

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИОКСИНОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СЖИГАНИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Бердников В.И.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (*berdnikov-cher@mail.ru*)
Гудим Ю.А.², д.т.н., профессор

¹ ПК «Технология металлов»
(454106, Россия, г. Челябинск, ул. Косарева, 63)
² Южно-уральский государственный университет
(454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. При высокотемпературном (выше 1600 °C) сжигании хлорсодержащих отходов мгновенно разрушаются все органические соединения, в том числе диоксины, фураны, хлорфенолы и прочие. Последующее охлаждение хлорсодержащего газа до температур ниже 500 °C создает условия для вторичного синтеза диоксинов. Показано, что вероятность диоксинообразования в этом случае возрастает при повышении содержания кислорода, хлора и фтора в отходящем газе, но при снижении содержания серы в нем. Для эффективного подавления вторичного диоксинообразования необходимо проводить сжигание отходов при минимальном остаточном содержании кислорода в газе, а высокие содержания хлора и фтора снижать высокотемпературной (при 600 – 1000 °C) нейтрализацией газа химическими соединениями щелочных или щелочноземельных элементов (например, путем вдувания в газ порошкообразного карбоната натрия).

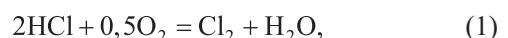
Ключевые слова: диоксины, высокотемпературное сжигание, хлорсодержащие материалы.

Диоксинообразные химические соединения (диоксины) представляют собой органические вещества с углеводородной основой, но дополнительно содержащие в своем составе хлор и кислород. Например, брутто-формула наиболее экологически опасного изомера тетрахлордibenzo-пи-диоксина имеет следующий вид: $C_{12}H_4Cl_4O_2$. Очевидно, что технологические процессы, в которых углеводородное сырье, содержащее хлор, сжигается посредством воздуха или кислорода должно обязательно контролироваться на наличие диоксинов в продуктах сжигания. Но этот контроль весьма сложный и дорогой. Поэтому для вновь разрабатываемых технологий сжигания должны заблаговременно находиться решения, исключающие возможность диоксинообразования.

В настоящее время интенсивно исследуют и отрабатывают методы переработки твердых бытовых отходов (ТБО), содержащих до 1 % хлора. Прежние технологии, основанные на использовании низкотемпературных агрегатов топочного типа, уже не устраивают по причине низкой производительности и невысокой экологической безопасности процесса. Поэтому предпринимаются попытки приспособить для этих целей высокотемпературные и высокопроизводительные металлургические агрегаты подового или шахтного типа – печь Ванюкова [1], агрегаты Ромелт [2] и Магма [3], а также установки плазменного типа [4] и др. Действующие на металлургических заводах системы газоочистки малопригодны для утилизации хлорсодержащих газов, и поэтому потребуется их проектировать заново.

О механизме диоксинообразования на сегодняшний день достоверно известно следующее. Хлор явля-

ется чрезвычайно активным химическим элементом и поэтому в свободном виде в природе не встречается, а преимущественно в форме прочных неорганических хлоридных соединений с щелочными или с щелочноземельными элементами (Na, K, Ca, Mg и др.). Органические диоксинообразные соединения присутствуют в сырьевых материалах в меньших количествах, но они также являются достаточно прочными и поэтому могут сохраняться неограниченно долго. При низкотемпературном (до 1200 °C) сжигании диоксины разрушаются в течение 2 с, при высокотемпературном (около 1700 °C) – в течение $5 \cdot 10^{-6}$ с [5]. Кроме того, при высокотемпературном сжигании разрушаются все прочие хлорсодержащие соединения, образуя хлористый водород HCl и в небольшом количестве атомарный хлор Cl. Однако при последующем охлаждении продуктов сгорания в кислородсодержащей среде в диапазоне температур 200 – 450 °C происходит химическая реакция



известная в технической литературе как процесс Ди-кона (Deacon) [5]. В результате этой реакции образуется свободный хлор Cl₂, который при содействии некоторых природных катализаторов (хлоридов меди, железа и др.) запускает синтез диоксинов. Образовавшиеся кристаллы диоксина ассимилируются активной поверхностью пыли, содержащейся в газе. Считается, что быстрое охлаждение газа («закалка») в указанном интервале температур сможет предотвратить диоксинообразование.

Таким образом, при высокотемпературном сжигании опасно лишь вторичное диоксинообразование в процессе охлаждения продуктов сжигания (механизме «denova» [5]). Однако этой информации явно недостаточно для понимания всего процесса в целом. Например, неясно, почему нет четкой зависимости развития диоксинообразования от содержания хлора в перерабатываемых отходах, а также как диоксинообразование зависит от других химических процессов, одновременно происходящих при сжигании материалов.

Для решения этих вопросов может оказаться эффективным применение многокомпонентного термодинамического анализа (МТА) [6]. Такой анализ сравнительно простой термодинамической системы С–О–Н–Cl [7, 8] не смог прояснить ситуацию. Поэтому применили метод МТА к анализу системы, включающей 18 химических элементов, обычно присутствующих в ТБО. Для расчетов использовали рабочую программу и базу данных Terra [9], учитывающую для этой системы термодинамическую информацию по 780 химическим компонентам. Проведенные расчеты показали, что для установления основных закономерностей процесса достаточно рассмотрения упрощенной системы С–О–Н–N–S–Cl–F, учитывающей информацию лишь по 40–50 химическим компонентам. Принятую расчетную модель использовали для имитации поведения рабочего газа при охлаждении его с 1800 до 100 °C.

Элементарный состав газа при температуре 1800 °C должен соответствовать исходному элементному составу ТБО за вычетом элементных составов металла и шлака, образующихся в процессе сжигания, но с добавлением элементного состава окислителя (кислорода или воздуха) и топлива (природного газа, угля), если процесс сжигания не являлся автогенным. Содержание кислорода в газе должно быть таким, чтобы его хватило для дожигания оксида углерода, водорода и серы. При этом водород должен дожигаться не весь, а только тот, который не расходуется на обязательное образование в газе трех кислотообразующих компонентов – HCl, HF и H₂SO₄ (или H₂S). Такое условие для определения потребного расчетного содержания O_{расч} кислорода в газе можно отразить балансовым уравнением:

$$\begin{aligned} O_{\text{расч}} &= \frac{32}{12} C + \frac{64}{32} S + \frac{16}{2} \left(H - \frac{1}{35,5} Cl - \frac{2}{32} S - \frac{1}{19} F \right) - \\ &- m = 2,667C + 8H + 1,5S - 0,225Cl - 0,421F - m, \quad (2) \end{aligned}$$

здесь символы химических элементов означают количества этих элементов в процентах по массе, а константа $m = 0,3$ – поправку, связанную с дополнительным расходом кислорода по неучтенным маломасштабным химическим реакциям.

Исходя из этого, можно определить кислородный потенциал φ газовой фазы, как отношение фактической концентрации О кислорода в газе к его расчетной:

$$\varphi = \frac{O}{O_{\text{расч}}}. \quad (3)$$

Для окислительной газовой среды имеет место $\varphi > 1$, для восстановительной – $\varphi < 1$. Нейтральное ($\varphi = 1$) состояние труднодостижимо, и на практике вряд ли сможет быть реализовано.

В табл. 1 приведены характерные расчетные составы охлаждаемого газа. Кислородные составы 1 и 2 имеют незначительные отклонения от нейтрального состояния, а для составов 3 и 4 подобные отклонения составляют около 4 %. Низкое содержание азота в газе типично для процессов, где в качестве окислителя используется не воздух, а технический кислород. В табл. 2 для составов 1 и 2 приведены рассчитанные методом МТА содержания основных компонентов газа в начале и в конце охлаждения, а также на промежуточном (при 1000 °C) этапе. Аналогичные расчеты для составов 1–4 через каждые 50–100 °C периода охлаждения газа позволили установить химические реакции, происходящие в ходе охлаждения (табл. 3). Из представленных данных складывается следующая картина химического процесса.

Изначально при температуре 1800 °C в газовой среде всех типов в значительных количествах присутствует диоксид серы SO₂, хлористый водород HCl и фтористый водород HF. Диоксид серы при охлаждении в окислительной газовой среде трансформируется в триоксид серы SO₃ и позже – в гидрооксид серы H₂SO₄ (рис. 1, a), а при охлаждении в восстановитель-

Таблица 1

Элементный состав охлаждаемого газа

Состав	Содержание химических элементов, %								O _{расч} , %	φ
	O	N	C	H	Cl	S	F	Na		
1	74,20	3,7	18,9	3,0	0,1	0,05	0,05	–	100	74,14
2	74,10	3,8	То же	–	То же	То же				
3	77,20	0,7	–//–	–//–	–//–	–//–	–//–	–	–//–	–//–
4	71,10	6,8	–//–	–//–	–//–	–//–	–//–	–	–//–	–//–
5	74,43	3,2	18,95	–//–	–//–	–//–	–//–	0,22	–//–	74,27
										1,002

Таблица 2

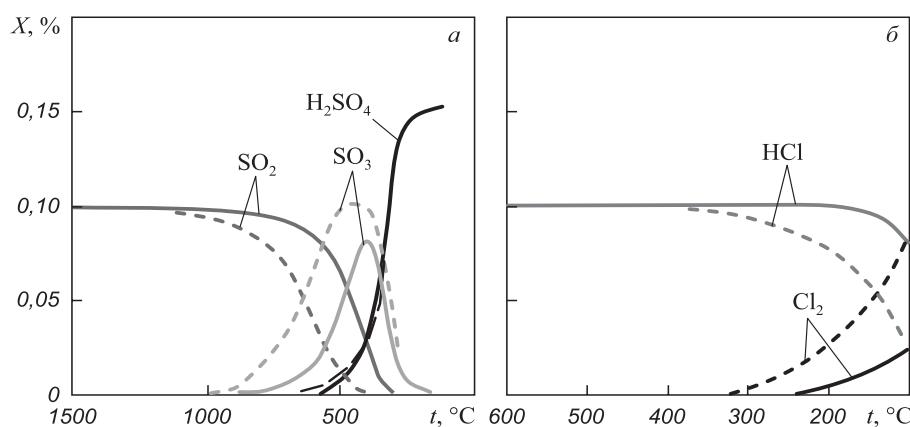
Содержание химических компонентов в газе

<i>t</i> , °C	Содержание химических компонентов, %																
	O ₂	O	CO	CO ₂	H ₂	OH	H ₂ O	HCl	Cl	Cl ₂	SO ₂	SO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ S	HF	N ₂	NO
Состав 1																	
1800	0,751	0,005	1,186	67,4	0,017	0,144	26,5	0,099	0,004	0	0,100	0	0	0	0,053	3,68	0,038
1000	0,031	0	0	69,3	0	0	26,8	0,103	0	0	0,100	0,001	0	0	0,053	3,70	0
100	0	0	0	69,3	0	0	26,7	0,079	0	0,023	0	0	0,153	0	0,053	3,70	0
Состав 2																	
1800	0,689	0,005	1,238	67,3	0,018	0,142	26,5	0,099	0,004	0	0,100	0	0	0	0,053	3,78	0,037
1000	0	0	0,077	69,1	0,003	0	26,7	0,103	0	0	0,100	0	0	0	0,053	3,80	0
100	0	0	0	69,3	0	0	26,7	0,103	0	0	0,004	0	0	0,046	0,053	3,80	0

Таблица 3

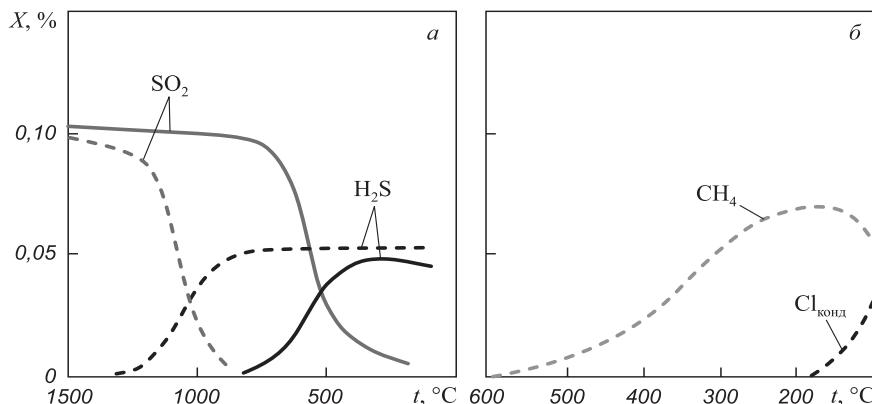
Химические реакции в охлаждаемом газе

Химический процесс	Химические реакции	Температура протекания реакций, °C, для составов			
		1 ($\varphi = 1,001$)	2 ($\varphi = 0,999$)	3 ($\varphi = 1,041$)	4 ($\varphi = 0,959$)
Молизация диссоциатов	$2O = O_2$; $OH + H = H_2O$; $H + Cl = HCl$	1400 – 1800	1400 – 1800	1400 – 1800	1400 – 1800
Дожигание CO и H ₂	$2CO + O_2 = 2CO_2$; $2H_2 + O_2 = 2H_2O$	1000 – 1800	100 – 1800	1000 – 1800	100 – 1800
Образование H ₂ SO ₄	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$; $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$	200 – 600	–	200 – 600	–
Образование Cl ₂	$4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O$	100 – 300	–	100 – 500	–
Образование H ₂ S	$SO_2 + H_2 = H_2S + O_2$	–	300 – 1000	–	800 – 1500
Образование CH ₄	$4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$	–	–	–	100 – 600
Образование C _{конд}	$2CO = C_{\text{конд}} + CO_2$	–	–	–	100 – 200

Рис. 1. Изменения концентраций химических компонентов *X* при охлаждении газа составов 1 (—) и 3 (---)Fig. 1. Changes in concentration of chemical compounds *X* at cooling of gas of the compounds 1 (—) and 3 (---)

ной среде – в сероводород H₂S (рис. 2, *a*). Хлористый водород в газе восстановительного типа сохраняется в неизменном виде при охлаждении вплоть до 100 °C, а в газе окислительного типа взаимодействует с избыточным кислородом при температурах ниже 300 °C, образуя свободный хлор Cl₂ по химической реак-

ции (1) (рис. 1, *б*). Избыток недогоревшего водорода в газе восстановительного типа вызывает при пониженных температурах образование метана, а избыток оксида углерода – образование по реакции Белла-Будуара сажистого (конденсированного) углерода C_{конд} (рис. 2, *б*). Хлористый фтор при охлаждении газа лю-

Рис. 2. Изменения концентраций химических компонентов X при охлаждении газа составов 2 (—) и 4 (---)Fig. 2. Changes in concentration of chemical compounds X at cooling of gas of the compounds 2 (—) and 4 (---)

бого типа остается химически стойким и в реакциях не участвует.

Таким образом, подтверждается предположение [5], о том что образование свободного хлора возможно лишь в окислительной газовой среде. Но не подтверждается мнение, что пик этого процесса приходится на температуру 350 °C, так как термодинамические условия благоприятствуют непрерывному росту восстановления хлора вплоть до температуры 100 °C. Следовательно, при температуре ниже 350 °C нарастает кинетическое торможение процесса, и образование хлора идет на спад. Основная причина такого торможения состоит, по-видимому, в том, что температура плавления диоксина составляет величину, близкую к пиковой температуре – 320 – 325 °C. При этой температуре диоксин переходит из жидкой фазы в твердую, т.е. в кинетически менее активную фазу.

Также находит подтверждение и отмеченное в работе [5] отсутствие корреляции между содержанием хлора в отходах и результатами диоксинообразования. Из формулы (2) видно, что знаки у членов при хлоре и сере различаются, следовательно, эти вещества в газе являются конкурентами в «борьбе» за свободный кислород. Из отношения $(0,225/1,5 = 0,15)$ коэффициентов при этих элементах следует, что одна массовая единица хлора может быть нейтрализована 0,15 массовыми единицами серы (рис. 3). Этим, например, объясняется тот факт, что при сжигании высокозольных углей, содержащих до 0,3 % хлора и значительное содержание серы, диоксины в продуктах сжигания не обнаруживаются. Из рис. 3 также следует, что результаты расчета совместного воздействия хлора и серы на процесс по балансовому уравнению (2) почти не отличаются от результатов полного точного расчета его методом МТА.

Наоборот, совпадение знаков членов при хлоре и фторе в выражении (2) свидетельствует о том, что они являются «союзниками» в связывании свободного во-

дорода. Это в свою очередь приводит к возрастанию в газе содержания свободного кислорода и, следовательно, к росту содержания свободного хлора. Сказанное подтверждается, например, расчетом значений кислорода и хлора при температуре 100 °C и следующем изменении состава I:

Состав I	O_2 , %	Cl_2 , %
Исходный (0,05 % F)	0,0006	0,0232
Скорректированный (0,10 % F)	0,0155	0,0503

Основным поставщиком фтора в отходы считаются полимерные материалы.

Выявленные таким образом основные особенности химического процесса сжигания отходов позволяют решить вопрос – как устранить или существенно снизить диоксинообразование без ущерба для остальных экологических показателей процесса.

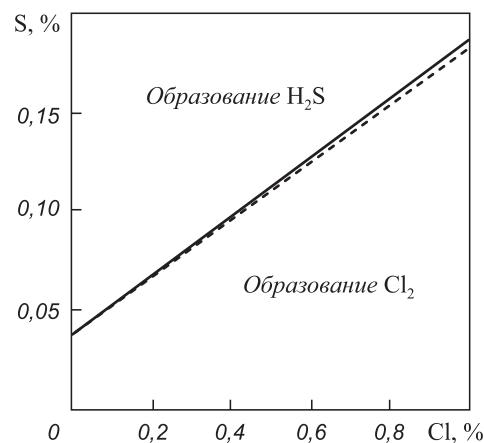
Рис. 3. Условия образования компонентов H_2S и Cl_2 при температуре 100 °C в зависимости от содержания серы и хлора в отходах:
— расчет по методу МТА; --- расчет по формуле (2)Fig. 3. Conditions of formation of H_2S and Cl_2 elements at 100 °C depending on sulfur and chlorine content in tailings:
— calculated using MTA method; --- calculated using formula (2)

Таблица 4

Переработка отходов с формированием восстановительной газовой среды действительно позволит полностью исключить диоксинообразование. Но, как показывает опыт газовых промыслов, возникнут серьезные проблемы с нейтрализацией конечных (сероводорода, метана, сажистого углерода, и при определенных условиях – аммиака) продуктов процесса. Поэтому наилучшим вариантом является сжигание отходов в так называемом «слабоокислительном» режиме. На практике это выражается организацией непрерывного мониторинга содержания кислорода в отходящем газе. При этом за норму следует принять содержание кислорода в газе около 1 %. Из работы [5] при $O < 1\%$ диоксины в газе вообще не обнаруживаются.

Перспективы борьбы с диоксинообразованием посредством «закалки» газа неясны, поскольку кинетика этого процесса не изучалась. Некоторые возможности может предоставить корректировка состава исходной шихты, например, путем увеличения содержания серы в отходах. Но нейтрализация сернистых газов является столь же сложной операцией, как и нейтрализация хлорсодержащих газов.

Радикальное решение этого вопроса состоит в том, чтобы вообще не допускать хлора в газ или же существенно ограничить его количество в газе посредством нейтрализации химическими соединениями щелочных или щелочноземельных элементов. Загрузка этих химикатов непосредственно в отходы неперспективна – большая часть их, особенно щелочноземельных компонентов, при сжигании перейдет в шлак в форме оксидных, а не хлоридных соединений. Поэтому следует вводить их в поток отходящего газа при температурах 600 – 1000 °C. Наиболее приемлемые варианты подобной очистки газа от хлора следующие: мокрая очистка раствором гашеной извести $Ca(OH)_2$ или сухая очистка порошком кальцинированной соды Na_2CO_3 . Эти же реагенты также эффективно снижают содержания NF , SO_3 и H_2SO_4 в газе.

В табл. 4 приводятся результаты расчета методом МТА остаточных концентраций компонентов газа состава 5 (табл. 1), определенного из условия введения в газ состава 1 дополнительно 0,5 % карбоната натрия. Очевидно, что в этом случае концентрация свободного хлора снижается до следов, а нейтрализация кислотообразующих газов сопровождается конденсацией пыли в газе, состоящей из соответствующего количества хлоридных, сульфидных и фторидных соединений. По величине остаточного содержания Na_2CO_3 можно судить о 90 %-м усвоении вводимого в газ порошкообразного реагента.

Приведенный расчет подтверждает и известное в химической практике наблюдение – из трех упомянутых кислотообразующих газов наименее стойким хи-

Содержание химических компонентов в газе, обработанного карбонатом натрия (состав 5) при температуре 100 °C

Безопасные компоненты, %		«Опасные» компоненты, %		Пыль в газе, %	
O_2	0,05	Cl_2	$2 \cdot 10^{-18}$	$NaCl$	0,17
N_2	3,20	HCl	$4 \cdot 10^{-10}$	NaF	0,11
H_2O	26,80	HF	$8 \cdot 10^{-8}$	Na_2SO_4	0,22
CO_2	69,40	H_2SO_4	0	Na_2CO_3	0,05
Итого	99,45	Итого	$8 \cdot 10^{-8}$	Итого	0,55

мическим соединением является H_2SO_4 , а наиболее стойким – HF . Поэтому в целом успешность нейтрализации кислых газов можно оценивать по величине остаточной концентрации фтористого водорода в отходящем газе. Следует добавить, что в газе могут образовываться еще два кислотообразующего компонента (HPO_3 и HVO_3), но они крайне нестабильные, и уже при температуре 1800 °C присутствуют в газе в нейтрализованном виде ($NaPO_3$, KBO_3 и др.).

Выходы. Образование диоксинов при высокотемпературном сжигании хлорсодержащих материалов существенно зависит от величины кислородного потенциала отходящего газа, а также от концентраций серы и фтора в этом газе. Вероятность диоксинообразования может быть значительно снижена путем высокотемпературной (при 600 – 1000 °C) нейтрализации газа химическими соединениями щелочных или щелочноземельных элементов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Парецкий В.М., Камкин Р.И., Кузнецов А.В. и др. // Твердые бытовые отходы. 2009. № 9. С. 34 – 38.
- Процесс Ромелт. Научное издание. / Под ред. А.В. Роменца. – М.: МИСиС, Руда и металлы, 2005. – 400 с.
- Гудим Ю.А., Голубев А.А. // Экология и промышленность России. 2009. Февраль. С. 4 – 7.
- Бернадинер М.Н., Бернадинер И.М. // Твердые бытовые отходы. 2011. № 5. С. 24 – 27.
- Adding R., Olie K. // Environ. Sci. Technol. 1995. Vol. 29, no. 6, pp.1423 – 1435.
- Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания Т. 1. / В.Е. Алемасов, А.Ф. Драгалин, А.П. Тишин, В.А. Худяков. – М.: ВИНТИ, 1972. – 266 с.
- Безуглый В.К., Бондаренко Б.И. // Доклады Национальной АН Украины. 2009. № 7. С. 88 – 91.
- Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С.Ю., Рассоха А.В. // Украинский химический журнал. 2008. Т. 74. № 12. С. 82 – 86.
- Трусов Б.Г. База данных «Тетра». – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007.

Поступила 24 сентября 2012 г.

CONDITIONS FOR FORMATION OF DIOXINS AT HIGH-TEMPERATURE COMBUSTION OF CHLORINE-CONTAINING MATERIALS

Berdnikov V.I.¹, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
(berdnikov-cher@mail.ru)

Gudim Yu.A.², Dr. Sci. (Eng.), Professor

¹ Industrial company “Technologiya Metallov” (63, Kosareva str., Chelyabinsk, 454106, Russia)

² South Ural State University (76, Lenin ave., Chelyabinsk, 454080, Russia)

Abstract. High-temperature (over 1600 °C) combustion of chlorine-containing waste immediately destroys all organic compounds including dioxins, furans, chloro-phenols and others. However, subsequent cooling of chlorine-containing gas to temperatures below 500 °C creates conditions for the secondary synthesis of dioxins. The study findings show that the probability of dioxin formation in this case rises with the increasing of oxygen, chlorine and fluorine contents with the concurrent decreasing of sulfur content in the waste gas. For the efficient suppression of secondary dioxin formation, waste should be incinerated at a minimum residual oxygen content in the gas whilst high contents of chlorine and fluorine should be reduced by high-temperature (at 600 – 1000 °C) gas neutralization by chemical compounds of alkaline or alkaline-earth elements (e.g. by injection of powdered sodium carbonate into the gas).

Keywords: dioxins, high-temperature combustion, chlorine-containing materials.

REFERENCES

1. Paretskii V.M., Kamkin R.I., Kuznetsov A.V. etc. Waste combustion in melted slag. *Tverdye bytovye otkhody*. 2009, no. 9, pp. 34–38. (In Russ.).
2. *Protsess Romelt. Nauchnoe izdanie* [Romelt process. Scientific publication]. Romenets A.V. ed. Moscow: MISiS, Ruda i metally, 2005. 400 p. (In Russ.).
3. Gudim Yu.A., Golubev A.A. Non-waste technology of high-temperature utilization of unsorted solid waste products. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2009. February, pp. 4–7. (In Russ.).
4. Bernadiner M.N., Bernadiner I.M. High-temperature waste processing. Plasma energy source. *Tverdye bytovye otkhody*. 2011, no. 5, pp. 24–27. (In Russ.).
5. Adding R., Olie K. Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems. *Environ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 29, no. 6, pp. 1423–1435.
6. Alemasov V.E., Dregalin A.F., Tishin A.P., Khudyakov V.A. *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoistva produktov sgoraniya. T. 1.* [Thermodynamic and thermophysical properties of combustion products. Vol. 1.]. Moscow: VINITI, 1972. 266 p. (In Russ.).
7. Bezuglyi V.K., Bondarenko B.I. Thermodynamic analysis of dioxin and furan-formations (TCCD and TCDF) in gaseous mixture O – C – H – Cl. *Doklady Natsional'noi AN Ukrayny*. 2009, no. 7, pp. 88–91. (In Russ.).
8. Kolesnik V.V., Orlik V.N., Oleinik S.Yu., Rassokha A.V. Thermodynamic analysis of dioxin-formation processes. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*. 2008. Vol. 74, no. 12, pp. 82–86. (In Russ.).
9. Trusov B.G. *Baza dannyykh “Terra”* [Data base “Terra”]. Moscow: MGTU im. N.Ye. Baumana, 2007. (In Russ.).

Received September 24, 2012