

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ГАЛОГЕНОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК У ПРОЦЕСІ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ ПАРОВОПІТРІЯНОЮ СУМІШШЮ

© Хоха Ю.В., Кальмук С.Д., Любчак О.В., 2014.

Висвітлено проблему знешкодження галогеновмісних органічних сполук, вплив токсичних продуктів цих процесів на організм людини. Розглянуто сумісну газифікацію галогеновмісних органічних сполук та вуглецю пароповітряною сумішшю, досліджено вплив азоту на процес утилізації гексахлорбензолу. Показано, за яких термобаричних умов в продуктах утилізації з'являються токсичні та небезпечні сполуки – хлорметан, синильна кислота та аміак.

Ключові слова: газифікація вугілля, високотемпературне відновлення, галогеновмісні органічні сполуки, гексахлорбензол, хімічна термодинаміка.

This paper is devoted to the problem of neutralization of halogen-containing organic compounds and influence of toxic products of these processes on a human health is considered. Joint gasification of halogen-containing organic compounds and carbon by gas-vapour mixture was investigated, influence of nitrogen on process of utilization of hexachlorobenzene was explored. It is shown under what thermodynamic requirements in products of utilization there are toxic and dangerous substances, such as chloromethane, prussic acid and ammonia.

Key words: coal gasification, high temperature reduction, halogen-containing organic compounds, hexachlorobenzene, thermodynamic calculation.

Потенційну небезпечність галогеновмісних органічних сполук (ГОС) фахівці помітили та оцінили ще у минулому столітті. Протягом останніх десятиріч з обігу виводились засоби захисту рослин та холодоагенти, що містять у своїй структурі галогени; у розвинених країнах відмовились від використання дезінфікуючих засобів типу хлораміну та від хлорування води з метою її знезаражування. Питання накопичення галогеновмісних полімерних матеріалів, передусім полівінілхлориду, знаходиться під суворим контролем контролюючих органів індустриально розвинених країн, де виділяються значні кошти для розроблення перспективних та екологічно чистих технологій знешкодження або утилізації таких сполук.

Небезпека, що пов'язана з ГОС, це віддалені наслідки впливу на організм людини навіть незначної дози цих сполук, як чистих, так (переважно) продуктів розпаду, що утворюються під час довготривалого зберігання, потрапляння у природне середовище або, що найгірше, термічного розкладу у присутності кисню. У процесі окиснення ГОС утворюється низка високотоксичних сполук з групи поліхлордифензодіоксинів (далі діоксини) і поліхлордифензофуранів. Чисті ГОС відрізняються між собою ступенем токсичності та впливом на організм людини, проте його можна достовірно оцінити, передбачити та прийняти необхідні заходи для мінімізації можливих наслідків витоку або викидів.

Постановка проблеми. Значна частина ГОС знаходиться або на звалищах (полігонах відходів) або на відкритих складах; часто без стандартизованої тари, в контакт з повітрям. Частина тари втратила маркування, речовини перемішались – в результаті на цих складах зберігається вже суміш кількох основних компонентів та продуктів їх взаємодії між собою та сполуками з навколишнього середовища.

Кількість складів, на яких розміщені непридатні пестициди, близько 5 тис., з них паспортизовані лише 2 тис. За даними Мінприроди України, 46 % приміщень знаходяться у незадовільному стані, а 52 % хімікатів зберігаються у пошкодженій тарі [1]. Значна частка цих хімікатів припадає на ГОС: наприклад, ДДТ (1,1,1-трихлоро-2,2-ди(4-хлорофеніл)етан), запаси якого в Україні становлять 1 769 т, або ГХБ (гексахлорбензол), який накопичений у кількостях, не менше ніж 11 тис. т.

Зважаючи на вищевикладене, зауважимо, що кількість застарілих пестицидів, що накопичені в Україні та підлягають утилізації, становить 20 900 т. [2], а за даними ОБСЄ – 22 000 т. Розглядаючи ситуацію, можна стверджувати, що рівень екологічної небезпеки, пов'язаної з відходами різного походження, у т.ч. ГОС, для України з часом лише зростатиме. Зазначимо такі чинники ризику:

- за оцінками фахівців, загальний обсяг промислових відходів становить більше як 25 млрд. т., які розміщені на площі 160 тис. га;
- модуль техногенного навантаження на одиницю площі становить 40 тис. т./км²;
- на одного мешканця України припадає 500 т. відходів;
- рівень техногенного забруднення в Україні (кількість відходів на одиницю площі) у 6,5 раза більший, ніж у США, і у 3,2 раза, – ніж у країнах Європейського Союзу.

Низький рівень утилізації відходів (10–15 %) призводить до їх накопичення та підвищення рівня техногенного забруднення. Щорічно в Україні додатково утворюється 167–184 млн. т. промислових відходів [2]. До вищезазначених чинників можна додати, що в останні десятиріччя Україна стала полігоном для ввезення токсичних відходів з інших країн [3].

Якщо питання контролю за зберіганням та переміщенням токсичних сполук вирішується різними державними актами, створенням комісій та діяльністю контролюючих органів, зокрема і міжнародних, то з утилізацією або знешкодженням ГОС наявні істотні проблеми. Домінуючим у світі способом вирішення питання знешкодження ГОС є їх спалювання за умови високої температури – більшої за 1000 °С та довготривалого контакту з окислювачем (враховуючи допалення) з подальшим гартуванням одержаного газу і вилученням галогеновмісних кислот, які є основними галогеновмісними продуктами під час використання цієї технології. Башкирським республіканським науково-дослідним екологічним центром (РФ) проводилось дослідження вмісту діоксинів в продуктах термогідролізу хладону-23 та мономеру-4 (тетрафторетилен) під час застосування вищеписаної технології на сучасному підприємстві ВАТ “Галоген”. Дослідження показали, що вміст діоксинів становить близько 14 пг/м³ [4]. Звісно, одержані показники по діоксинах менші за норми ЄС, однак важливий сам факт їх наявності у продуктах спалювання.

Нагадаємо, що діоксини — це суперекотоксиканти, що належать до I класу токсичності. Для наочності: ТХДД (2,3,7,8 – тетрахлордифенілдіоксан) отруйніший за ціаністий калій в 67 тисяч разів, за стрихнін – у 500 разів. Діоксини представлені сімейством з багатьох сотень хлоровмісних сполук з періодом напіврозпаду від кількох місяців до десятків років. Вони руйнуються за температури вищої за 1250 °С, за зниження температури здатні до ресинтезу, стійкі до дії кислот і лугів (без каталізатора).

Також діоксини не біотрансформуються в організмі. Вони пригнічують імунітет, провокують появу злоякісних пухлин, пришвидшують процеси старіння, порушують репродуктивні функції, призводять до накопичення генетичних порушень, що передаються через кілька поколінь, порушують роботу ендокринної системи, яка регулює обмін речовин, репродукцію, ріст, розвиток, поведінку тощо.

Загалом позиції фахівців щодо безпечності методу спалювання не збігаються. Дехто притримується думки, що незначні кількості кислих газів (зокрема і оксидів азоту, що завжди утворюються під час високотемпературного спалювання), фосгену та діоксинів істотно не впливають на екологічну ситуацію. Інші вважають використання цього способу допустимим лише для створення досконаліших з інженерно-наукового погляду, технологій знешкодження ГОС [5].

На відміну від деструкції речовини окисленням, відновлення має низку переваг, основна з яких полягає у мінімізації ймовірності утворення діоксинів. По-друге, процес можна проводити за менших температур (близько 800 °С), якщо вуглецевмісну речовину обробити солями лужних металів, наприклад

поташем, або ввести деякі оксиди *d*-елементів. Потенційно, вимоги до гартування продуктів відновлення будуть менш жорсткими, аніж до окиснення. Враховуючи меншу агресивність відновного середовища по відношенню до трубопроводів, реакторів та іншої апаратури, як футерованої, так і не футерованої, передбачається збільшення терміну експлуатації обладнання.

Порівняння процесів відновлення та окиснення за однакових температур [6] вказує на незначні відмінності у константах рівноваги та ступенях перетворення. Із зростанням температури та надлишку реагенту різниця у цих показниках між окисненням та відновленням становить соті частки відсотка. Окиснення незначно переважає відновлення за ступенем перетворення, проте з урахуванням необхідності введення значних надлишків реагенту (для забезпечення повноти реакції) ця перевага не буде відчутною.

Для введення достатнього надлишку окислювача (повітря) на одиницю палива (природний газ) потрібно збільшувати його витрати на пальнику, що призведе до зменшення температури факела за рахунок введення азоту. Щоб запобігти такому розвитку подій, доведеться використовувати збагачене повітря або кисень. На відміну від окиснення, відновлення ГОС під час проведення газифікації вуглецевмісної сировини водяною парою позбавлене такого недоліку.

Мета роботи – дослідити вплив інертного компонента повітря – азоту на процес утилізації ГОС високотемпературним відновленням у середовищі води, водню, окислів вуглецю та інших компонентів, що утворюються під час одержання “водяного газу”. Сам процес газифікації добре вивчений як теоретично, так і на основі численних експериментів, зокрема й на виробництві [7], де вуглецевмісною сировиною було вугілля або продукти його переробки. Однак сумісна газифікація ГОС та вугілля пароповітряною сумішшю раніше не розглядалась.

Експериментальна частина. Наявність азоту у високотемпературному середовищі разом з вуглецем становить потенційну небезпеку. Присутність азоту зумовлена по-перше його наявністю у речовині вугілля, по-друге, він є баластним компонентом в реагенті під час проведення газифікації повітряно-водяною сумішшю. Азот за певних умов утворює низку токсичних сполук у контакті з вуглецем та, можливо, і галогенами або галогеноводневими кислотами, які будуть основними продуктами утилізації ГОС. Серед таких сполук варто розглянути діціан, ціанідну кислоту, трихлористий азот, ціаногенхлорид (CNCl), нітрозилхлорид (NOCl). Також компонентами системи може бути хлорозаміщений метан – від хлорметану (CH₃Cl) до тетрахлоретану (CCl₄), фосген (COCl₂), аміак, метан, оксиди вуглецю CO та CO₂ і водень. Як сполуки для утилізації ми вибрали ГХБ (гексахлорбензол), а трихлористий азот не врахований, з огляду на те, що він розкладеться з вибухом вже за температури 95 °С.

Під час проведення розрахунку методом мінімізації енергії Гіббса прийняті температури у межах від 900 до 1300 °С з кроком у 100 °С (один дослід проведено для температури 1500 °С) та тиски від 1 до 15 бар (1, 3, 5, 10 та 15 бар) за умови надлишку вуглецю, витрати води 20 кмоль/год та ГХБ (C₆Cl₆) – 2 кмоль/год (мольне співвідношення $\frac{H_2O}{C_6Cl_6} = \frac{10}{1}$). Вплив тиску враховувався

рівнянням стану Соава–Редліха–Квонга (Soave–Redlich–Kwong) у модифікації Американського інституту нафти (API).

За результатами досліджень встановлено, що у межах досліджуваних тисків та температур, для заданого співвідношення реагентів у стані термодинамічної рівноваги наявні такі продукти: CO, CO₂, CH₄, CH₃Cl, HCN, NH₃, HCl. Фосген, хлор, хлорозаміщені похідні метану вищі за хлорметан, діціан, нітрозилхлорид, ціаногенхлорид у продуктах утилізації не фіксуються.

Насамперед ми визначили умови, за яких в продуктах утилізації з’являються компоненти, що характеризуються високою токсичністю, а саме: хлорметан, ціанідна (синильна) кислота та аміак.

За умов тисків, більших за 10 бар, в продуктах утилізації з’являються незначні кількості хлорметану.

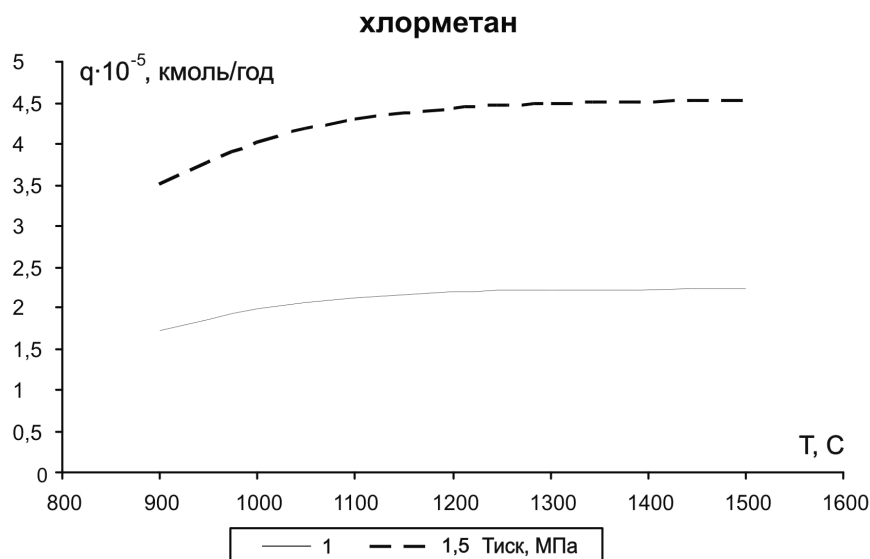


Рис. 1. Вміст хлорметану у продуктах високотемпературної утилізації ГОС

Хлорметан – це безбарвний легколетючий прозорий газ з солодкуватим запахом, малорозчинний у воді. Температура кипіння – 23,76 °С. Завдяки слабкому запаху можна не зауважити токсичної або вибухонебезпечної концентрації хлорметану. Вдихання газоподібного хлорметану впливає на центральну нервову систему, спричиняючи інтоксикацію. За великих концентрацій настають судом, параліч та кома.

Синильна кислота наявна у продуктах реакції для усіх термобаричних умов проведення процесу. Синильна кислота – дуже токсична та летюча речовина, яка добре змішується з водою та адсорбується пористими поверхнями. Небезпечними для людини є пари синильної кислоти у концентрації 0,1–0,12 г/м³, які за експозиції 15–20 хв викликають важке ураження. Смертельними вважаються концентрації, які викликають швидку смерть: 0,2–0,3 г/м³ за експозиції 5–10 хв; 0,4–0,8 г/м³ – за експозиції 2–5 хв.

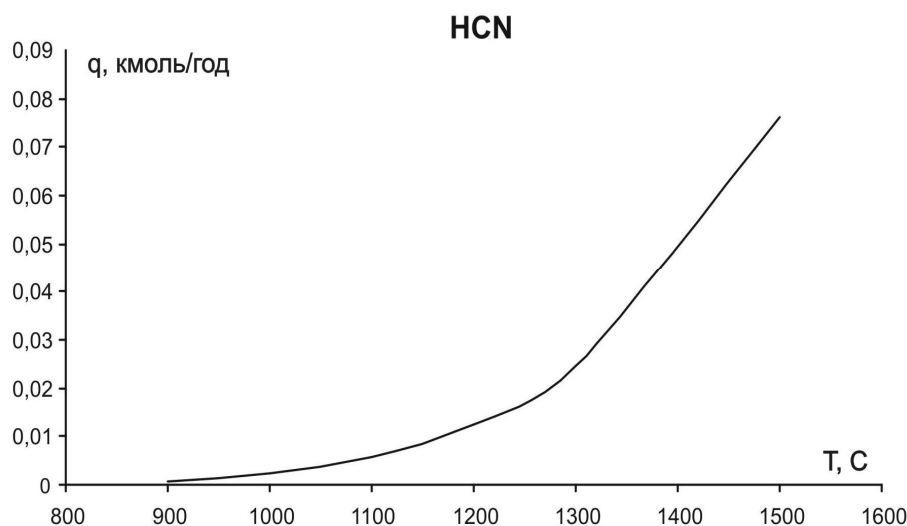


Рис. 2. Вміст HCN у продуктах високотемпературної утилізації ГОС за тиску 0,1 МПа

Так само, як і синильна кислота, в продуктах реакції завжди присутній аміак. Його токсичність менша порівняно з CH_3Cl або HCN, до того ж він має характерний різкий запах, який важко не відчуту.

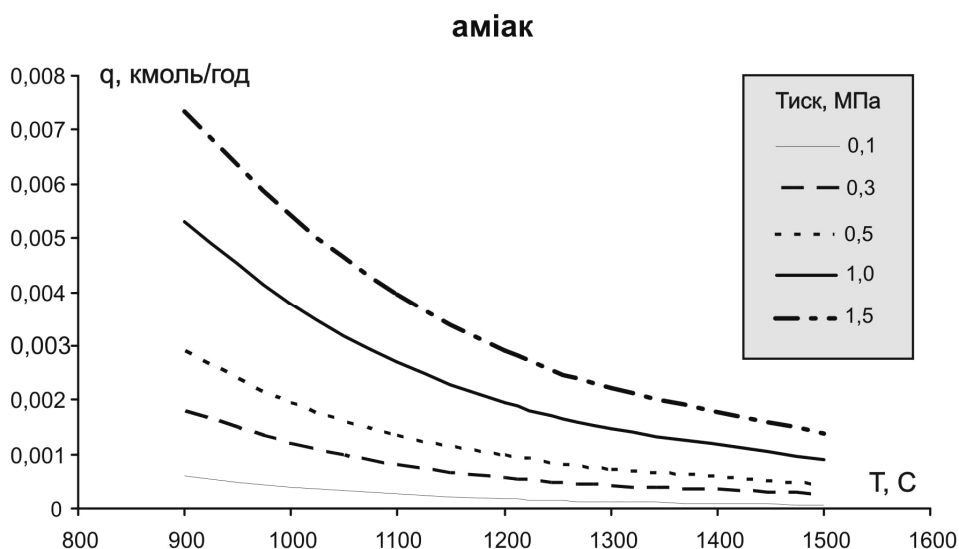


Рис. 3. Вміст аміаку у продуктах високотемпературної утилізації ГОС

Поріг відчуття (сприйняття) аміаку – 0,035 мг/л; ГДК у повітрі робочої зони підприємства – 0,02 мг/л, у повітрі населеного пункту – 0,0002 мг/л. Аміак належить до 4-го класу небезпеки, потрапляючи в атмосферу, димить. Суха суміш аміаку з повітрям (4:3) здатна вибухати. Резервуари з аміаком під час нагрівання можуть вибухати з великим надмірним тиском.

Важливим чинником, що істотно впливає на кінетику та термодинаміку хімічних процесів, є співвідношення реагентів. Із загальних міркувань випливає, що для утилізації у високотемпературному середовищі як відновленням, так і окисленням, треба створити надлишок реагенту – водню (та окису вуглецю II) або кисню відповідно. Однак варто передбачити наслідки можливих технологічних збоїв, коли змінюються витрати компонентів і починається утворення небажаних сполук. Тому додатково розрахована система зі співвідношенням $\frac{H_2O}{C_6Cl_6} = \frac{2}{1}$ за

надлишку вуглецю. Температура становила 1100 °С, тиск – 1 бар (умови, найімовірніші для відтворення у реальних технічних процесах).

Визначення рівноважного складу цієї системи засвідчив, що основні продукти утилізації ГХБ за умов нестачі водяної пари істотно змінюються: з'являється фосген, хлор, тетрахлорметан, ціаногенхлорид. З іншого боку, в продуктах відсутні метан, хлорметан, гідрогенціанід, аміак (які утворювались за співвідношення $\frac{H_2O}{C_6Cl_6} = \frac{10}{1}$).

Після очищення газу газифікації від небажаних продуктів (аміак, синильна кислота, хлорметан) ми одержуємо суміш, що містить окиси вуглецю (II та VI), метан та водень. Наявність водню пов'язана з потребою введення надлишку води для повноти реакції [6]. Зі збільшенням тиску вміст метану, а відповідно й калорійність газу, зростає.

Утилізація передбачає відсутність токсичних галогеновмісних сполук процесу, наприклад, діоксинів. У випадку утилізації ГОС корисним продуктом вважається горючий газ, який можна використати для одержання теплової енергії. Отже, збільшення відносного вмісту метану у газі газифікації підвищуватиме теплоту його згоряння, а це позитивно відобразиться на економічній складовій процесу.

Утім збільшення тиску (до 10 бар) призведе до утворення хлорметану. Це є небажаним, оскільки потрібно буде вводити додаткові пристрої у ланку очищення газів газифікації, і як наслідок, збільшується вартість кінцевої продукції.

Висновок. За результатами термодинамічних розрахунків, для утилізації ГОС (а саме – ГХБ) ми рекомендуємо метод високотемпературного відновлення за умов нормального або незначно підвищеного тиску (з верхньою межею 5 бар).

1. Міністерство екології та природних ресурсів України: Доповідь “Непридатні пестициди і проблеми їх знешкодження”. – 2009. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/content/article/4167>. 2. Отчет по проекту: Управление обращением с химическими веществами и осуществление СПМРХВ в Украине в 2006 – 2008 гг. – 2009. – 78 с. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://do.gendocs.ru/docs/index-164043.html>. 3. Доклад Специального докладчика по вопросу о неблагоприятных последствиях незаконных перевозок и захоронения токсичных и опасных продуктов и отходов для осуществления прав человека г-на Окечукву Ибеану. Добавление: Поездка на Украину. – 2008. – 23 с. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://daccess-dds-ny.un.org/doc/UNDOC/GEN/G08/113/46/PDF/G0811346.pdf?OpenElement>. 4. Утилизация выбросов хладона-23 на предприятии ОАО “Галоген”. Проектная документация. – 2009. – 52 с. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://sberbank.ru/common/img/uploaded/files/tender/ca_kioto2/vic/04_PDD_Галоген.pdf. 5. Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов /М. Г. Воронков, Л. А. Татарова, К. С. Трофимова [та ін.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 393–403. 6. Хоха Ю. В. Знешкодження галогеновмісних токсичних сполук у процесі газифікації вугілля водяною парою / Ю. В. Хоха, О. В. Любчак // Углекислотный журнал. – 2013. – № 1–2. – С. 69–73. 7. Шиллинг Г.-Д., Бонн Б, Краус У. Газификация угля: Горное дело–сырьё–энергия. – М.: Недра, 1986. – 175 с.