

Проект № 18-29-24008

«Фундаментальные основы переработки хлорированных
отходов в ликвидные продукты действием низковольтных
импульсных разрядов в жидких средах»

Заслуженный деятель науки и техники РФ,
лауреат Государственной премии СССР,
профессор, д.х.н.

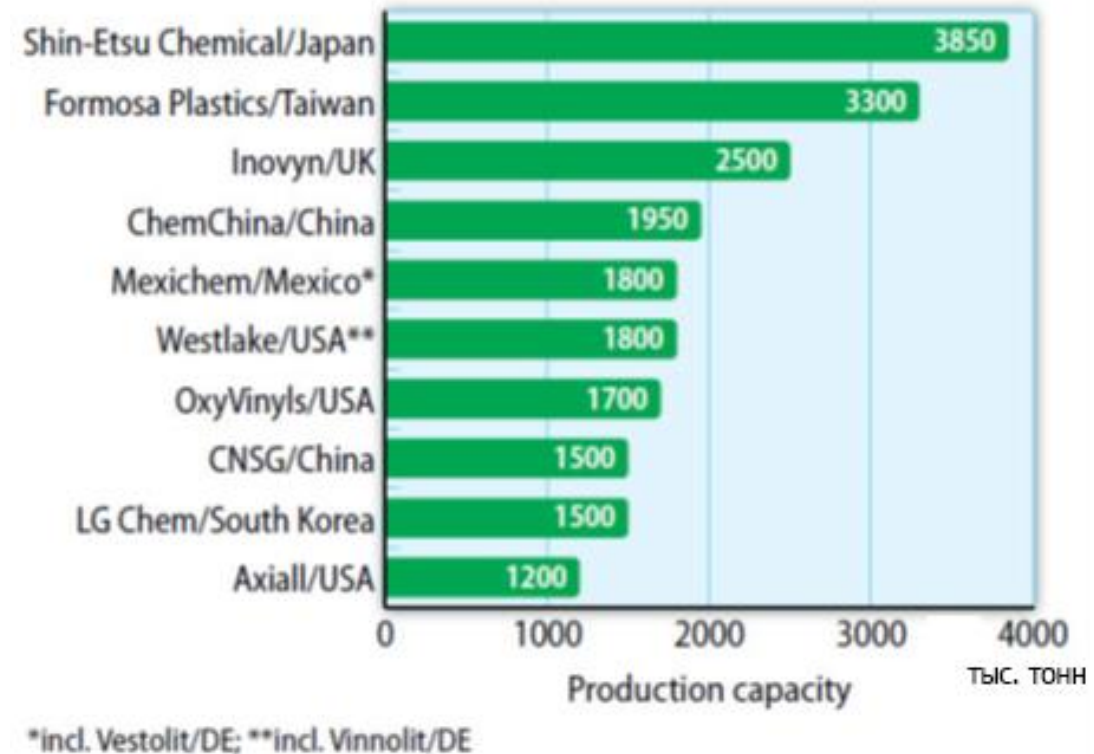
Бодриков Иван Васильевич

Актуальность проблемы

- Техногенные хлорорганические отходы: кубовые остатки, сдувные газы производства ПВХ, стойкие органические загрязнители.

Производители ПВХ в РФ:

- «РусВинил» г. Кстово, Нижегородская обл., производство ПВХ 330 тыс. тонн в год;
- «Саянскхимпласт» г. Саянск, Иркутская обл., производство ПВХ 300 тыс. тонн в год;
- «Башкирская содовая компания» г. Стерлитамак, Респ. Башкортостан, производство ПВХ 210 тыс. тонн в год;
- «Каустик» г. Волгоград, Волгоградская обл., производство ПВХ 100 тыс. тонн в год;



Мировые производители ПВХ (2018 г)

Метод индуцированного воздействия электрическими разрядами

- Генерирование разрядов в жидкой фазе;
- Температура процесса 20-80 °С;
- Напряжение постоянного тока 30-500 В;
- Графитовые или металлические электроды (железо, медь, никель).



Опытная установка

Лабораторная установка

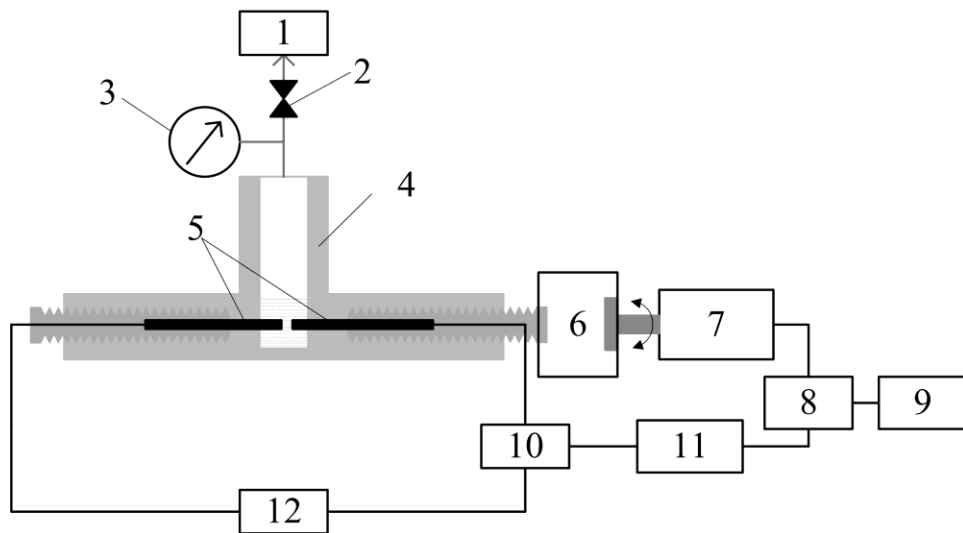
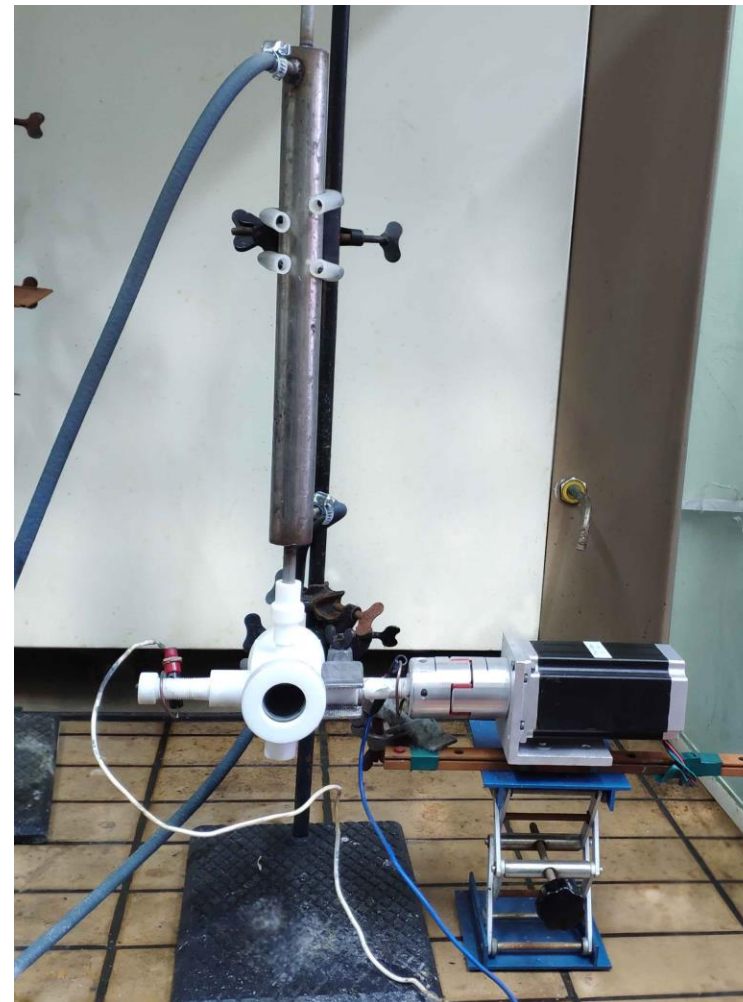


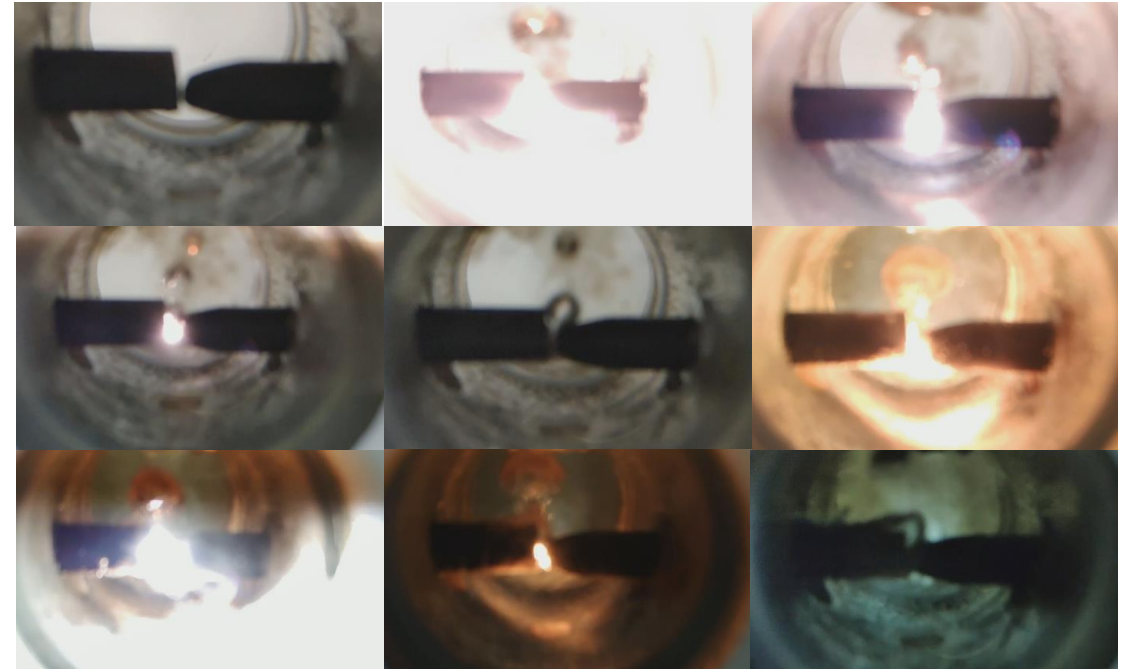
Схема установки: 1 – газосборник, 2 – кран, 3 – манометр,
4 - корпус реактора, 5 – электроды, 6 – муфта, 7 - шаговый
двигатель, 8 – драйвер шагового двигателя, 9 – источник питания
шагового двигателя, 10 – датчик тока,
11 – микропроцессорная система управления, 12 – источник
напряжения с емкостным накопителем энергии



Общий вид установки

Условия эксперимента

- Субстраты: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 и их допированные Rh_3P формы;
- Напряжение 60 В;
- Емкость 2200 мкФ;
- Графитовые электроды.



Вид генерируемых импульсных разрядов в жидкой фазе

Термодинамическое моделирование

Радиус дебаевского экранирования (r_D) определяется по формуле:

$$r_D[\text{cm}] = \sqrt{\frac{kT}{4\pi e^2 n_e}} = 743 \sqrt{\frac{T[\text{eV}]}{n_e[\text{cm}^{-3}]}}$$

n_e – плотность электронов

$$n_e[\text{cm}^{-3}] = T[\text{eV}] \left(\frac{743}{r_D[\text{cm}]} \right)^2$$

$$G(T, P, \{n_i\}) / RT = \sum_i n_i (g_i + \ln n_i) - \sum_f \bar{n}_f \ln \bar{n}_f$$

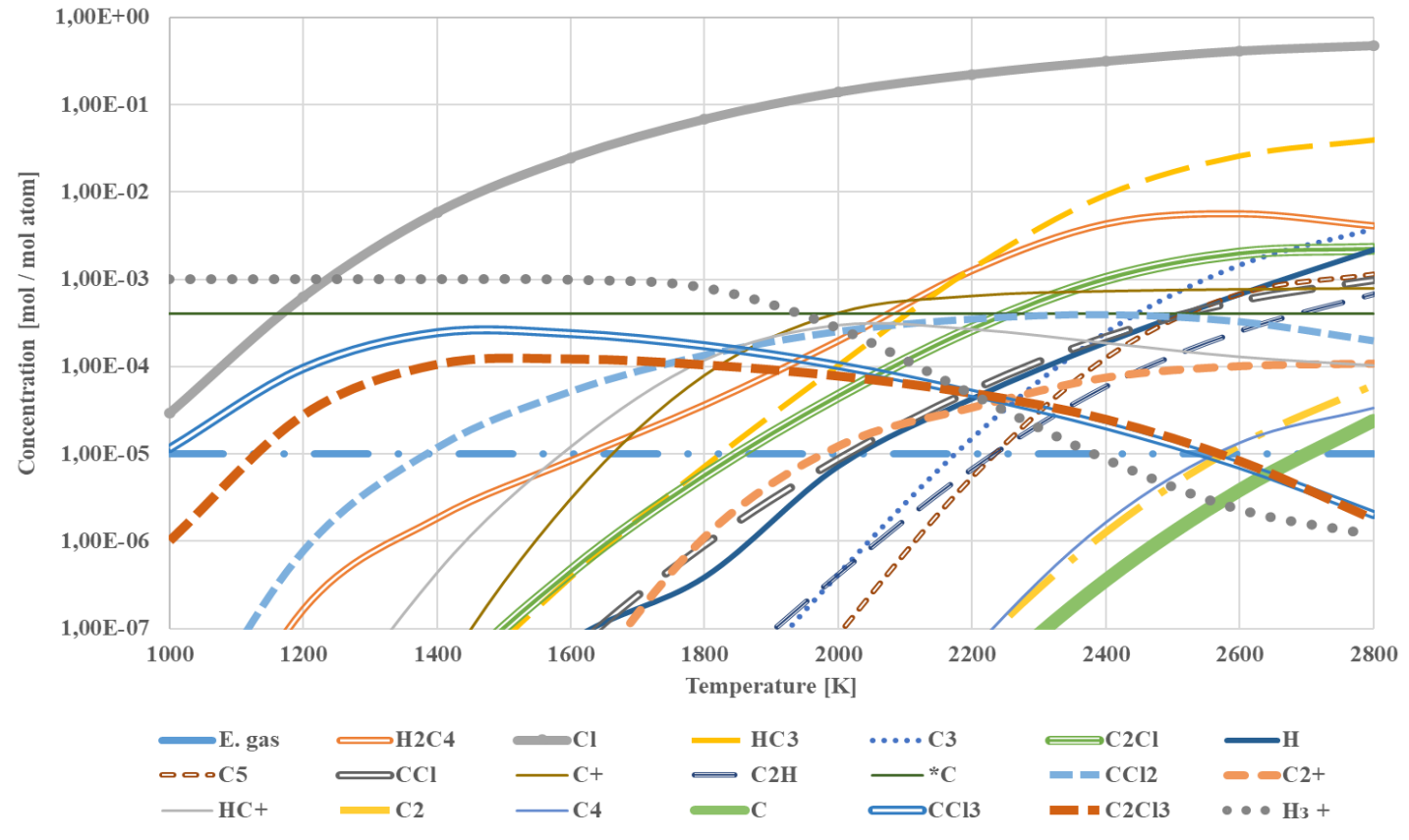
$$\sum_i n_i a_{if} - \bar{n}_f = 0, \quad f=1 \dots f_0$$

$$\sum_i n_i a_{ij} - b_j = 0, \quad j=1 \dots j_0$$

$$\sum_i n_i a_{il} - b_l = 0, \quad l=1 \dots l_0$$

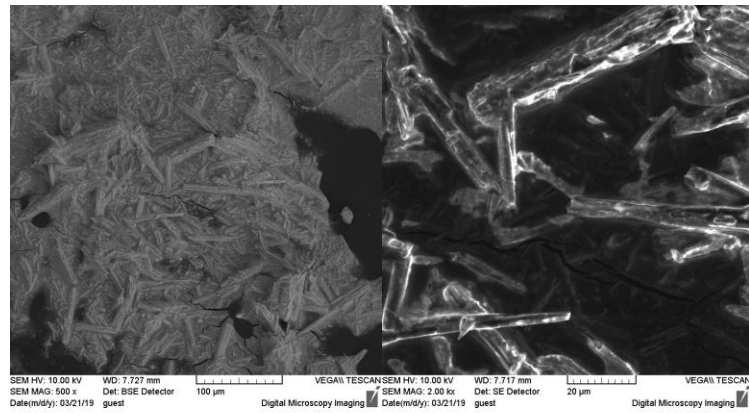
$$n_i = \bar{n}_f \exp \left(\sum_j a_{ij} \lambda_j + \sum_l a_{il} \lambda_l - g_i \right)$$

$$g_i^\circ = \Delta_f H^\circ(298) / RT - \Phi' / R + \begin{cases} \ln P^\circ, & \text{vapor} \\ 0, & \text{condensate} \end{cases}$$

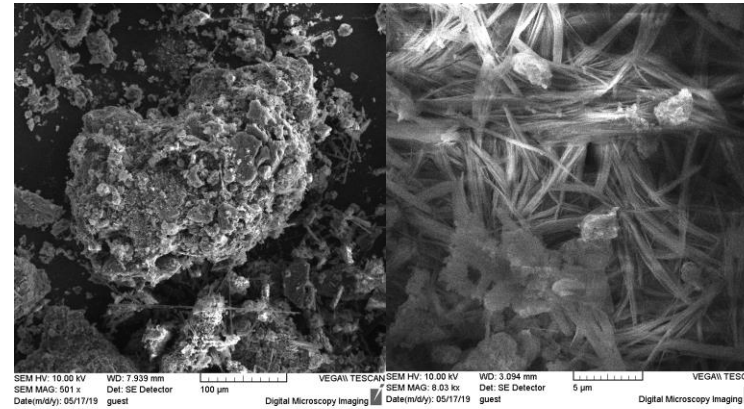


Электронная температура ≈ 11600 К
 Температура локального плазменного образования ≈ 1000 К

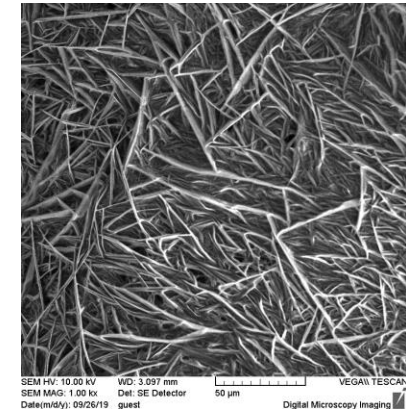
Электронная микроскопия углеродных структур



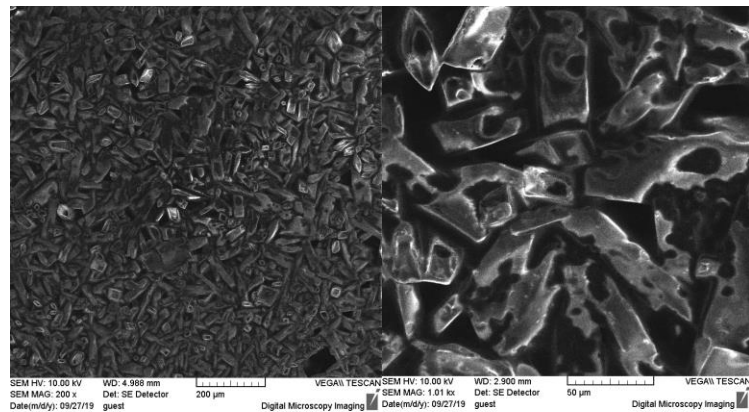
a



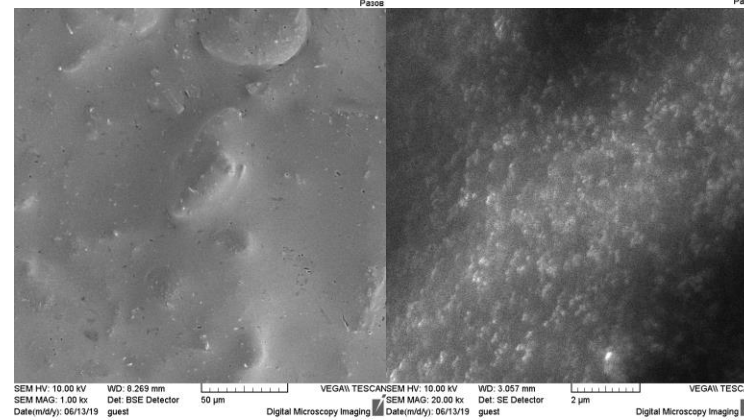
c



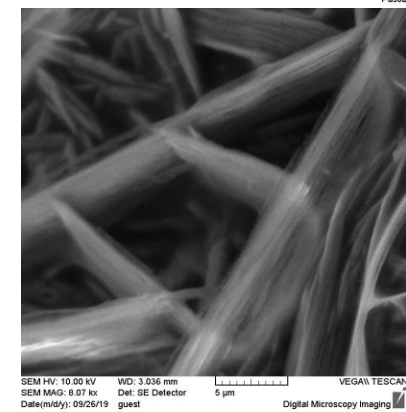
e



b



d



e

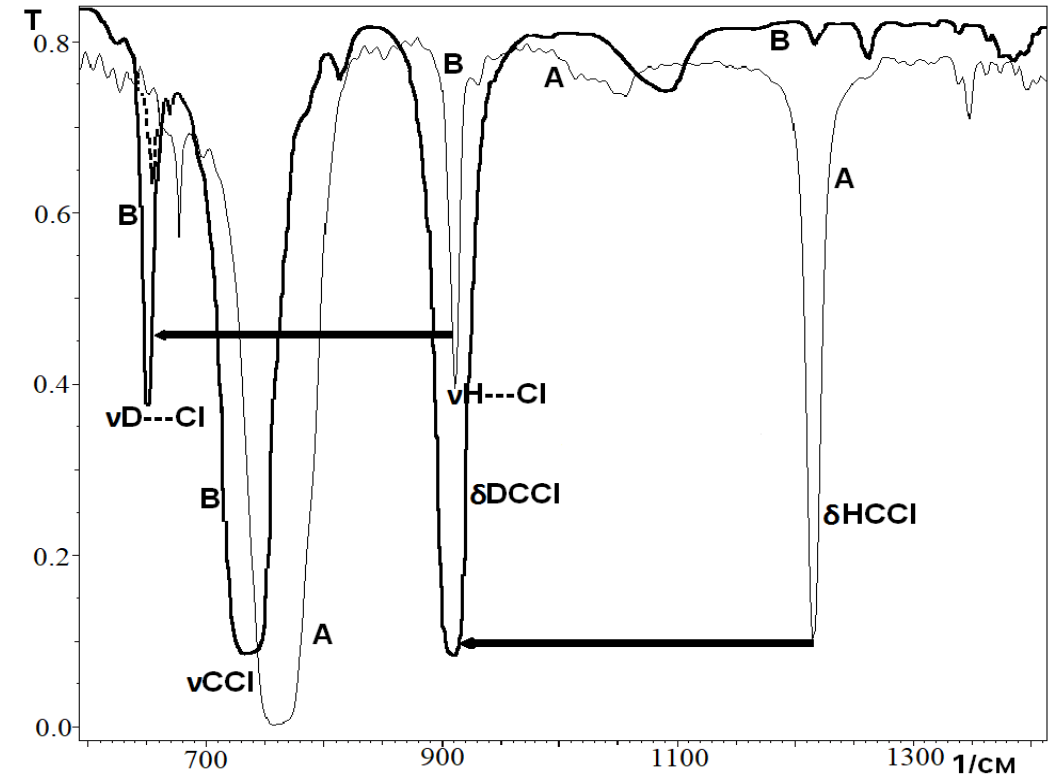
Изображения углеродных структур при трансформации субстратов: CH_2Cl_2 (*a*); $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-PPH}_3$ (*b*); CHCl_3 (*c*); $\text{CHCl}_3\text{-PPH}_3$ (*d*); $\text{CCl}_4\text{-PPH}_3$ (*e*)

Состав жидкофазных продуктов (ГХ-МС анализ)

Продукт	Субстрат				
	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ -PPh ₃	CHCl ₃	CHCl ₃ -PPh ₃	CCl ₄ -PPh ₃
Тетрахлорэтилен			81,7	75,9	61,8
Гексахлорбензол			10,5		24,4
Гексахлорэтан			6,4		4,4
Гексахлорбутadiен			1,4	2,2	4,4
Гексахлорфульвен				18,6	
Хлорэтан				1,3	
Трихлорэтилен	90,0	30,0		1,3	
Дихлорэтилен	6,7	3,8			
Бензол		66,2			
Дихлорацетилен	2,3				
Бутадиен	1,0				
Октахлорстирол				0,3	
Пентахлорбензол				0,4	1,3
Хлорбензол					1,8
Трихлорбензол					0,7
Тетрахлорбензол					1,2

ИК-спектроскопия углеродных структур

Субстрат	Область $\nu(\text{C-Cl})$	Область $\rho(\text{C-H})$, Ph	Область $\nu(\text{C-C})$
CH_2Cl_2	804, 541	723	-
$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-P(Ph)}_3$	804, 542	725 (плечо)	-
CHCl_3	542	-	-
$\text{CHCl}_3\text{-P(Ph)}_3$	542	724, 662	1120
$\text{CCl}_4\text{-P(Ph)}_3$	540	724, 681 (плечо)	1120, 1344



ИК-спектр углеродных структур
 CHCl_3 (A) и CDCl_3 (B)

Публикации по проекту

- 1) Статья «Допинг-эффект трифенилфосфина в индуцированной низковольтными разрядами конденсации тетрахлорметана» принята к публикации в журнале «Химия высоких энергий» / «High Energy Chemistry» (РИНЦ, список ВАК/ Scopus Q4, WoS Q4). Статья будет опубликована №1, том 54, 2020 года.
- 2) Статья «Plasma-chemical simulation fragmentation of chloroform in the liquid phase by direct electrical discharges» принята для публикации в журнале «Solid State Phenomena» (Scopus Q3, WoS).
- 3) Конгресс «ТЕХНОГЕН-2019». Доклад «Индукцированная низковольтными разрядами трансформация ди- и трихлорметана» отмечен дипломом за лучший секционный доклад в секции «Современные технические решения по очистке технологических газов, сточных вод, переработке зол от сжигания углеродсодержащего топлива, радиоактивных, органических и твердых бытовых отходов». Переводная рукопись работы «The transformation of di- and tri-chloromethane induced by low voltage discharge» принята организаторами конференции для публикации в издательстве «Knowledge E».
- 4) Свидетельство на ЭВМ № 2019614139 «Программа для управления блоком генерации низковольтных разрядов в индуцированных реакциях в жидкой фазе».
- 5) Подготовлена рукопись статьи для публикации в журнале «Plasma processes and polymers» (Scopus Q1, WoS Q1). Препринт работы будет загружен при сдаче отчета в кабинете КИАС.