

УДК 628.4.04

Д.В. СТАЛИНСКИЙ, докт. техн. наук, профессор, генеральный директор,
А.М. КАСИМОВ, докт. техн. наук, профессор, главный научный сотрудник

Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь» (УкрГНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

И.В. ВАРНАВСКАЯ, старший преподаватель

Национальный университет водного хозяйства и природопользования (НУВХиП), г. Ровно

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УНИЧТОЖЕНИЯ ОСОБО ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

Представлены результаты исследований по высокотемпературному термическому уничтожению некондиционных химических средств защиты растений (ХСЗР), предложен термодинамический подход к определению предельной производительности струйных диспергаторов, применяемых для вдувания уничтожаемых ХСЗР в горелку печи с гарантируемым достижением остаточных следовых или нулевых концентраций хлорорганических соединений в отходящих газах за печью и в обжигаемом материале.

Ключевые слова: химические средства защиты растений, методы статистической термодинамики, высокотемпературное термическое уничтожение.

Накопление химических средств защиты растений (ХСЗР) на территории Украины, начатое в 50-х годах прошлого века, явилось следствием того, что объемы их поставок на сельхозпредприятия стали значительно превышать объемы использования. По данным Министерства охраны окружающей природной среды Украины, в 2009 г. на бесхозных станциях защиты растений и складах практически во всех областях хранилось 19383 т некондиционных (непригодных к применению и/или запрещенных) ХСЗР, что наносило серьезный ущерб окружающей природной среде (ОПС) и здоровью населения. Некондиционные ХСЗР требуют особого внимания, поскольку относятся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ), которые подлежат уничтожению в соответствии со Стокгольмской Конвенцией о СОЗ, ратифицированной Украиной.

Анализ научно-технической литературы, патентов на изобретения, мирового и отечественного опыта показывает, что термическое уничтожение сложных галогенсодержащих органических веществ (в т.ч. некондиционных ХСЗР) при $T = 600\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается образованием твердых отходов, содержащих высокотоксичные вещества и требующих обезвреживания или специального режима захоронения в объеме до 25–30 % от исходного, а также значительного количества высокотоксичных диоксино- и фураноподобных промежуточных газообразных соединений.

Низкотемпературное сжигание некондиционных ХСЗР, особенно при медленном нагреве в процессе постепенного разогрева, не позволяет широко и безопасно использовать термические установки, поскольку как в процессе

термического уничтожения, так и в процессе последующего охлаждения отходящих газов образуются диоксины, фураны и полиароматические углеводороды (ПАУ). При этом процесс формирования диоксино- и фураноподобных соединений (ДФС) из неполно разложившихся некондиционных ХСЗР выглядит следующим образом:

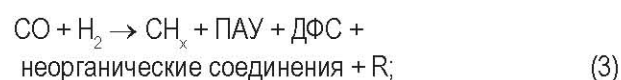
- в начальной фазе – окислительный пиролиз галогенсодержащих органических веществ из состава уничтожаемых ХСЗР



- образование сажи и синтез газа при более высокой температуре



- гетерогенный каталитический синтез новых промежуточных галогенорганических соединений и радикалов (R), их сорбция на поверхности аэрозолей сажи



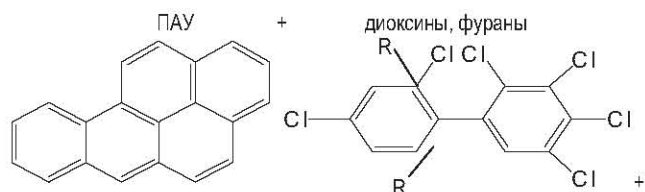
- синтез диоксиноподобных соединений, их сорбция на поверхности частиц сажи.

Рядом исследователей стран Европы, США, Канады, Украины и др. [1–9] было установлено, что полное и окончательное уничтожение галогенсодержащих органических веществ, входящих в состав некондиционных ХСЗР



в процессе их термического уничтожения и образующихся при этом высокотоксичных диоксиноподобных вторичных соединений, например, ПАУ, происходит только при соблюдении следующих технологических параметров:

- температура термического уничтожения – более 1000 °С;
- геометрия горячей зоны печи для сжигания ХСЗР должна обеспечить, согласно Нормативам ЕС, пребывание газов в зоне с температурой $T > 850$ °С в течение времени $\tau > 2$ с («правило 2-х секунд») при необходимом содержании кислорода в зоне реакций – $C_{O_2} > 6$ %.



При этих условиях (4) происходит полное разложение сложных галогенсодержащих соединений в газах и основных обжигаемых материалах и не создаются предпосылки для их регенерации в процессе охлаждения в газах, отходящих из термической установки. Выполнение комплекса этих условий на практике весьма затруднительно. При термическом уничтожении некондиционных ХСЗР во вращающихся противоточных обжигочных печах (с загрузкой в холодный конец печи совместно с обжигаемым сырьем) происходит очень медленный их нагрев с длительным перемещением обжигаемого материала в реакционную зону и ростом температуры от 25 °С до 1000–1300 °С за 30–60 минут.

Образовавшиеся в этот период по реакциям (1–3) высокотоксичные соединения поступают вместе с отходящими газами в газоочистные аппараты и после охлаждения – без дальнейшего разложения или улавливания – в атмосферу, нанося серьезный ущерб ОПС и здоровью населения.

Авторы в течение ряда лет проводят работы по созданию технологий уничтожения некондиционных ХСЗР.

Требования к новому способу, обеспечивающему комплекс указанных выше оптимальных условий, заключаются в следующем:

1. Для устранения явления образования диоксинов, фуранов и ПАУ в процессе медленного и низкотемпературного нагрева уничтожаемых некондиционных ХСЗР в обжигочной противоточной печи необходим мгновенный высокотемпературный нагрев.

2. Для обеспечения мгновенного высокотемпературного нагрева уничтожаемых некондиционных ХСЗР

и устранения явления вторичного образования диоксинов, фуранов и ПАУ необходим непосредственный ввод ХСЗР в факел топливной горелки обжигочной печи, где температура достигает 1600–2000 °С.

3. Ввод уничтожаемых некондиционных ХСЗР в факел топливной горелки с перемещением образовавшихся газообразных соединений в реакционную зону обжигочной печи, где температура составляет 1250–1600 °С, обеспечит пребывание газообразных галогенорганических соединений в зоне требуемых высоких температур (в зависимости от длины факела) в течение >2 с.

4. Ввод уничтожаемых некондиционных ХСЗР в факел может быть обеспечен путем их вдувания с помощью вторичного воздуха, подаваемого в горелку печи.

5. Пневмотранспортный ввод уничтожаемых некондиционных ХСЗР в факел топливной горелки противоточной обжигочной печи с помощью соответствующего объема вторичного воздуха и наличия первичного воздушного дутья обеспечит в реакционной зоне содержание O_2 в требуемом количестве >6 %.

Выполнение перечисленных выше требований при термическом уничтожении некондиционных ХСЗР в целом обеспечит полное разложение всех первичных и вторичных токсичных диоксино- и фураноподобных соединений до неорганических компонентов (без их регенерации при снижении температуры отходящих из печи газов).

Были выполнены лабораторные исследования и проведены опытно-промышленные испытания созданной технологии высокотемпературного уничтожения некондиционных ХСЗР с утилизацией химического тепла твердых и жидких ХСЗР, вводимых в горелочные устройства промышленных вращающихся обжигочных печей (технология защищена патентами Российской Федерации и Украины, имеет ноу-хау).

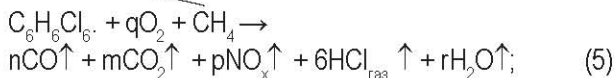
Контроль полноты уничтожения токсичных первичных и вторичных хлорорганических соединений в высокотемпературном факеле горелки и реакционной зоне печи выполнен с использованием приборного парка харьковских городской и областной СЭС, Харьковского национального медицинского университета. В исследованиях и опытно-промышленных испытаниях проводилось термическое уничтожение ХСЗР – линдана ($C_6H_6Cl_6$, 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан) и более сложных полихлорциклодиенов – алдана и хлордана – с образованием неорганических продуктов, в т.ч. CO , CO_2 , NO_x , HCl , H_2O и пыли основного обжигаемого материала (топливо – природный газ). Остаточных хлорорганических соединений после процесса уничтожения ХСЗР на хроматограммах не обнаружено.

При подготовке и в процессе анализа результатов опытно-промышленных испытаний технологии разрабо-

таны оптимизационные математические модели процесса. Экспериментальная проверка математической модели, описанной в литературных источниках [1, 2], показала удовлетворительные результаты в узком диапазоне предельной производительности струйных диспергаторов, применяемых для вдувания уничтожаемых ХСЗР в горелку печи, поэтому авторы предложили более адекватную математическую модель, отвечающую всем технологическим условиям процесса.

Линдан:

$$T=1600-1800\text{ }^{\circ}\text{C}, \tau>2\text{ с}, \text{CO}_2>6\%$$

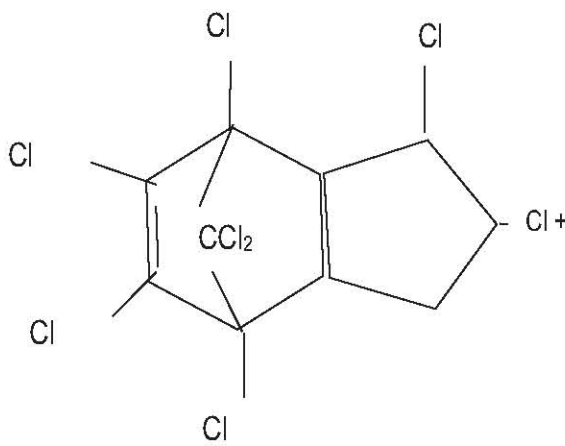
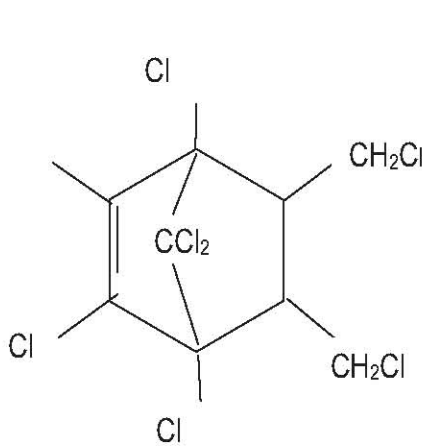


Полихлорциклодиены:

Алдан

+

Хлордан



$$T>1600-2000\text{ }^{\circ}\text{C}, \tau>2\text{ с}, \text{C}_{\text{O}_2}>6\%$$

Необходимо отметить, что при снижении температуры отходящих газов не происходит регенерация в них токсичных хлорорганических компонентов. Отсутствие этого явления подчеркивает эффективность разработанной технологии.

На основе термодинамического анализа определяем по $H_{298}^{\circ}, G_{298}^{\circ}, S_{298}^{\circ}$ -образования соответствующие значения для ряда температур $T=1600-1800\text{ }^{\circ}\text{C}$, начиная с $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\Delta G_T^{\circ} = \sum [n_i (\Delta G_T^{\circ})]_{\text{NO}_x, \text{CO}_2, \text{HCl}, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}} - \sum [n_j (\Delta G_T^{\circ})]_{\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6, \text{CH}_4} \quad (7)$$

Получение при этом больших по абсолютным значениям отрицательных величин $\Delta G_T^{\circ} \ll 0$ является

подтверждением того, что в рассматриваемых условиях реакция может протекать практически полностью, а приближение значений к нулю свидетельствует о необходимости прекратить снижение температуры, так как возможно появление диоксинов, учитывая устойчивость в процессе протекания реакций T, V для $\Delta F_T^{\circ} \ll 0$.

Для (6):

$$\begin{aligned} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 + q\text{O}_2 + \text{CH}_4 &\rightarrow n\text{CO} + m\text{CO}_2 + p\text{NO}_x + 6\text{HCl}_{\text{газ}} + r\text{H}_2\text{O} \\ \Delta G_T^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} + \\ &+ \sum [n_i (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})]_{\text{NO}_x, \text{CO}_2, \text{HCl}, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}} - \\ &- \sum [n_j (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})]_{\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6, \text{CH}_4} - \\ &- T \sum [n_i (S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})]_{\text{NO}_x, \text{CO}_2, \text{HCl}, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}} + \\ &+ T \sum [n_j (S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})]_{\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6, \text{CH}_4} \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда легко определить константу равновесия $RT \ln K_p = -\Delta G_T^{\circ}$.

Данные для расчета имеются в справочниках физико-химических свойств газов [3-6]. Для реакции при заданных T и рассчитанных K_p (по результатам контроля химического состава отходящих топочных газов, концентраций в молях на литр) можно рассмотреть возможность при данной температуре сокращать объем выбросов особо токсичных соединений регулированием количества подаваемого на вход уничтожаемого ХСЗР

$$K_p = \frac{c_{\text{NO}_x}^p \times c_{\text{CO}_2}^m \times c_{\text{HCl}}^6 \times c_{\text{CO}}^n \times c_{\text{H}_2\text{O}}^r}{c_{\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6} \times c_{\text{CH}_4}} (RT)^{n+m+p+6+r-2} \quad (9)$$

В соответствии с (9) следует рассчитать по данным таблиц константу равновесия при $T=1800\text{ }^{\circ}\text{C}$, что гарантирует отсутствие диоксинов в отходящих топочных га-



зах. Затем, снижая температуру в реакционной зоне сокращением расхода первичного топлива и наблюдая за расчетными значениями $\Delta G_{298}^{\circ} \ll 0$, регулировать подачу ХСЗР, чтобы поддерживать заданную оптимальную величину K_p . Для уверенности в правильности подхода можно рассчитать ΔG_T° и убедиться, что при данной температуре получено ее высокое отрицательное значение; константу скорости реакции ΔH_{298}° реакции =

$$\sum \left[n_i (H_{298}^{\circ}) \right]_{\text{NO}_x, \text{CO}_2, \text{HCl}, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}} - \sum \left[n_i (H_{298}^{\circ}) \right]_{\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6, \text{CH}_4},$$

а также ΔS_{298}° для выражения (8) определяем $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; затем K_p . При достаточной точности расчета этот путь дает более достоверные результаты, чем полученные непосредственно из уравнений (8, 9). Исходные данные для расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Исходные данные для расчетов

T	Компонент	H_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/моль
298 (табличные)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	-156,23	204
	CH_4	74,8	186,4
	CO	-110,54	197
	CO_2	-393,52	213
	NO_x	34,19	240
	$\text{HCl}_{\text{газ}}$	-92,31	187
	H_2O	-286,02	70,1

*NO – -90,29, S_{298}° Дж/моль – 210,7, N_2O – -81,6,

S_{298}° Дж/моль – 220;

NO_2 – 33,10 S_{298}° Дж/моль – 240,1; N_2O_3 – 83,84;

N_2O_4 – 11,1 S_{298}° Дж/моль – 304,3 S_{298}° Дж/моль – 209), 4;

N_2O_5 – 13,3, S_{298}° Дж/моль – 355,6.

В соответствии с положениями статистической термодинамики можно рассчитать вероятность реализации исследованных процессов по рассчитанным S для определенных условий (термодинамическую вероятность данного состояния системы). В данном случае – сравнение с вероятностью реализации образования диоксида или оксидов и хлористого водорода с водой $S = k \ln \Omega$, тогда $\Omega_n = e^{(E_n - F)/kT}$ или $\Omega_n = e^{S_n/k}$ – это вероятность реализации каждого микросостояния. Если они представлены одним макросостоянием, то вероятность одного $p_{in} = 1/\Omega_n$.

Учитывая приведенное уравнение, для определения изменения энергии Гиббса при температурах 298, 1000, 1600 и 1800 °C по результатам предыдущих аналитических исследований химического состава отходящих точных газов (наиболее часто идентифицируемых веществ) для реакции



показана возможность снижения температуры процесса термического уничтожения некондиционных ХСЗР в противоточной печи с 1800 до 1600 °C, так как разрыв между ΔG_{1800}° и ΔG_{1600}° составляет 0,326, что несущественно повлияет на константу равновесия данной реакции, исходя из выражения $RT \ln K_p = -\Delta G_T^{\circ}$.

Полученные результаты (с учетом приближенности данных и высокой скорости протекания реакции горения) подтверждают такую возможность. Ниже приведены результаты расчетов показателей исследуемого процесса в Mathcad Professional.

$$\Delta G(T) := \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \sum_{i=0}^4 \left[n_i \cdot (H_n(T) - H_n(298))_i \right] - \sum_{j=0}^3 \left[m_j \cdot (H_m(T) - H_m(298))_j \right] -$$

$$- T \cdot \left[\sum_{i=0}^4 \left[n_i \cdot (S_n(T) - S_n(298))_i \right] \right] + T \cdot \left[\sum_{j=0}^3 \left[m_j \cdot (S_m(T) - S_m(298))_j \right] \right]$$

$$i := 0, 1 \dots 4 \qquad j := 0, 1 \dots 3$$

$$n := \begin{pmatrix} 2 \\ 6 \\ 2 \\ 6 \\ 4 \end{pmatrix} \qquad m := \begin{pmatrix} 1 \\ 11 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \qquad Hn_{298} := \begin{pmatrix} -110.54 \\ -393.52 \\ 34.19 \\ -92.31 \\ 241.81 \end{pmatrix} \qquad Hm_{298} := \begin{pmatrix} -156.23 \\ 0 \\ 0 \\ 74.85 \end{pmatrix}$$

$$\Delta H_{298} := \sum_i (n_i \cdot H_{n298,i}) - \sum_j (m_j \cdot H_{m298,j}) \quad \Delta H_{298} = -2.094 \times 10^3$$

$$S_{n298} := \begin{pmatrix} 0.197 \\ 0.213 \\ 0.240 \\ 0.187 \\ 0.189 \end{pmatrix} \quad S_{m298} := \begin{pmatrix} 0.204 \\ 0.205 \\ 0.191 \\ 0.186 \end{pmatrix} \quad \Delta S_{298} := \sum_i (n_i \cdot S_{n298,i}) - \sum_j (m_j \cdot S_{m298,j})$$

$$\Delta S_{298} = 1.008$$

$$\Delta G := \Delta H_{298} - 298 \cdot \Delta S_{298} \quad \Delta G = -2.394 \times 10^3$$

$$Z := 4.19 \cdot \begin{pmatrix} 5.183 \\ 7.981 \\ 7.775 \\ 5.030 \\ 6.223 \end{pmatrix} \quad Z = \begin{pmatrix} 21.717 \\ 33.44 \\ 32.577 \\ 21.076 \\ 26.074 \end{pmatrix} \quad K := \begin{pmatrix} 161.586 \\ 22.707 \\ 21.460 \\ 38.183 \end{pmatrix}$$

$$M := 4.19 \cdot 10^{-3} \cdot \begin{pmatrix} 8.815 \\ 13.262 \\ 12.950 \\ 8.6 \\ 10.506 \end{pmatrix} \quad M = \begin{pmatrix} 0.037 \\ 0.056 \\ 0.054 \\ 0.036 \\ 0.044 \end{pmatrix} \quad N := 4.19 \cdot 10^{-3} \cdot \begin{pmatrix} 19.62 \\ 9.186 \\ 9.03 \\ 14.651 \end{pmatrix}$$

$$N = \begin{pmatrix} 0.082 \\ 0.038 \\ 0.038 \\ 0.061 \end{pmatrix}$$

$$\Delta G_{1000} := \Delta H_{298} - 1298 \Delta S_{298} + n \cdot Z - m \cdot K - 1298n \cdot M + 1298m \cdot N$$

$$\Delta G_{1000} = -3.685 \times 10^3$$

$$Z1 := 4.19 \cdot \begin{pmatrix} 9.285 \\ 14.747 \\ 14.250 \\ 8.965 \\ 11.540 \end{pmatrix} \quad Z1 = \begin{pmatrix} 38.904 \\ 61.79 \\ 59.708 \\ 37.563 \\ 48.353 \end{pmatrix} \quad K1 := \begin{pmatrix} 115.165 \\ 44.279 \\ 41.908 \\ 86.918 \end{pmatrix}$$

$$M1 := 4.19 \cdot 10^{-3} \cdot \begin{pmatrix} 12.134 \\ 18.735 \\ 18.19 \\ 11.79 \\ 14.798 \end{pmatrix} \quad M1 = \begin{pmatrix} 0.051 \\ 0.078 \\ 0.076 \\ 0.049 \\ 0.062 \end{pmatrix} \quad N1 := 4.19 \cdot 10^{-3} \cdot \begin{pmatrix} 29.57 \\ 12.650 \\ 12.42 \\ 22.350 \end{pmatrix}$$

$$N1 = \begin{pmatrix} 0.124 \\ 0.053 \\ 0.052 \\ 0.094 \end{pmatrix}$$

$$\Delta G_{1600} := \Delta H_{298} - 1898 \Delta S_{298} + n \cdot Z1 - m \cdot K1 - 1898n \cdot M1 + 1898m \cdot N1$$

$$\Delta G_{1600} = -4.452 \times 10^3$$



$$Z_2 := \begin{pmatrix} 49.522 \\ 79.442 \\ 76.011 \\ 47.886 \\ 62.609 \end{pmatrix} \quad K_2 := \begin{pmatrix} 135.955 \\ 51.686 \\ 48.982 \\ 104.960 \end{pmatrix} \quad M_2 := 4.19 \cdot 10^{-3} \cdot \begin{pmatrix} 16.134 \\ 23.735 \\ 24.19 \\ 14.79 \\ 18.798 \end{pmatrix} \quad M_2 = \begin{pmatrix} 0.068 \\ 0.099 \\ 0.101 \\ 0.062 \\ 0.079 \end{pmatrix}$$

$$N_2 := 4.19 \cdot 10^{-3} \cdot \begin{pmatrix} 39.57 \\ 15.650 \\ 15.42 \\ 30.350 \end{pmatrix} \quad N_2 = \begin{pmatrix} 0.166 \\ 0.066 \\ 0.065 \\ 0.127 \end{pmatrix}$$

$$\Delta G_{1800} := \Delta H_{298} - 2098 \Delta S_{298} + n \cdot Z_2 - m \cdot K_2 - 2098 n \cdot M_2 + 2098 m \cdot N_2$$

$$\Delta G_{1800} = -4.778 \times 10^3$$

$$K_p := e^{\left(\frac{-\Delta G_{1600}}{1898 \cdot 0.0083} \right)} \quad K_p = 5.374 \times 10^{122}$$

$$\log(K_p) = 122.73$$

ВЫВОДЫ

1. Результаты расчетов показателей исследуемого процесса в Mathcad Professional подтверждают, что в разработанной технологии высокотемпературного уничтожения некондиционных ХСЗР химические реакции при их горении протекают полностью и с образованием только простейших неорганических газообразных соединений – CO, CO₂, NO₂, HCl (газ), H₂O (пар).

2. Вторичное образование хлорсодержащих диоксиноподобных соединений при соблюдении технологических параметров разработанной технологии термодинамически невозможно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Сталинский, Д.В.** Метод обезвреживания некондиционных химических средств защиты растений и токсичного

фильтрата полигонов ТБО в барабанных вращающихся печах / Д.В. Сталинский, А.М. Касимов, И.В. Варнавальская, Н.Г. Щербань и др. // Экологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: зб. наук. ст. Міжнар. наук.-практ. конф., Алушта, АР Крим. Т. II. – X. : УкрНДІЕП, 2009. – С. 17–26.

2. **Сталинский, Д.В.** Технология уничтожения особо опасных отходов / Д.В. Сталинский, А.М. Касимов, И.В. Варнавальская // Экология и промышленность. – 2010. – № 2. – С. 60–63.
3. **Акопян, А.А.** Химическая термодинамика / А.А. Акопян. – М.: Высш. шк., 1963. – 338 с.
4. **Говертон, М.Т.** Термодинамика для инженеров / М.Т. Говертон. – М.: Металлургия, 1966. – 404 с.
5. Термодинамические расчеты в металлургии: справочник / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
6. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений – Л.: Химия, 1987. – 192 с.

Поступила в редакцию 28.04.2011

Надано результати досліджень щодо високотемпературного термічного знищення некондиційних хімічних засобів захисту рослин (ХСЗР), запропоновано термодинамічний підхід до визначення граничної продуктивності струминних диспергаторів, які застосовуються для вдування ХСЗР, що знищуються, у паливник печі з гарантованим досягненням залишкових слідів чи нульових концентрацій хлорорганічних сполук у відхідних газах за пичю та у матеріалі, що обпальється.

Results of studies on high-temperature thermal destruction of ill-conditioned pesticides are given, thermodynamic approach to determine the ultimate output of jet dispersants, used for injection of pesticides into furnace burner with guaranteed achievement of residual trace or zero concentrations of organochlorine compounds in waste gas and kiln charge is proposed.