

*Н.В. Вдовыдченко, Л.Е. Дурова, А.Л. Петелин,
Ю.С. Юсфин, А.Я. Травянов, Г.С. Подгородецкий*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

Применение пестицидов широко распространено в сельском хозяйстве. Каждый год выходят все новые, более прогрессивные средства химической защиты растений, в связи с чем более токсичные пестициды запрещают к применению. Большое количество их утрачивают свои пестицидные свойства и, следовательно, объемы пестицидов, которые подлежат уничтожению, неуклонно растут.

Согласно ФАО (организация ООН по вопросам продовольствия и сельского хозяйства) в России накоплено около 25 тыс. т некондиционных пестицидов [1]. Можно предположить, что эти данные несколько занижены. Не все склады с пестицидами обнаружены, а некоторые пестициды даже не складировались в специальных хранилищах, а напрямую попадали в почву.

На сегодняшний день обращение с пестицидами (включая запасы устаревших и непригодных химикатов) регулируют международные природоохранные соглашения.

Одно из них, Стокгольмская конвенция, было открыто для подписания в мае 2001 г. и вступило в силу всего три года спустя – в мае 2004 г. Конвенция регулирует обращение с двенадцатью специально выбранными особо опасными органическими веществами под названием «Грязная дюжина» – это минимальный набор токсикантов, использование которых затрагивает интересы безопасности всех стран. Эти вещества, согласно конвенции, должны быть запрещены для использования, производство их должно быть прекращено, а все запасы уничтожены [2].

Существуют различные способы утилизации пестицидов. Один из возможных способов уничтожения запрещенных пестицидов – это пиролитический метод. Имеются различные способы осуществления этого процесса [3, 4]. Перспективной, на взгляд авторов, представляется утилизация пестицидов в процессах металлургического производства [5]. Такой вариант не потребует дополнительного вложения средств в строительство новых агрегатов и позволит производить утилизацию вредных веществ параллельно с выплавкой металла.

Для того, чтобы можно было рассматривать технологические аспекты процессов металлургической пе-

реработки пестицидов и разрабатывать практические способы их использования на действующем металлургическом предприятии, необходимо найти ответы на следующие вопросы: имеется ли принципиальная возможность утилизации пестицидов в ходе металлургических процессов; какие металлургические агрегаты для этого наиболее пригодны; как будут вести себя в процессах утилизации содержащиеся в пестицидах элементы, склонные к образованию токсичных веществ; не ухудшится ли экологическая ситуация при утилизации пестицидов на металлургических предприятиях и в металлургических регионах.

Для получения ответов на поставленные вопросы выполнен теоретический анализ возможностей утилизации пестицидов металлургическими способами.

Для анализа поведения пестицидов в различных температурных зонах и при различных окислительно-восстановительных условиях, соответствующих технологическим режимам работы металлургических агрегатов, был выбран метод термодинамического моделирования. Расчеты проводились с помощью пакета программ «Ивтантермо», который основан на минимизации энергии Гиббса [6].

В качестве основного вещества, подлежащего утилизации, был выбран дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) или, согласно номенклатуре IUPAC (международная комиссия по номенклатуре органических соединений «Международный союз теоретической и прикладной химии»), 1,1,1-Трихлор-2,2,-ди(4-хлорфенил)этан. ДДТ относится к классу хлорорганических пестицидов, поэтому дальнейшие рассуждения будут характерны и для других пестицидов этого класса. Наибольшее распространение он получил с середины 50-х по 70-е годы прошлого века. Считается, что накопленное количество ДДТ является наибольшим среди других веществ данного типа (среди других пестицидов). ДДТ имеет брутто формулу $C_{14}H_9Cl_5$, структурная формула приведена на рис. 1. Согласно ВОЗ (Всемирной организации здравоохранения) ДДТ относится к классу IB «Очень опасные».

ДДТ представляет собой сложную молекулу органического происхождения, содержащую бензольные кольца (как и многие другие пестициды). Температура

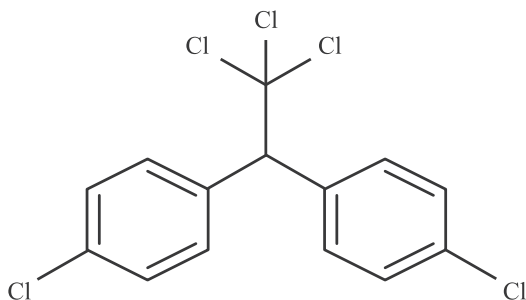


Рис. 1. Структурная формула ДДТ

разложения бензола 750 °С [7]. Можно предположить, что для более полного разложения пестицидов до простых веществ желательно наличие высоких температур (более 750 °С).

На взгляд авторов, агрегатом, обладающим наиболее подходящими условиями для эффективного протекания процесса разложения ДДТ, является доменная печь, где наивысшая температура в фурменной зоне превышает 2000 °С, что достаточно для протекания реакций полного распада любых веществ органического происхождения, в том числе и пестицидов. Кроме того, в доменном процессе принимают участие разнообразные вещества, имеющие большое химическое сродство к компонентам пестицидов, которые являются носителями токсичных свойств. Поэтому анализ поведения ДДТ проводился для условий доменной печи.

Наиболее опасным компонентом, входящим в состав молекулы ДДТ (и многих других хлорорганических пестицидов) является хлор, поэтому важно определить, куда он уходит при распаде органики. При этом необходимо, чтобы хлор оказался прочно связан в устойчивых неорганических молекулах. В противном случае есть опасность соединения его с фрагментами частичной (поверхностной) деструкции углеводородной части молекулы пестицида (например фенильными радикалами) с образованием диоксинов и фуранов. Для связывания выделяющегося хлора желательно присутствие в реакционном пространстве щелочных металлов, кальция и других элементов, образующих прочные хлориды.

Процесс разложения молекул пестицидов протекает с некоторой скоростью, которая зависит от многих параметров: температуры, химического состава реакционной среды, окислительно-восстановительного потенциала (С/О), общего давления и т.д.

Расчет проводился для доменной шихты, в которой содержатся следующие элементы: Fe, C, O, H, Si, Ca, Al, Mg, Mn, S, P, K и Na [8].

Проведена серия расчетов при условиях неизменного химического состава расчетной системы, но в широком интервале температур, захватывающем большое количество температурных зон или целиком отдельную укрупненную зону. При этом в локальной окрестности исследуемого процесса утилизации возможно прохождение различных реакций, связанных со значением

окислительно-восстановительного потенциала в каждом конкретном месте внутри изотермической зоны. Окислительно-восстановительный потенциал задавался отношением количества углерода к количеству кислорода в системе, выраженным в атомных (мольных) единицах – С/О. Это наиболее удобный для термодинамического моделирования параметр, т.к. С/О = 1 соответствует монооксиду углерода СО и, соответственно, восстановительной среде в реакционном пространстве. Значения С/О, меньшие 1, показывают степень окисленности внешней среды, наличие поблизости оксидов металлов, увеличение содержания СО₂ в газовой фазе. Значения С/О, большие 1, свидетельствуют об избытке в реакционном пространстве углерода в твердой фазе, например, кокса.

Особое внимание в расчетах было уделено элементам, которые существенно влияют на распределение хлора: Fe, Ca, Al, H, K и Na.

Учет влияния температуры проводился разделением всего рабочего пространства печи на 25 температурных зон от 100 до 2500 °С с шагом 100 °С, что не приводит к существенным изменениям равновесных концентраций реагирующих веществ. В фурменной области, химический состав в которой существенно отличается от химического состава остальной печи, а так же наблюдаются наивысшие температуры, предлагается выделять 6 – 10 температурных зон для расчетов. Было выбрано девять зон с температурой от 1700 до 2500 °С и шагом 100 °С.

Чтобы учесть все варианты химических процессов для каждой зоны, проводилась серия изотермических расчетов с изменением окислительно-восстановительного потенциала.

Предварительные расчеты показали, что давление в доменной печи (4 – 5 атм) не существенно влияет на равновесный состав продуктов процесса. Поэтому в дальнейших расчетах давление принималось равным атмосферному и считалось неизменным.

Термодинамические расчеты показали, что до 700 °С хлор ДДТ соединяется с калием в виде КСl (к). На рис. 2 показана графическая интерпретация результатов изотермического варианта расчета распределения хлора при утилизации ДДТ между соединениями, образующимися в процессе доменной плавки для зоны со средней температурой 700 °С. Общий приход хлора в составе ДДТ составляет 0,18 кг/т чугуна (5 г-атомов на 1 т выплавляемого чугуна). Видно, что в условиях доменной плавки хлор образует соединения со щелочными металлами; в окислительной среде (С/О = 0,6) эти соединения находятся в основном в газовой фазе, в восстановительной среде (С/О = 1,4) – в конденсированной. В интервале температур от 700 до 1600 °С картина распределения хлора похожая.

На рис. 3 показано образование хлорсодержащих соединений в зависимости от температуры при С/О = 1. Расчеты, на базе которых построен данный график сви-

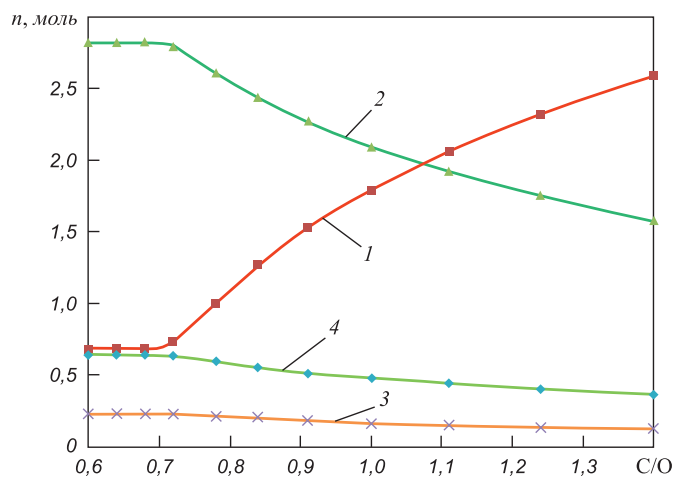


Рис.2. Образование хлорсодержащих соединений в процессе утилизации ДДТ в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала в зоне с $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, («к» – конденсированное состояние, «г» – газообразное состояние):

1 – KCl (к); 2 – KCl (г); 3 – NaCl (к); 4 – K_2Cl_2

детельствуют, что при температурах, превышающих $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, все хлорсодержащие вещества находятся в газовой фазе и представляют из себя в основном хлориды щелочных металлов и водорода. При температурах более $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ хлор начинает образовывать соединения с железом, кальцием, алюминием и кремнием. Выше $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ появляется также летучий хлорид железа, который может связывать от 10 до 50 % хлора в системе.

Предварительные расчеты поведения ДДТ при загрузке его через колошник показали, что в любых окислительно-восстановительных условиях, существующих внутри доменной печи, процесс разложения ДДТ начинает активно проходить уже при температурах от $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. в верхней части шахты доменной печи. При этих температурах продукты разложения ДДТ содержат в себе простые соединения (C (графит), H , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , HCl , NaCl , KCl , и др.), а также могут содержать не успевшие полностью разрушиться частично газифицирующиеся, фенильные радикалы (бензольные кольца), являю-

щиеся органическим скелетом ДДТ. Возникает опасность образования диоксинов и фуранов, т.к. согласно литературным данным [9] для их формирования основными факторами являются: температура $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, наличие органических осколков (фрагментов), наличие свободного хлора, восстановительная среда. Все эти факторы могут проявлять себя в случае верхней загрузки ДДТ в доменную печь. Поэтому верхняя загрузка пестицидов в доменную печь не является надежным способом утилизации. Исходя из этого, последующее термодинамическое моделирование поведения ДДТ осуществлялось в расчете на подачу пестицидов через фурмы.

Было проведено несколько сотен расчетов по рассмотренной выше методике. Анализ результатов позволил получить следующую картину поведения ДДТ в доменной печи.

При вдувании ДДТ в количестве $0,35\text{ кг/т}$ чугуна через фурмы он в фурменном очаге полностью разлагается до простых веществ, и хлор ДДТ уходит в газовую фазу в основном в виде HCl , KCl , FeCl . При этом не остается органических скелетов. Из этого можно сделать вывод, что диоксины и фураны при вдувании ДДТ через фурмы не образуются.

Состав газа на выходе из фурменной зоны, который образовался в результате утилизации ДДТ (этот газ будет дополнительным к газу обычной доменной плавки), приведен ниже:

Вещество	Количество, моль/т	Концентрация, % (объем.)
HCl	3,74	74,8
FeCl	0,59	11,8
CaOHCl	0,10	2,0
KCl	0,23	4,6
Cl	0,28	5,6
CaCl	0,05	1,0
AlCl	0,01	0,2
Итого:	5,00	100

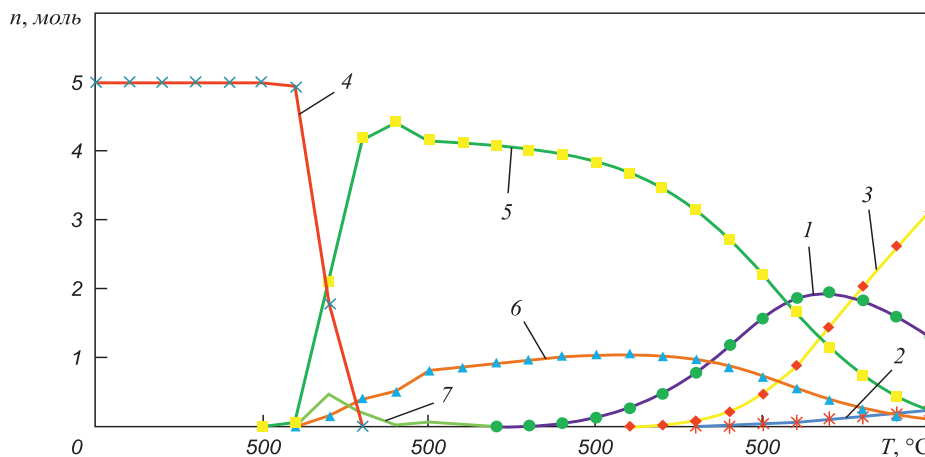


Рис. 3. Образование хлорсодержащих соединений в процессе утилизации ДДТ в зависимости от температуры при $\text{C/O} = 1$:
1 – HCl (г); 2 – Cl (г); 3 – FeCl (г); 4 – KCl (к); 5 – KCl (г); 6 – NaCl (г); 7 – K_2Cl_2 (г)

Далее газ, содержащий продукты утилизации ДДТ, поднимается вверх. Часть газа, проходя через слой шихты, может адсорбироваться его поверхностью. Адсорбированные хлорсодержащие молекулы вместе с шихтой опускаются вниз, там при повышении температуры они испаряются и опять поднимаются вверх, т.е. образуется циркуляционный контур хлора. Известна циркуляция щелочей, цинка и других элементов в доменной печи [8]. Термодинамические расчеты показали, что хлор ДДТ в основном соединяется со щелочами. На основании этого можно сделать предположение, что часть хлора будет циркулировать внутри доменной печи со щелочными металлами. По истечении некоторого времени с момента введения первой партии ДДТ циркуляционный контур хлора станет функционировать предположительно в стационарном режиме.

Согласно балансу хлора в доменной печи [10], в чугун и шлак может переходить 10 – 40 % хлора. Примем, что в чугун и шлак переходит 10 % хлора. Тогда в хлорсодержащем газе, который будет подниматься по шахте печи, хлора будет столько, сколько его пришло с ДДТ за вычетом того, что попало в чугун и шлак. В колошниковом газе в результате будут содержаться в основном HCl , KCl , NaCl . С помощью молекулярной кинетики с учетом средних значений концентраций щелочных металлов в стандартном доменном процессе была сделана оценка состава доменного газа после установления контура циркуляции хлора, появившегося при утилизации ДДТ и щелочей. Результаты этой оценки представлены на рис. 4 в виде круговых диаграмм.

Выводы. Термодинамический анализ показал, что утилизация хлорсодержащих пестицидов (в частности ДДТ) без образования диоксинов и других экотокси-

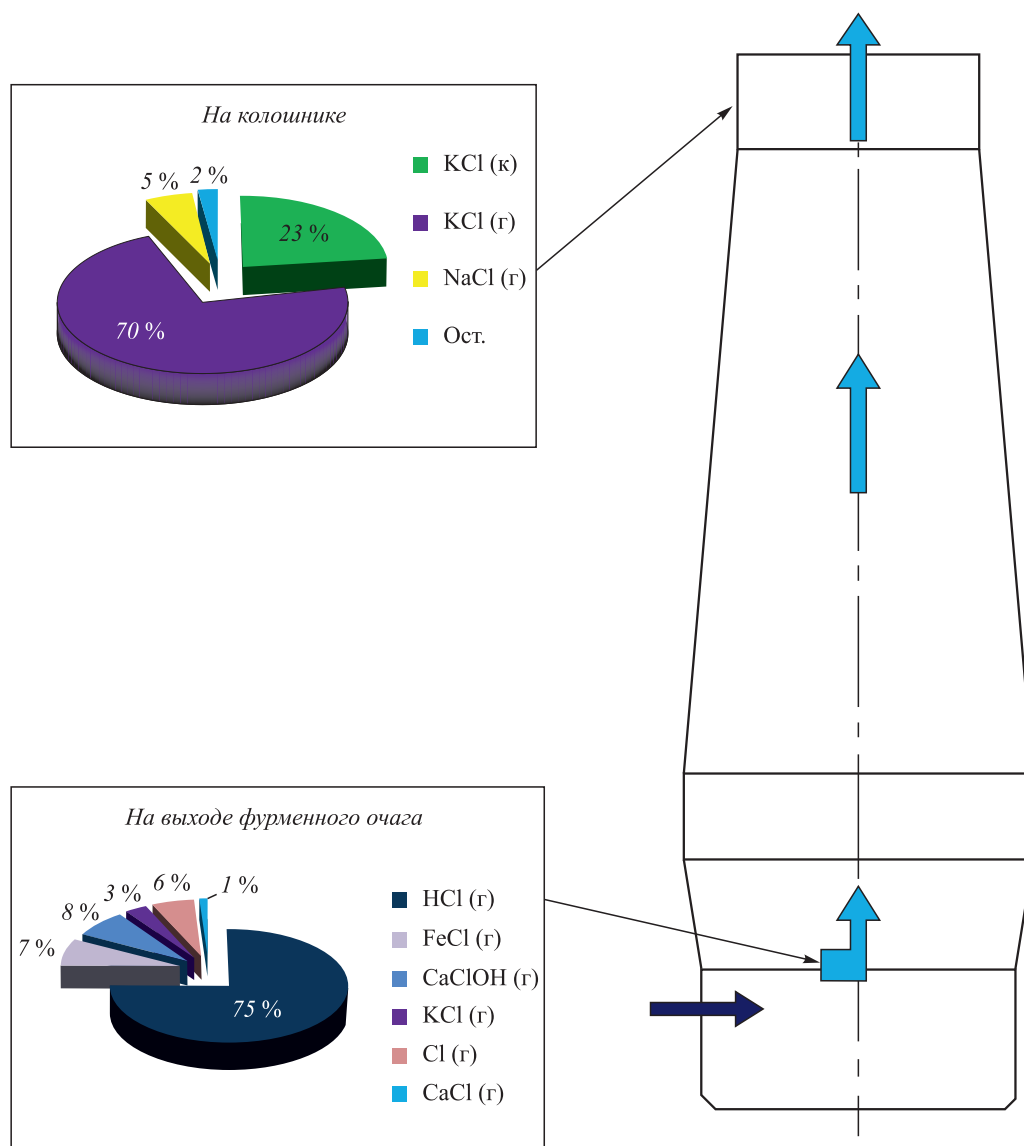


Рис. 4. Состав газовой фазы, образовавшейся при утилизации ДДТ на выходе из фурменного очага и на колошнике, % (100 %, т.е. полная площадь каждой диаграммы соответствует полному объему газа, образовавшемуся при утилизации ДДТ и поступающего в данную зону доменной печи)

кантов в доменной печи принципиально возможна. Хлор уходит из доменной печи в виде стойких солей щелочных металлов, которые поступают на газоочистку и далее в шлак. При этом не образуются другие летучие соединения хлора, представляющие опасность для персонала; не нарушается производственный цикл доменной печи, т.е. он может проводиться параллельно с выплавкой металла.

Данный способ теоретического моделирования также можно использовать для анализа процессов утилизации пестицидов вообще и других органических отходов в различных металлургических агрегатах, которые могут быть для этого использованы.

Следует отметить, что для разработки конкретных технологических режимов процессов утилизации, привязанных к определенным доменным печам, требуется проведение предварительных лабораторных (опытно-промышленных) испытаний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Волгина Т.Н., Новиков В.Т., Регужева Д.В. // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 166 – 170.
2. Сперанская О.А. Пестициды: угроза реальна – М.: Эко-Согласие, 2004. – 71 с.
3. Буков Н.Н., Ларионов К.В., Репная Л.Ф. и др. // Экология и промышленность России. 2007. № 3. С. 7 – 9.
4. Вайсман Я.И., Халтурин В.Г., Сорокин А.И., Карманов В.В. // Экология и промышленность России. 2002. № 12. С. 34 – 35.
5. Юсфин Ю.С., Леонтьев Л.И., Генералов В.А., Карбасов Ю.С. // Экология и промышленность России. 1996. № 8. С. 42 – 44.
6. Зайцев А.К., Леонтьев Л.И., Юсфин Ю.С. Анализ формирования экотоксикантов в термических процессах. – Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 1997. – 84 с.
7. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 1. / Под ред. И.Л. Кнунянц – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988. – 623 с.
8. Металлургия чугуна. 3-е изд. / Под ред. Юсфина Ю.С. – М.: ИКЦ «Академкниг», 2004. – 774 с.
9. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. – М.: Наука, 1993. – 266 с.
10. Юсфин Ю.С., Черноусов П.И., Гартен В. и др. // Металлург. 1999. № 2. С. 20 – 22.

© 2012 г. Н.В. Вдовыдченко, Л.Е. Дурова,
А.Л. Петелин, Ю.С. Юсфин,
А.Я. Травянов, Г.С. Подгородецкий
Поступила 19 марта 2012 г.