

# Министерство образования и науки РФ



**Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева**

---

**Институт химии и проблем устойчивого развития**

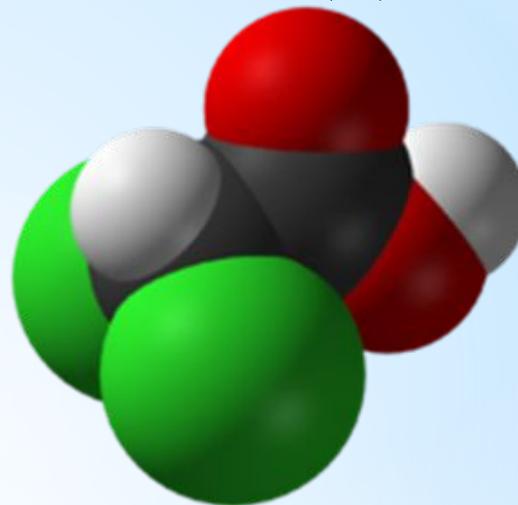
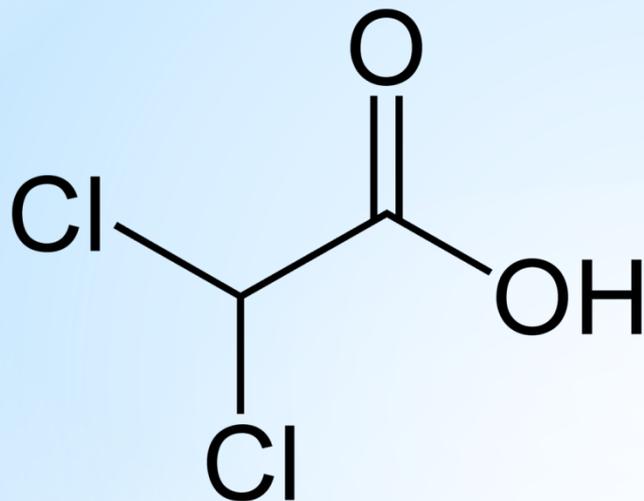
**Высший колледж рационального природопользования**

**Лаборатория кластерных и радикальных процессов, ИХФ РАН**

## **ПРОЦЕССЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В АТМОСФЕРЕ**

**Шартава Д.К., Васильев Е.С., Морозов И.И.**

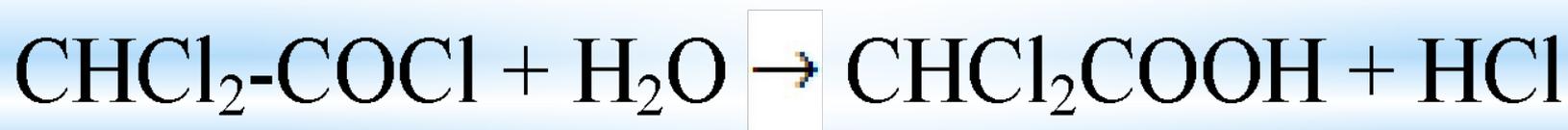
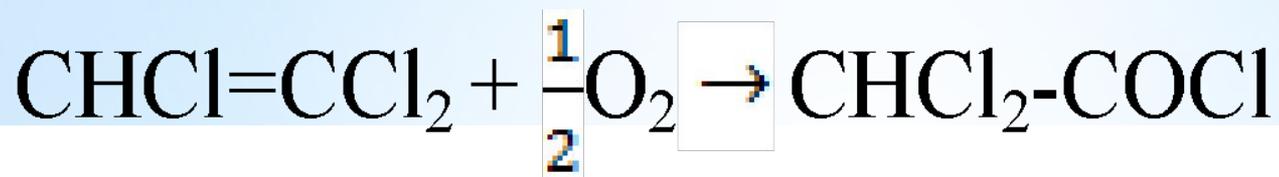
# Физико-химические свойства ДХК



| Свойство   | Значение |
|--|----------|
| Молярная масса, г/моль   | 128,94   |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                                     | 1,563    |
| Температура кипения, К   | 467      |
| Температура плавления, К   | 282-284  |
| Кислотность (рK <sub>a</sub> ), в водном растворе, при T = 298 К | 1,26     |
| Растворимость в воде при T = 293К, г/л                           | 86,3     |
| Давление паров, при T = 293 К, Па                                | 23,9     |

# Получение ДХК

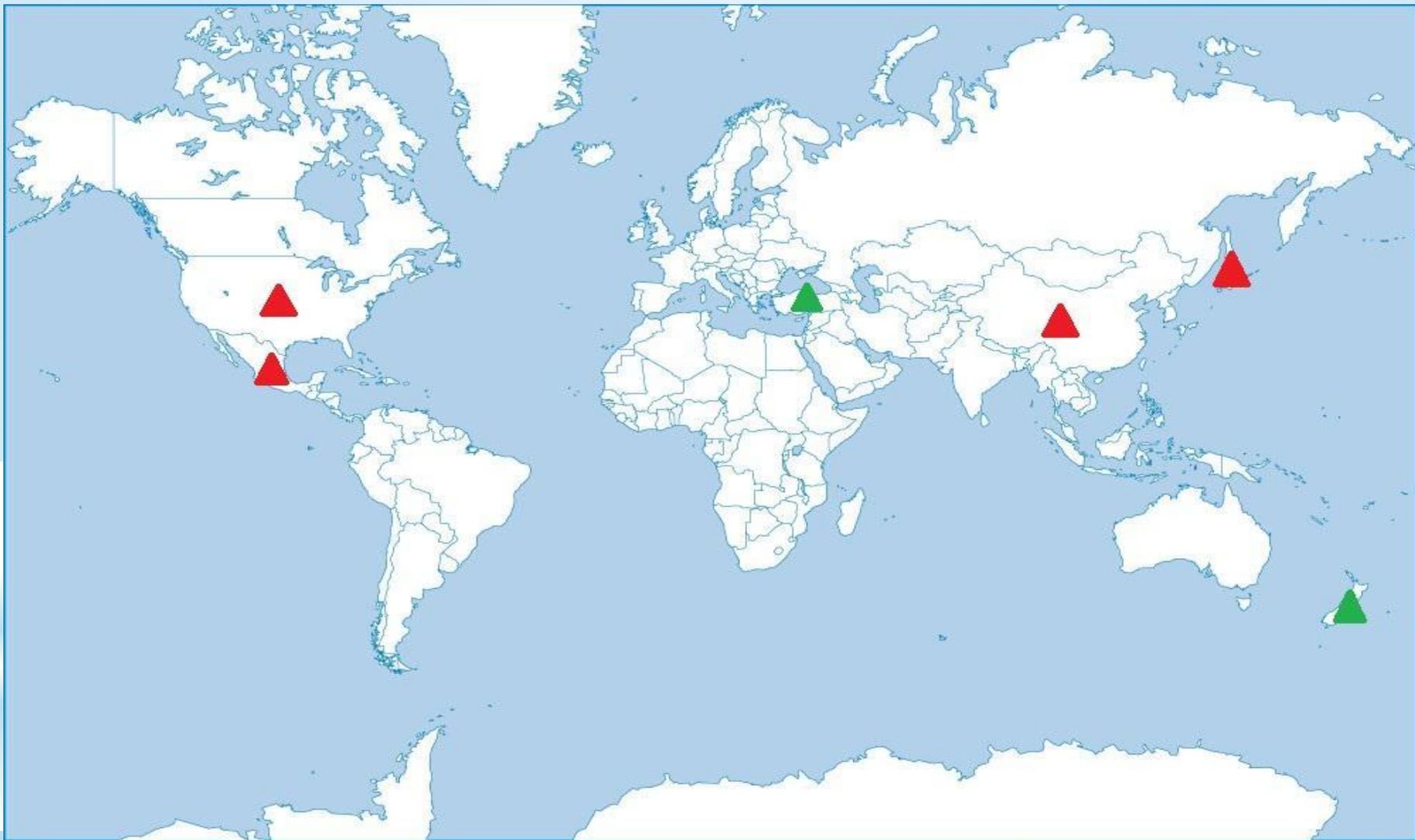
Наиболее распространенный метод производства для дихлоруксусной кислоты является гидролиз хлорангидрида, который получают окислением трихлорэтилена:



# Применение ДХК



# Производство ДХК в мире



# Токсикологическое действие ДХК

В 2002 г. Международное агентство по изучению рака (МАИР) отнесло ДХК к группе 2В (возможное канцерогенное действие на человека).

## Гигиенические нормативы ДХК

| Норматив        | ДХК                                     |
|-----------------|---|
| ПДК р.з.        | 4 мг/м <sup>3</sup> (3 класс опасности) |
| ОБУВ атм. возд. | 0,4 мг/м <sup>3</sup>                   |
| ОДУ хоз.-пит.   | 0,05 мг/л (2 класс опасности)           |

# Проблема хлорирования воды

## Концентрация ДХК в хлорированной воде бассейнов

| Страна      | Открытый бассейн, мкг/л | Крытый бассейн, мкг/л |
|-------------|-------------------------|-----------------------|
| Южная Корея |                         | 14,1-246              |
| Германия    | 6,5-562                 | 1,5-192               |
| США         | 52-647                  |                       |

## Концентрация ДХК в питьевой воде

| Страна    | Концентрация, мкг/л |
|-----------|---------------------|
| США       | 0,33-133            |
| Канада    | 8,1-12,7            |
| Финляндия | 2,2-42              |
| Испания   | 0,7-18,0            |
| Англия    | 3,12-15             |
| Греция    | 2,3-24,5            |
| Китай     | 0,3-12,9            |
| Австралия | 1-46                |

# Реакции ДХК в атмосфере

Концентрация радикалов ОН в атмосфере приблизительно составляет  $10^6$  молекул в  $\text{см}^3$ .



# Метод конкурирующих реакций



$$\ln \left( \frac{[\text{CHCl}_2\text{COOH}]_{-F}}{[\text{CHCl}_2\text{COOH}]_{+F}} \right) = \frac{k_1}{k_2} \cdot \ln \left( \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}]_{-F}}{[\text{C}_6\text{H}_{12}]_{+F}} \right)$$

F + A → продукты

F + B → продукты

$$\frac{d[A]}{d[t]} = -k_1 \cdot [A] \cdot [F]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_0^t [F] dt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = -k_1 \int_0^t [F] dt$$

$$\frac{\ln \left( \frac{[A]_0}{[A]_t} \right)}{\ln \left( \frac{[B]_0}{[B]_t} \right)} = \frac{-k_1 \int_0^t [F] dt}{-k_2 \int_0^t [F] dt} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k}{k_{\text{rel}}}$$

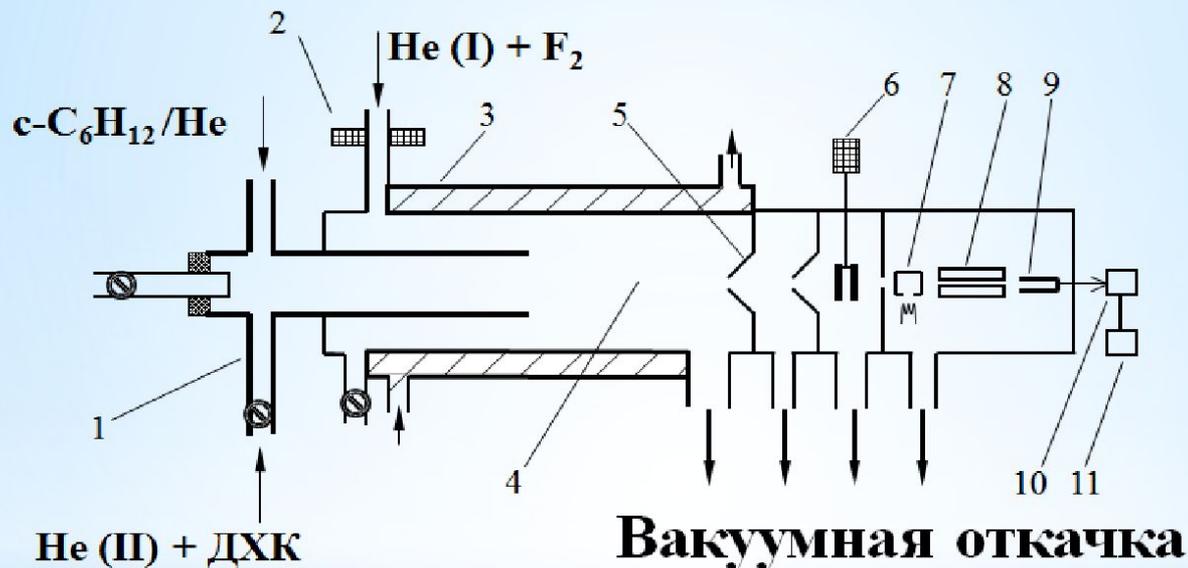
$$\frac{d[B]}{d[t]} = -k_2 \cdot [B] \cdot [F]$$

$$\int_{[B]_0}^{[B]_t} \frac{d[B]}{[B]} = -k_2 \int_0^t [F] dt$$

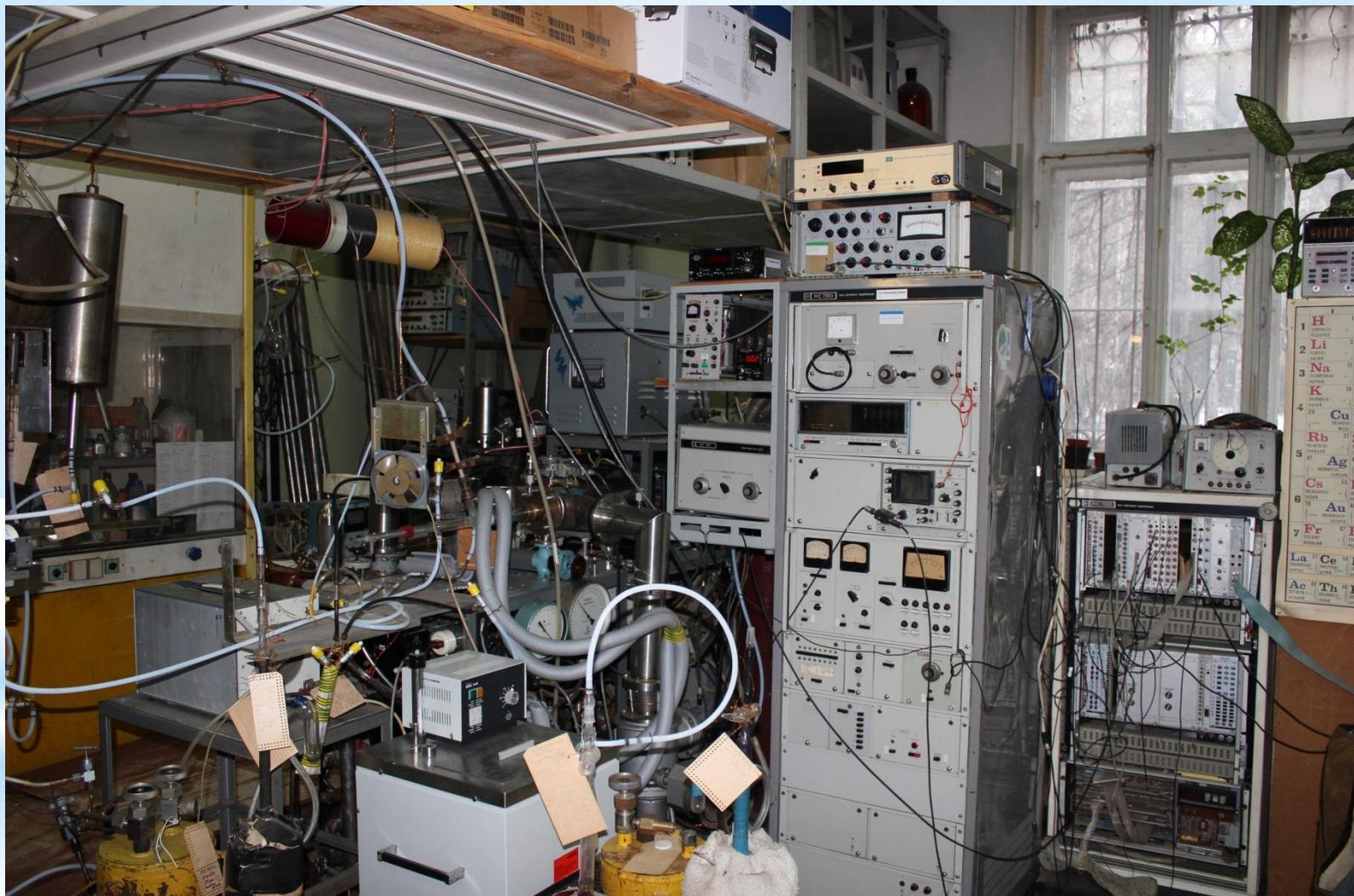
$$\ln \frac{[B]_0}{[B]_t} = -k_2 \int_0^t [F] dt$$

# Экспериментальная установка

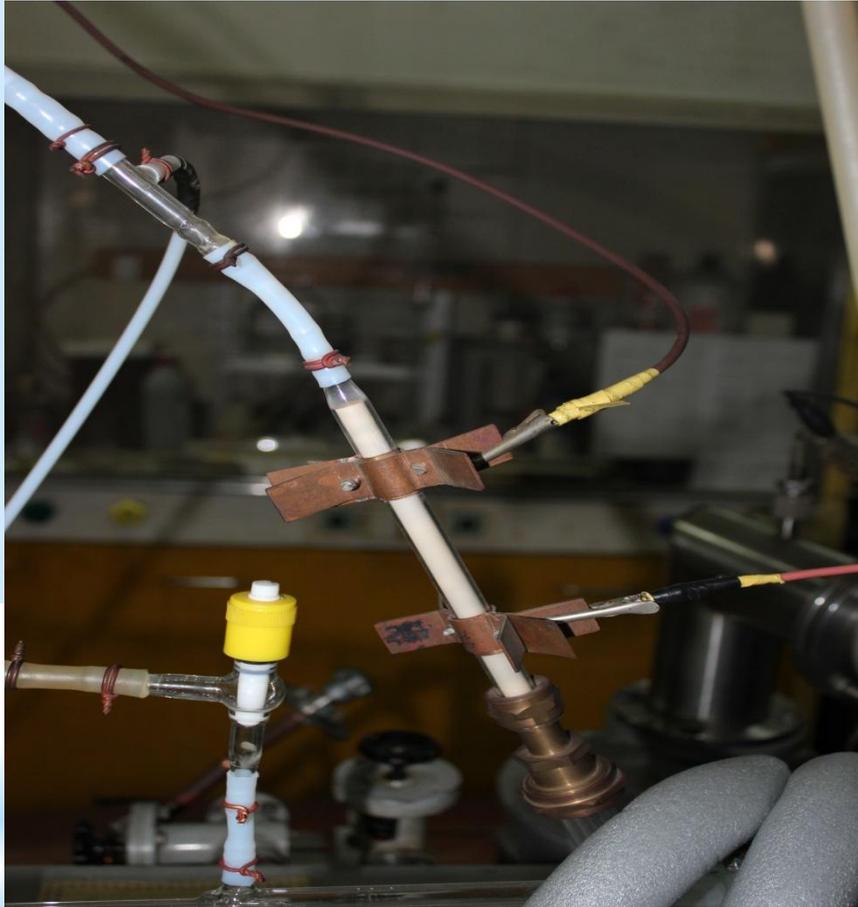
## Проточный реактор с масс-спектрометром



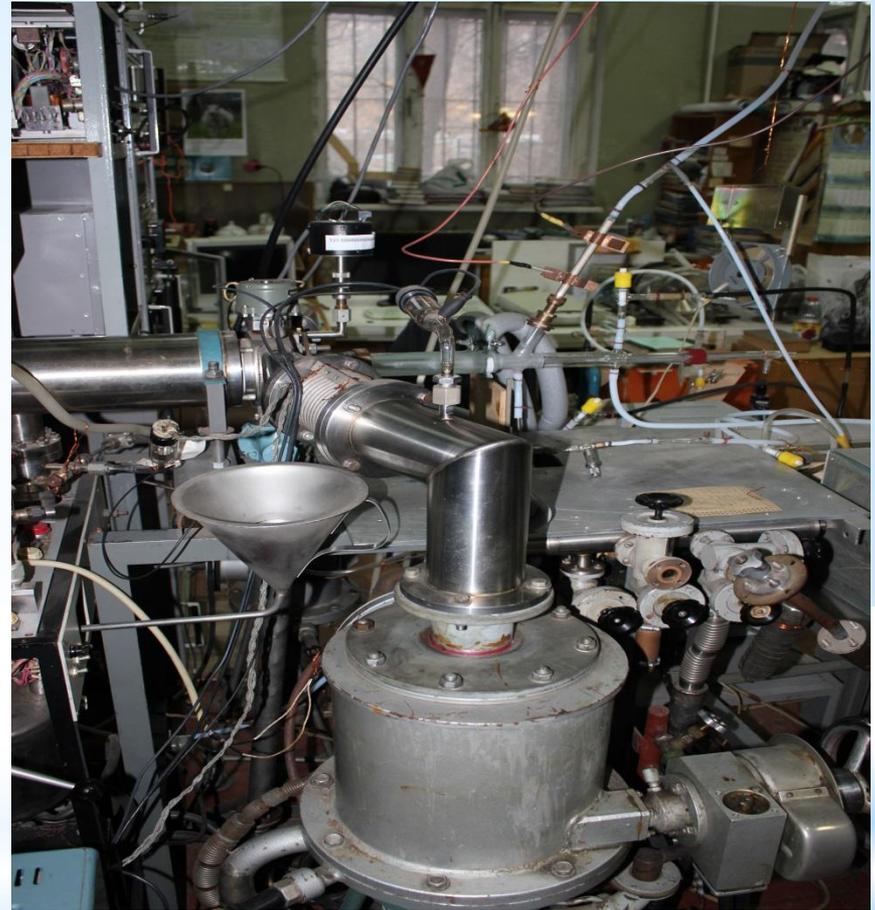
# Экспериментальная установка



# Экспериментальная установка

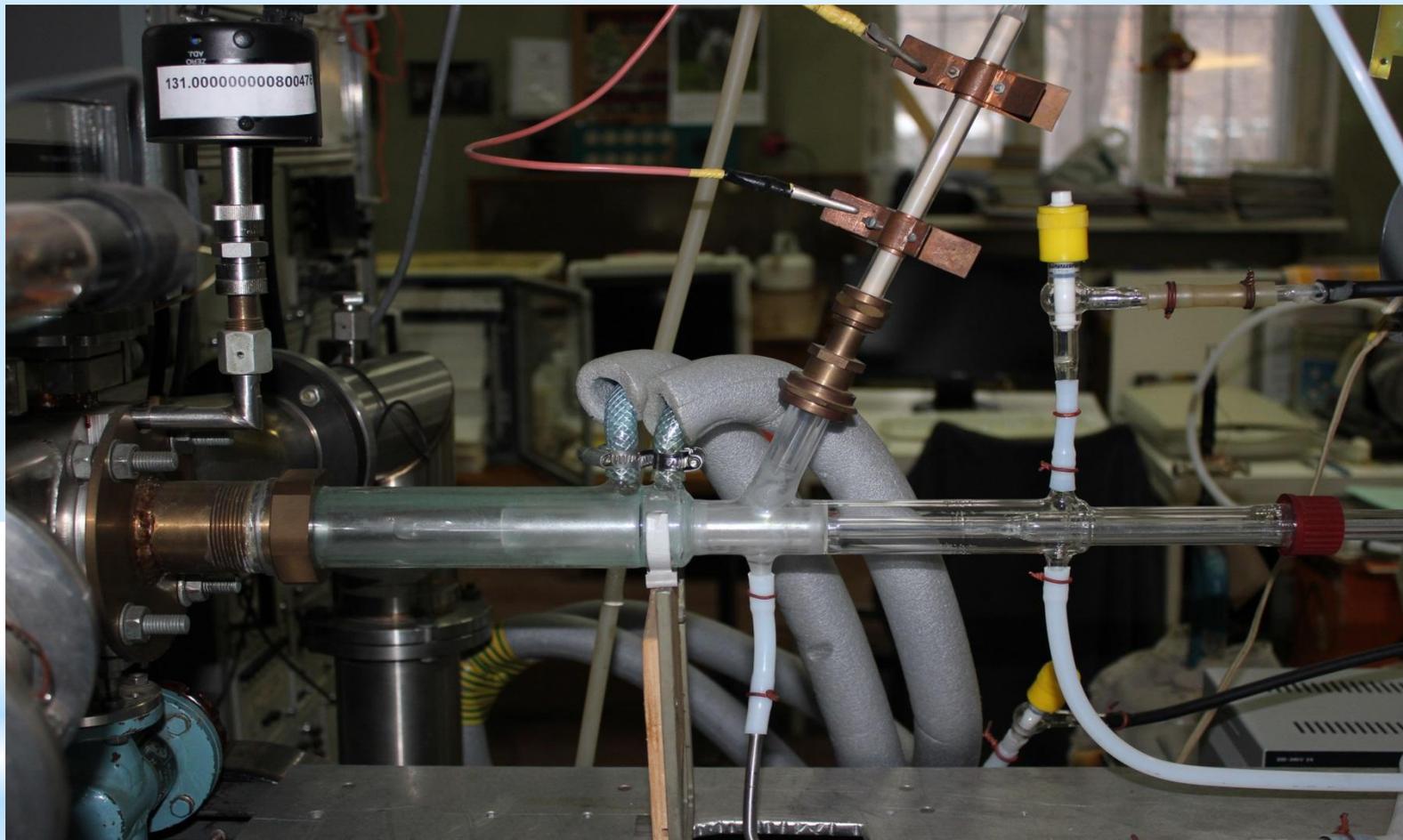


**Разряд**



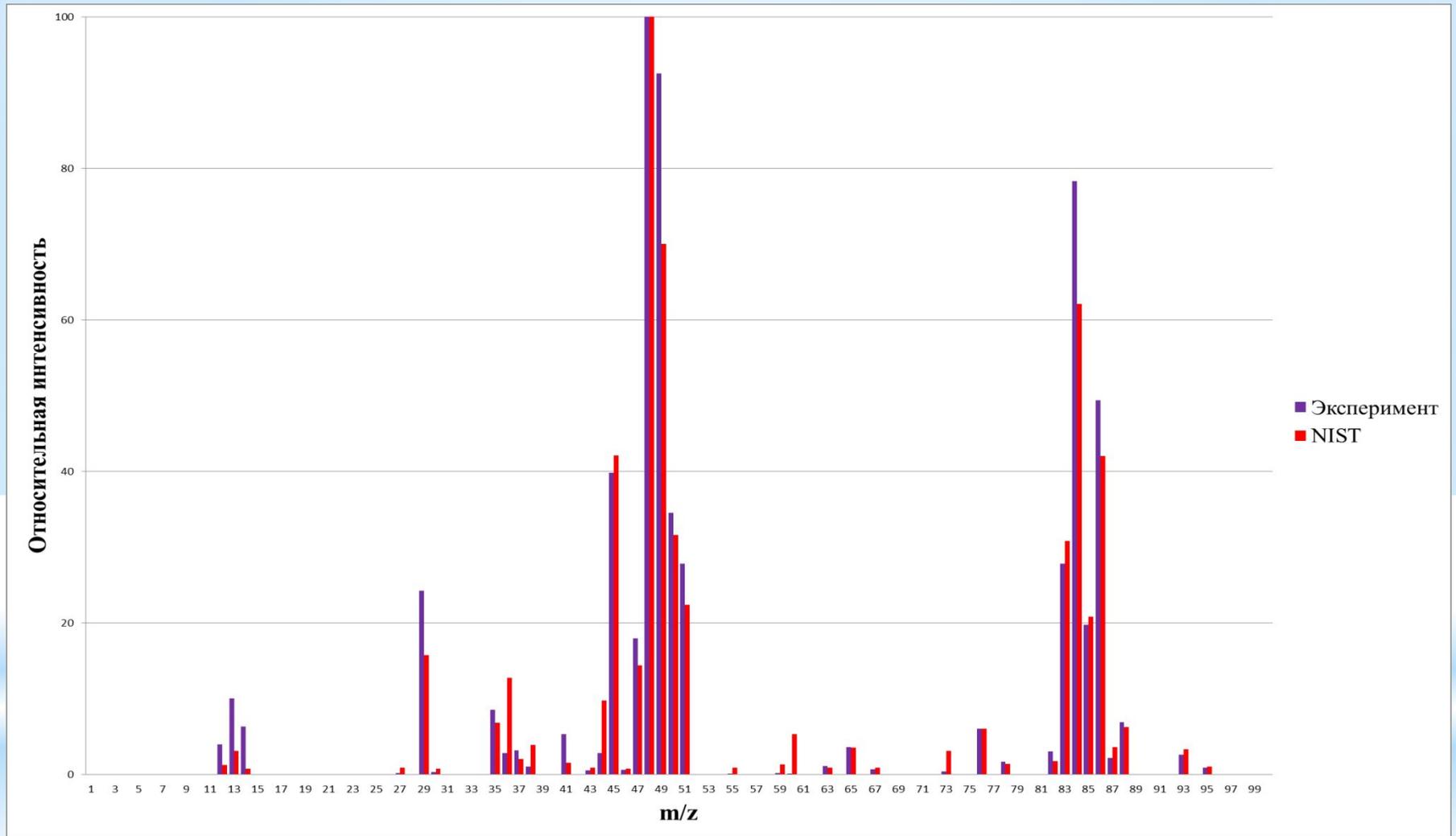
**Система вакуумной откачки  
(паромасляный насос)**

# Экспериментальная установка



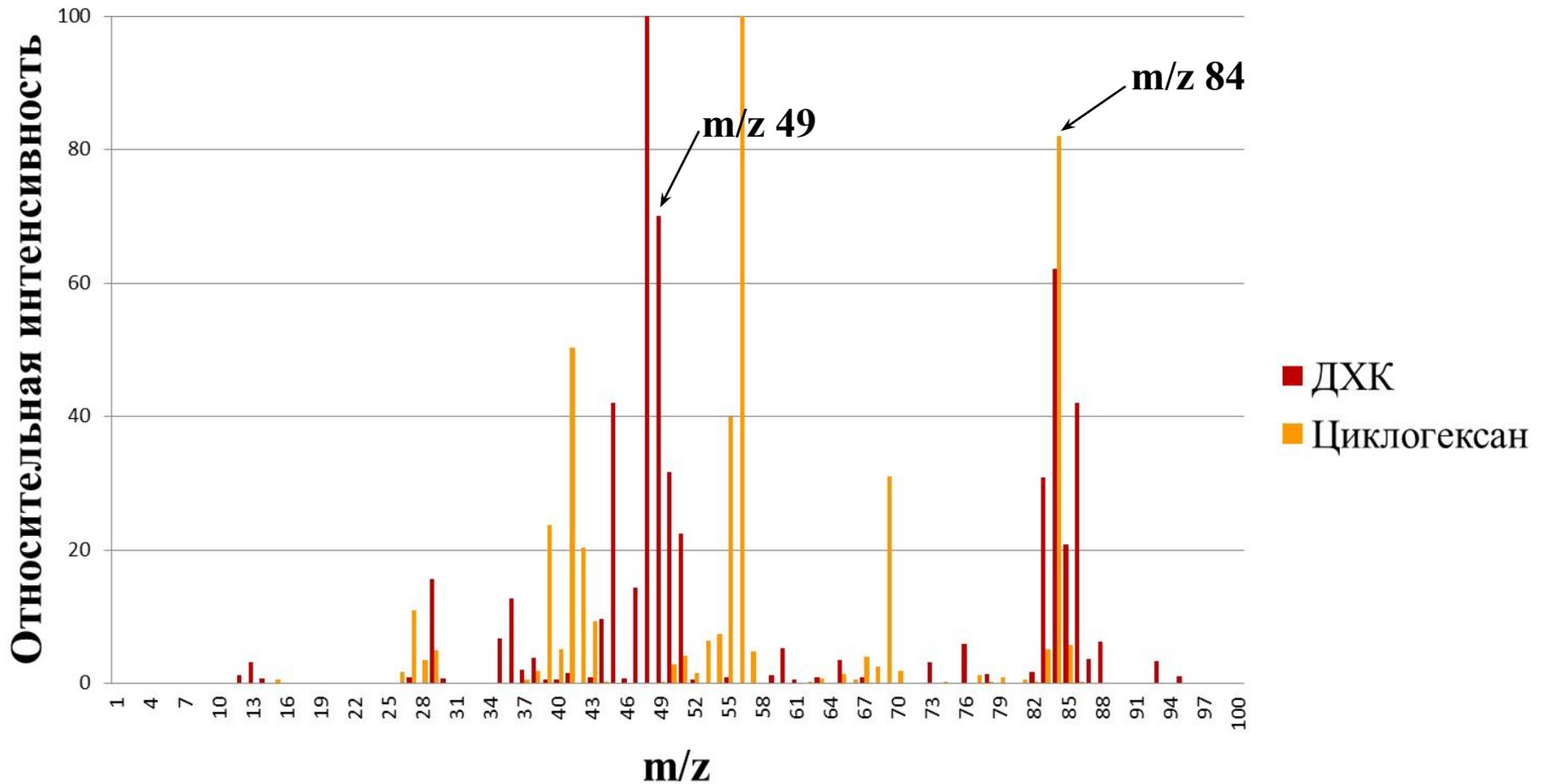
Реактор

# Результаты эксперимента



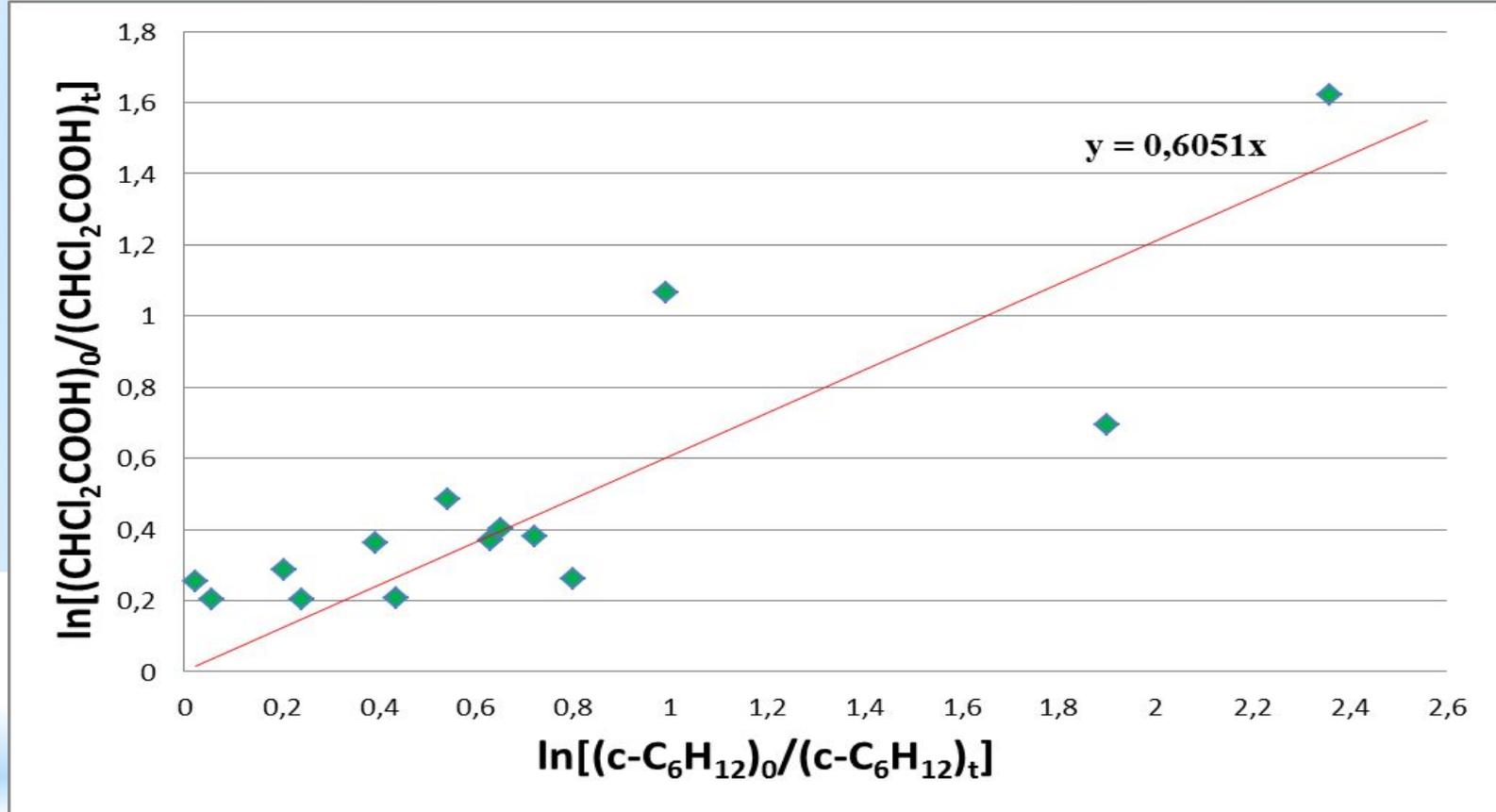
Сравнительный масс-спектр ДХК

# Результаты эксперимента



Совместный масс-спектр ДХК и циклогексана

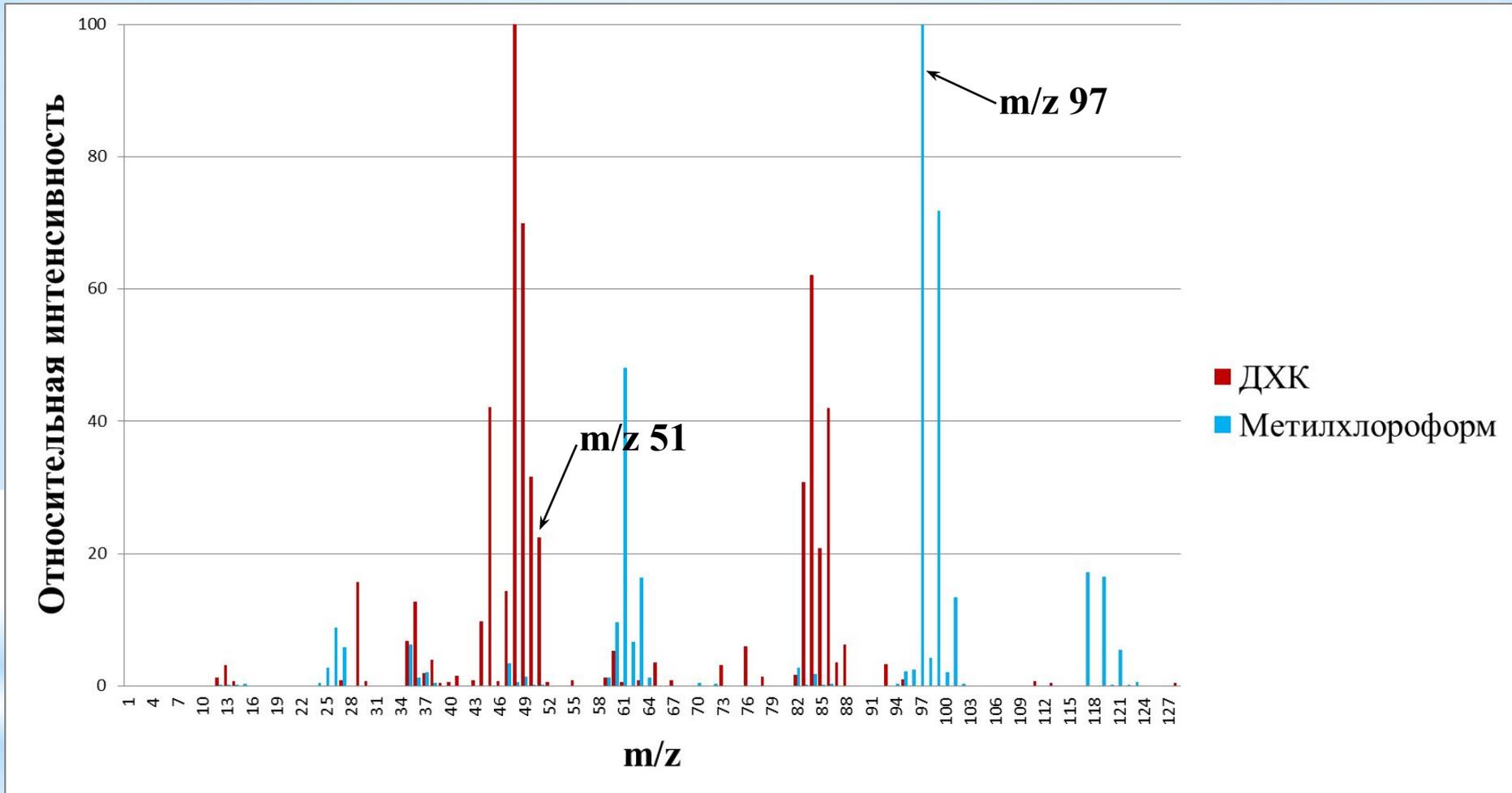
# Результаты эксперимента



Соотношение между расходом молекул дихлоруксусной кислоты и циклогексана в реакции с атомарным фтором

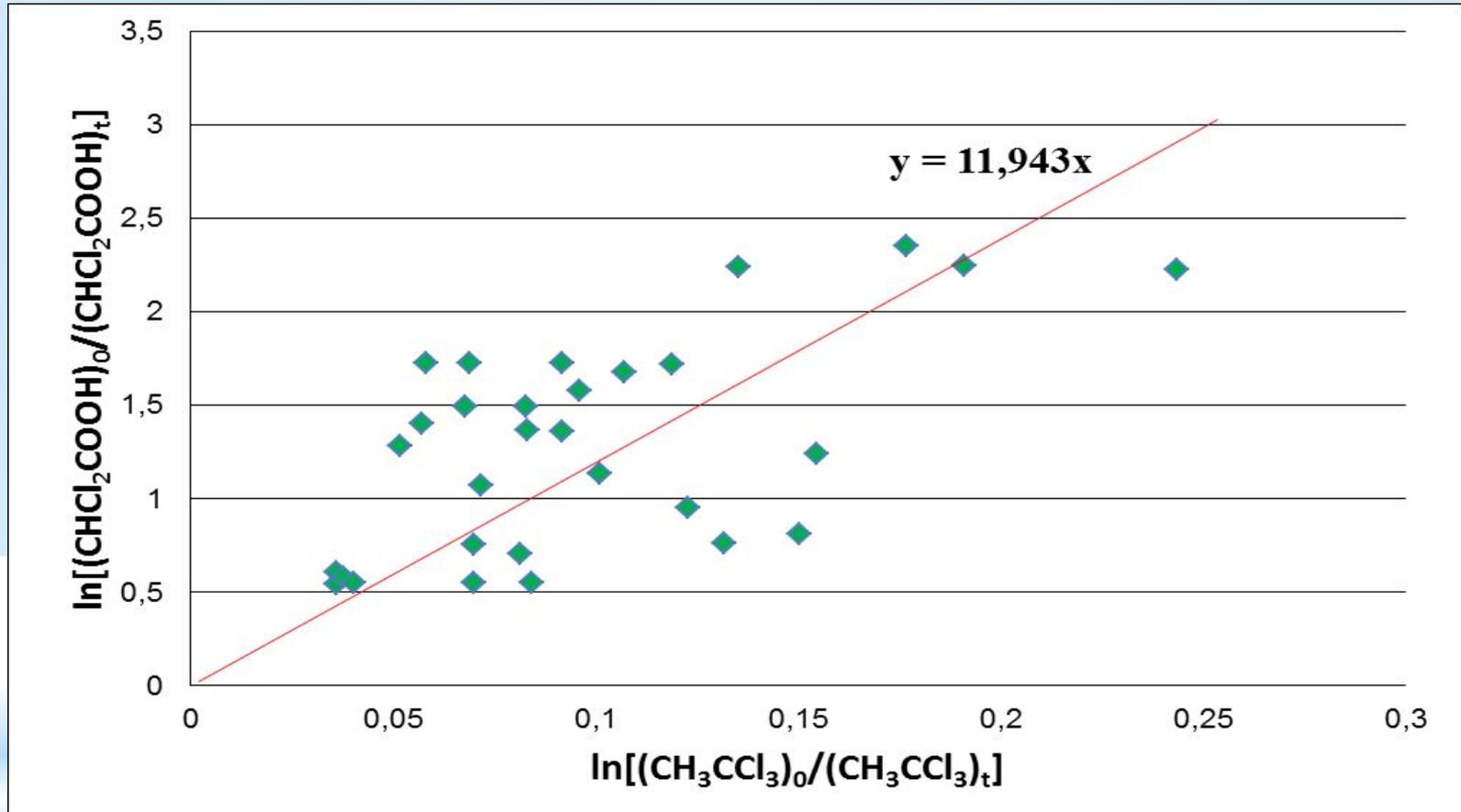
$$k_{\text{F}+\text{CHCl}_2\text{COOH}} = (7,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$$

# Результаты эксперимента



Совместный масс-спектр ДХК и метилхлороформа

# Результаты эксперимента



Соотношение между расходом молекул дихлоруксусной кислоты и метилхлороформа в реакции с атомарным фтором

$$k_{\text{F}+\text{CHCl}_2\text{COOH}} = (8,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$$

# Выводы

| Реакция                         | Конкурирующее вещество           | Значение константы,<br>$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
|---------------------------------|----------------------------------|---|
| <b>F + CHCl<sub>2</sub>COOH</b> | CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> | $(8,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$  |
|                                 | C-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | $(7,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$  |

**Среднее значение константы скорости реакции  
составляет:**

$$k_{\text{F+CHCl}_2\text{COOH}} = (8,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Спасибо за внимание!**

