

The Investigation of Hydrogen Production Process in Solar Furnaces by Iron and Vapor Method with Metallurgical Waste Products Utilization

*Pasichny V.V.¹, Zenkov V.S.¹,
Klimenko V.P.¹, Pasichna M.S.¹, Gavrilova O.N.²*

¹ *The Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kiev*

² *JSC «Metallurgical plant «Azovstal», Mariupol*

Physical and chemical processes proceeding under thermal treatment of metallurgical waste of multicomponent phase composition containing iron compounds are considered to study the opportunity of their use in redox cycles of hydrogen obtaining by iron and vapor method under heating in solar furnaces. The thermogravimetric method is applied for the investigation of the kinetics of high-temperature transformation of working mixture. In the primary cycles of oxidation and reduction processes both iron oxides and reduced metal demonstrate high reactivity. After carrying out periodical oxidation and reduction processes the reactivity of iron particles decreases gradually because the aggregation of ferruginous iron particles takes place. It is recommended to carry out oxidation and reduction processes under 900–1000 °C to avoid the active sintering of iron particles and reactive mass activity loss.

Key words: hydrogen, iron and vapor method, solar furnace, metallurgical wastes, iron scale, redox cycle.

Received March 11, 2008

УДК 544.3:504.054:628.477

Предотвращение образования ПХДД и ПХДФ при термохимической деструкции твердых бытовых отходов

*Безуглый В.К., Бондаренко Б.И.,
Виноградова Т.В., Семенюк Н.И.*

Институт газа НАН Украины, Киев

Методом термодинамического анализа газовых смесей [C] : [H] : [Cl] = 12 : 4 : 4 (моли) с варьируемым количеством кислорода ([O] = 8–26 молей) установлена следующая закономерность: образование в газовой смеси полихлорированных дибензо-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензо-фуранов (ПХДФ) происходит только в той области значений параметров состояния, где имеет место химическое пресыщение смеси углеродом. Предложен способ определения безопасной области изменения параметров T и [O], в которой при проведении термохимической деструкции твердых бытовых отходов не происходит образования ПХДД и ПХДФ.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, дибензо-диоксины, дибензо-фураны, термодинамический анализ, газообразные смеси, углеродный потенциал.

Методом термодинамического анализа газовых смесей $[C] : [H] : [Cl] = 12 : 4 : 4$ (моли) з кількістю кисню, що варіювалася ($[O] = 8-26$ молей), встановлено таку закономірність: утворення в газовій суміші поліхлорованих дібензо-діоксинів (ПХДД) та поліхлорованих дібензо-фуранів (ПХДФ) відбувається лише в тій області значень параметрів стану, де має місце хімічна пересиченість суміші вуглецем. Запропоновано спосіб визначення безпечної області значень параметрів T та $[O]$, в якій при термохімічній деструкції твердих побутових відходів не відбувається поява ПХДД та ПХДФ.

Ключові слова: тверді побутові відходи, дібензо-діоксини, дібензо-фурани, термодинамічний аналіз, газоподібні суміші, вуглецевий потенціал.

Химический анализ газового потока, покидающего реакционную зону, на содержание полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензо-фуранов (ПХДФ) является трудоемкой и дорогостоящей процедурой, для своего проведения требующей специальной лаборатории. В связи с этим представляется полезным обратиться к теоретическому изучению особенностей функционирования термодинамической системы, структура которой в определенной мере отображает реальный технологический объект, которым может быть, например, реактор утилизации твердых бытовых отходов (ТБО).

Нашей главной целью было термодинамическим моделированием выявить тенденции и закономерности образования ПХДД и ПХДФ во многокомпонентных смесях O-C-H-Cl. Исходной точкой для нас послужили результаты, представленные в работе [1]. Речь идет, в первую очередь, о графиках зависимостей логарифмов мольных концентраций 2-3-7-8-тетрахлордибензодиоксина (ТХДД) (x_D) и 2-3-7-8-тетрахлордибензофурана (ТХДФ) (x_F) от соотношения суммарных количеств кислорода и углерода в газовой смеси ($[O]/[C]$). График указывает на существование двух областей на оси $[O]/[C]$: в области малых значений указанного соотношения значения x_D и x_F являются относительно большими, а при переходе в область больших значений $[O]/[C]$ концентрации x_D и x_F резко падают. Мы обратили внимание на то обстоятельство, что относительно большие значения x_D и x_F соответствуют относительно высоким содержаниям углерода в газовой смеси. У нас возникло предположение о наличии химического пресыщения газовой смеси углеродом в этой области.

Для проверки предположения о сверхравновесном содержании углерода в компонентах смеси газов как необходимом условии образования 2-3-7-8-ТХДД и 2-3-7-8-ТХДФ мы использовали собственную программу расчета равновесных свойств многокомпонентной смеси газов при заданных внешних условиях. К рассмотре-

нию были приняты 87 веществ, в том числе 9 ПХДД и 9 ПХДФ; стандартная термодинамическая информация о веществах взята из справочника [2] и статьи [3]. Алгоритм снабжен специальной операцией, гарантирующей достаточную точность мантиссы значений концентраций при произвольном порядке числа, что позволяет выявлять тенденции в областях сверхмалых значений концентраций.

На рис.1 представлены зависимости десятичных логарифмов x_D и x_F (%) от $[O]$ для трех значений температуры для газовой смеси с мольным соотношением $[C] : [H] : [Cl] = 12 : 4 : 4$ (здесь и дальше $p = 0,1$ МПа). Ход полученных нами зависимостей является подобным ходу аналогичных зависимостей в работе [1]. Мы взяли такое же соотношение элементов, какое взято в [1], чтобы можно было сравнивать результаты наших расчетов с аналогичными результатами в [1]. Такое соотношение не является типичным для ТБО. Например, в [4] авторы приняли в массиве исходных данных для тер-

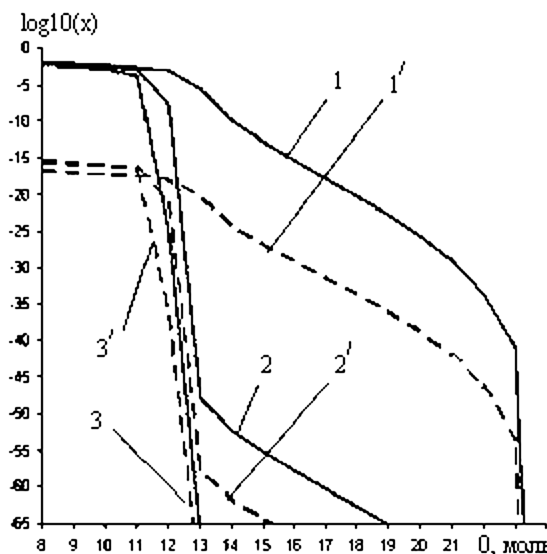


Рис.1. Зависимости логарифмов концентраций 2-3-7-8-ТХДФ (сплошные линии) и 2-3-7-8-ТХДД (пунктирные), % от $[O]$ (моль), при разных температурах, °C: 1, 1' — 400; 2, 2' — 800; 3, 3' — 1200.

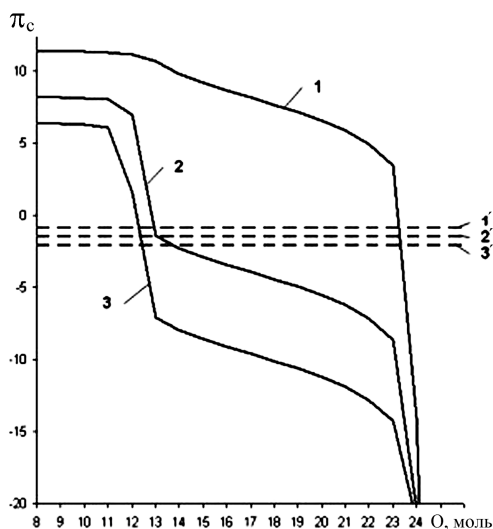


Рис.2. Зависимости углеродного потенциала газообразной смеси $[O] : [C] : [H] : [Cl] = [O] : 12 : 4 : 4$ (сплошные линии) и углеродного потенциала графита (пунктирные) от содержания кислорода при разных температурах, °C: 1, 1' – 400; 2, 2' – 800; 3, 3' – 1200.

модинамической модели процесса Thermoselect соотношение $[C] : [H] : [Cl] = 242 : 27 : 6$. Чтобы полнее выявить влияние хлора, мы решили оставить тот состав, что был принят в работе [1].

Дальнейшее изучение системы O–C–H–Cl выполнено разработанным нами методом потенциалов химических элементов [5]. В соответствии с ним мы построили зависимости углеродного потенциала для смесей газов ($\pi_{C^{г.г}}$) и для твердого углерода (здесь графита, $\pi_{C^{г.т}}$) от количества [O]. В той области значений [O], где выполняется условие $\pi_{C^{г.г}} > \pi_{C^{г.т}}$, газовая смесь содержит сверхравновесное количество химически связанного углерода, который может с той или иной скоростью выпасть в твердую фазу.

Сопоставление результатов, приведенных на рис.1, 2 для смесей O–C–H–Cl в выбранной области составов и температуры, позволяет вывести следующую закономерность: области значений [O] с относительно большими значениями x_d и x_f совпадают с областями химического пересыщения газовых смесей углеродом (как показали наши расчеты, сформулированная закономерность является такой же для всех 18-ти групп изомеров ПХДД и ПХДФ, включенных нами в термодинамический расчет). В связи с этой закономерностью, справедливой для нашей термодинамической системы (которую мы рассматриваем как модель для реальных объектов), можно сделать предположение о механизме накопления ТХДД и ТХДФ в запыленных газообразных средах; речь идет об адсорбции молекул ТХДД и ТХДФ, если они образуются,

на поверхности образующихся твердых частиц углерода. В соответствии с таким предположением, активная поверхность частиц углерода может накапливать молекулы диоксинов и фуранов, выводя их из объема газообразной смеси и смещая таким образом соответствующие реакции в сторону образования диоксинов и фуранов. Благодаря действию такого механизма накопления ТХДД и ТХДФ их концентрации в запыленном газе могут значительно превышать соответствующие величины, полученные из термодинамических расчетов для «чистой» газообразной смеси.

Гарантированно предотвратить образование твердых частиц углерода (а также ПХДД и ПХДФ) можно выведением точки, представляющей состояние термодинамической системы на плоскости $[O] - T$, в безопасную область, где выполняется термодинамическое условие газификации твердого углерода, то есть $\pi_{C^{г.г}} > \pi_{C^{г.т}}$ (рис.3). Линия, отделяющая опасную область от безопасной, в соответствии с закономерностью, сформулированной выше, соответствует равновесию газообразной среды с графитом. Таким образом, безопасная область расположена вверх-вправо от линии равновесия газообразной смеси с графитом.

Анализ функционирования термодинамической системы может быть полезным при нахождении оптимального режима водяного охлаждения, которое используют во многих технологиях утилизации ТБО. Термодинамический расчет позволяет убедиться в том, что добавление воды не только охлаждает горячую газообразную смесь (здесь от 1200 °C), но и расширяет

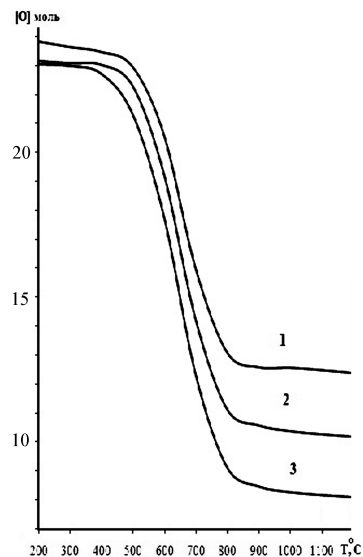


Рис.3. Влияние количества воды, добавленной в газообразную смесь $[O] : [C] : [H] : [Cl] = [O] : 12 : 4 : 4$, на положение границы безопасной области, моль: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4.

ет безопасную область ее состояний (см. рис.3). Если газовая смесь в нашей термодинамической системе находится в безопасной области, то в операции охлаждения водой для предотвращения образования «вторичных» ПХДД и ПХДФ нет необходимости, поскольку в этой области нет условий для их образования. Что касается реальных условий фабрики утилизации ТБО, то там возможны такие пространственные и временные разбросы значений состава и температуры, которые способствуют появлению локальных опасных областей. В этом смысле водяное охлаждение может быть оправданным.

Разделение пространств состояний термодинамической системы на две области: опасную и безопасную (в смысле образования ПХДД и ПХДФ) — позволяет сформулировать необходимые критерии «диоксиновой» составляющей безопасности при проектировании процессов утилизации отходов.

Выводы

Тенденция к образованию диоксинов и фуранов в газообразной смеси [O] : [C] : [H] : [Cl] = [O] : 12 : 4 : 4 является большей в той области значений [O], где имеет место химическое пресыщение газообразной смеси углеродом; эта тенденция резко уменьшается при переходе по количеству кислорода (в направлении к большему его значениям) через точку равновесия по углеродообмену между газообразной смесью и твердым углеродом (графитом).

Каждой газообразной смеси можно сопоставить безопасную область (в переменных [O] —

T), в которой тенденцию к образованию диоксинов и фуранов можно считать незначимой.

Охлаждение отходящих газов водой увеличивает область безопасных точек «состав — температура» газовой смеси.

Термодинамическое моделирование может не только воспроизводить измеренные характеристики реальных объектов, оно также может подсказывать закономерности, инструментальное обнаружение которых наталкивается на существенные затруднения.

Список литературы

1. Гурвич Л.В., Дорофеева О.В., Йориш В.С. Термодинамическое моделирование образования 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-п-диоксина в процессах горения // Журн. физ. химии. — 1993. — Т. 67, № 10. — С. 2030–2032.
2. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. — М. : Наука, 1978–1982.
3. Йориш С., Дорофеева О.В., Моисеева Н.Ф. Термодинамические свойства изомерных групп газообразных полихлорированных dibenzo-п-диоксинов и dibenzoфуранов // Журн. физ. химии. — 1997. — Т. 71, № 7. — С. 1159–1164.
4. Hau J.L., Ray R., Thorpe R.B., Azapagic A. A Thermodynamic Model of the Outputs of Gasification of Solid Waste // Intern. J. Chem. Reactor Eng. — 2008. — Vol. 6, Article A35. — 20 p.
5. Бондаренко Б.И., Безуглий В.К. Потенциалы компонентів фізико-хімічних систем. — Київ : Академперіодика, 2002. — 125 с.

Поступила в редакцию 18.06.09

Prevention of PCDD and PCDF Formation During Thermochemical Destruction of Municipal Solid Wastes

Bezuglyi V.K., Bondarenko B.I., Vinogradova T.V., Semenyuk N.I.

The Gas Institute of NASU, Kiev

It is established by the method of thermodynamic analysis of gas mixtures [C] : [H] : [Cl] = 12 : 4 : 4 (moles) with varied oxygen quantity ([O] = 8–26 moles) that polychlorinated dibenzo-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzo-furans (PCDF) formation is observed in the field of state parameter values where carbon mixture chemical satiety takes place. The method of T and [O] parametres variation safe area is proposed. In the area PCDD and PCDF formation it is possible to avoid during municipal solid wastes thermochemical destruction.

Key words: municipal solid wastes, dibenzo-dioxins, dibenzo-furans, thermodynamic analysis, gas mixture, carbon potential.

Received June 18, 2009