_6Cl_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6HCl$	1 : 6	461,9	1,732
ТХАН	$CClCOONa + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow NaCl + 2HCl + CO_2$	2 : 1	60,4	0,604
Зеазин 50	 $+ 65O_2 \rightarrow 32CO_2 + 4HCl + 20NO_2 + 26H_2O$	4 : 65	1689	2,86
Фентіурам	$[(CH_3)_2N-CSS]_2 + 19O_2 \rightarrow 6CO_2 + 4SO_3 + 4NO_2 + 6H_2O$	1 : 19	1773	2,8
	 $+ 11O_2 \rightarrow 12CO_2 + CuCl_2 + 4HCl$	1 : 11	540	8,72
	$C_6H_6Cl_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6HCl$	1 : 6	461,9	1,732
	$C_{50}H_{94}O_{10} + 68,5O_2 \rightarrow 50CO_2 + 47H_2O$	1 : 68,5	1797	3,278
Всього	$Фентіурам + 104,5O_2 \rightarrow 74CO_2 + 4SO_3 + 4NO_2 + 53H_2O + 10HCl + CuCl_2$	–	1402,8	2,62

Приведені в табл. 3.7 розрахунки дозволили визначати необхідну кількість кисню для спалювання ПП (табл. 3.8) в повітряно-гасовій суміші.

Таблиця 3.8 – Склад повітряно-гасової суміші

Компоненти	ГХЦГ	ТХАН	Зеазин-50	Фентіу-рам	Всього O ₂ , л
Кисень					
V _{O₂} , л (н. у)	115,48	15,1	42,23	350,7	523,5

Необхідно відмітити, що склад № 1 містив 4 вищенаведених ПП в рівних масових частках (по 25% маси кожного).

Тоді необхідна кількість повітря для спалювання 1 кг суміші (склад 1) складе:

$$\frac{523 \cdot 5 \cdot 100}{20} = 2617,55 \text{ л (н. у) або } 2,62 \text{ м}^3$$

Практичні досліди показали, що реально необхідний 5÷10 кратний надлишок кисню повітря. Тобто кількість повітря варіювала в межах 13,1 ÷ 26,2 м³

При роботі з повітряно-гасовою сумішшю враховували кількість O₂ (повітря), що необхідна для спалювання (як палива) гасу:

$$V_{\text{балона}} = 25 \text{ л}$$

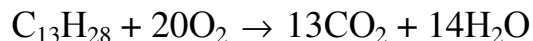
$$\% \text{ заповнення} - 80;$$

$$V_{\text{роб. суміші}} = 25 \cdot 0,8 = 20 \text{ л}$$

Гасова фракція: C_nH_{2n+2}, n = 11–15

T_{кип} = 180–300°C, n_{сер} = 13, тоді C₁₃H₂₈ має молекулярну масу = 184 а.о.

Рівняння горіння:



$$20 \text{ л} \cdot 0,9 \text{ кг/л} = 18 \text{ кг}; \quad \frac{18000}{184} \approx 100 \text{ моль}$$

$$1 \text{ моль} - 20 \cdot 22,4 \text{ л } O_2$$

$$100 \text{ моль} - x, \quad x = \frac{100 \cdot 20 \cdot 22,4}{1} = 43826 \text{ л } O_2 \text{ (н. у) або}$$

В перерахунку на повітря:

$$\frac{43826 \cdot 100}{20} = 219130,4 \text{ л або } 219,13 \text{ м}^3$$

Тоді, загальний об'єм повітря, необхідний для спалювання 1 кг ПП (склад 1) і 20 л гасу складе:

$$2,62 + 219,13 = 221,75 \text{ м}^3 \text{ повітря (н. у)}$$

Ця кількість не враховує необхідну надлишкову кількість повітря для повного згорання і запобігання, в першому наближенні, формування діок-

синів.

Розрахунок гашеного вапна для нейтралізації кислих газів приведений в табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Розрахунок витрат гашеного вапна

Компоненти	ГХЦГ	ТХАН	Зеазин-50	Фентіурам	Всього СаО, кг
m_{CaO} , кг	0,433	0,151	0,715	0,655	1,954

Таким чином, на 1 кг ПП складу 1 необхідно брати ≈ 2 кг СаО.

3.5 Система відбору і аналізу проб при термічному знешкодженні пестицидних препаратів

На першому етапі відпрацювання технологічних параметрів термічного знешкодження аналіз газоподібних продуктів (продуктів виносу) проводили по схемі, зображеній на рис.3.10.

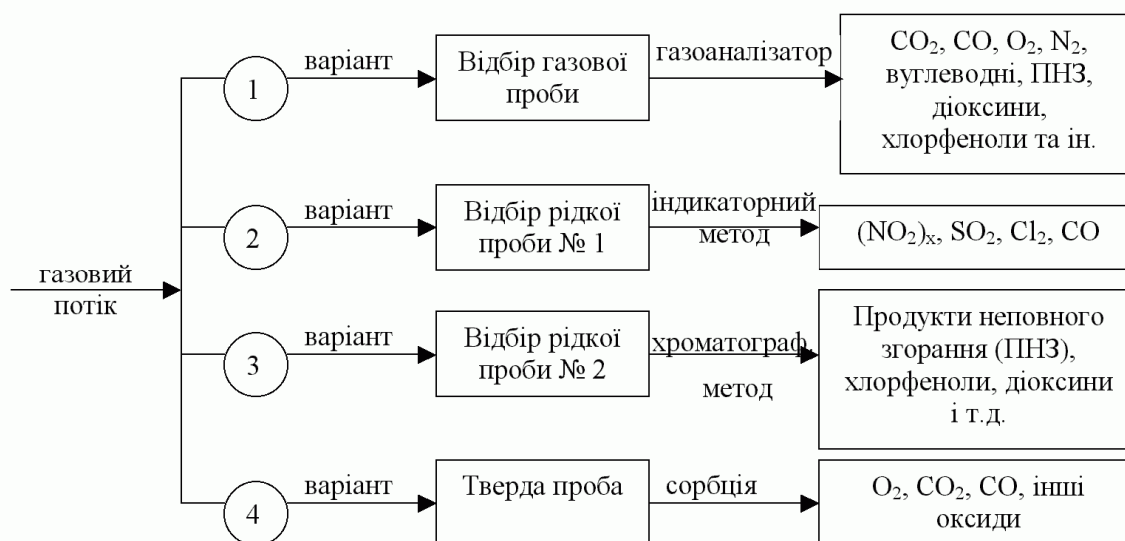


Рисунок 3.10 – Схема відпрацювання технологічних параметрів термічного знешкодження ХЗЗР

Відбір проб проводили відповідно до п. 2 ГОСТ 14920-79 “Газ сухой. Метод определения компонентного состава”. При цьому використовували ротаметри (витратоміри) діючої технологічної схеми, систему трубопроводів і забірників.

1. Газовий потік на виході містить продукти повного і неповного згорання органічних речовин (варіант 1). Аналізується газова проба, яку із герметичного пробовідбірника медичним шприцом через кран-дозатор вво-

дять у випарювач хроматографу ПХМ-80 або аналогічний із детектором по теплопровідності. Згідно з ГОСТ 14920-79 “Газ сухой. Метод определения компонентного состава” визначають: повітря, CO₂, O₂, N₂, CO. Використовують інертні набивки колонок і кварцеві сполуки, що дає можливість додатково аналізувати кислі гази.

2. Можливе прокачування газового потоку через розчин 5% лугу. Далі використовують індикаторні трубки для експрес-аналізу за ГОСТ 12.1.014-84 “Воздух рабочей зоны. Метод измерения концентрации вредных веществ индикаторными трубками”. На кожен компонент використовується своя трубка з поглиначем. Визначають: (NO₂)_x, SO₂, Cl₂, CO.

3. Можливе прокачування газового потоку через органічні розчинники з наступним їх аналізом за допомогою газо-рідинної хроматографії. Використовують детектор постійної швидкості рекомбінації (електронного захоплення), термоіонний детектор і полум'яно-фотометричний детектор. Вузьке місце детектора 3 – необхідність мати чисті стандартні речовини. Визначення проводять за ДСТУ ISO 6468-2002 “Визначення вмісту окремих хлорорганічних інсектицидів, поліхлорованих біфенілів та хлорбензолів. Метод газової хроматографії після екстрагування (рідин-рідина)”. Визначають: ГХБ, ГХЦГ, ендосульфат, ПХБ, ДДЕ, ДДТ, ДДД, трихлорбензол, метоксихлор.

Найбільш ефективно застосування таких сумішевих полярних і неполярних розчинників:

- CH₃OH (А): Бензол 32-57 % об. компоненту А;
- C₂H₅OH (А): Гексан 37-71 % об. компоненту А;
- Ацетон (А): Бензол 47,5-69 % об. компоненту А;
- гексан : бензол : ацетон = 45 : 5 : 15.

4. Можливе використання твердих поглиначів-фільтрів:

- фільтрувальний папір (синя стрічка);
- тверді адсорбенти (активоване вугілля, цеоліти, силікагель і т.д.);

При цьому за величиною зменшення об'єму газу судять по його вмісту в газовій суміші .

5. Проба спалювання: 0,5 кг γ-ГХЦГ – в 20 л гасу; температура спалювання 1200 °С, час перебування у зоні факелу – 4 с. Газовий потік пропускали через суміш органічних розчинників: ацетон-гексан у співвідношенні 4:1.

Аналіз трьох проб на наявність вихідного ГХЦГ продуктів спалювання, тобто на повноту спалювання ПП, проводився на газорідинному хроматографі з точністю виявлення – 0,04 мкг/мл. Прилад у всіх трьох пробах показав відсутність вихідного ГХЦГ, тобто даний ПП розклався на 100 %.