

**УДК 543.27+66.046.44**

**Н.П. ОБРАЗЦОВА**, канд. хим. наук, начальник НИИЦ

АО «Украинский научно-исследовательский институт по промышленной и санитарной очистке газов»  
(АО «УкрНИИОГаз»), г. Запорожье

**В.Н. ОРЛИК**, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник

Институт газа Национальной академии наук Украины (ИГ НАНУ), г. Киев

**В.В. КОЛЕСНИК**, канд. техн. наук, доцент, старший научный сотрудник

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» (НТУУ «КПИ»), г. Киев

## АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДИОКСИНОВ В АГЛОМЕРАЦИОННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Работа выполнена на основании исследований сырья и отходящих газов в агломерационных цехах ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог». Использован расчетный метод определения ПХДД/ПХДФ на основе термодинамического анализа протекающих процессов.

**Ключевые слова:** агломашина, пыль, анализ, хроматография, эквивалент, токсичность, реакция, кинетика, методика, ПАУ (полиароматические углеводороды), ПХБ (полихлорированные бифенилы), ПХДД (полихлорированный дибензодиоксин), ПХДФ (полихлорированный дибензофуран).

При проектировании новых газоочисток и реконструкции действующих большое значение имеет получение корректных исходных данных по составу отходящих газов. Большинство загрязняющих веществ в выбросах агломерационного производства определяется по разработанным и аттестованным методикам. Вопрос определения диоксинов в отходящих газах процессов агломерации является проблемным ввиду сложностей, возникающих при отборе проб и анализе смесей.

Стадия агломерации является предварительным этапом в производстве чугуна и стали. При нагревании агломерационной шихты протекают процессы предварительного нагрева шихты, собственно зажигания твердого топлива и дополнительного нагрева слоя шихты. Оптимальная температура по длине горна составляет

1150–1300 °С. Зона горения перемещается через слой агломерата по решетке, вызывая спекание сырья. Через слой осуществляется продув воздуха. Окончанием процесса спекания является полное выгорание топлива и достижение температуры отходящих газов около 100 °С.

От работающих агломашин с дымовыми газами в атмосферный воздух выбрасываются загрязняющие вещества. Присутствие среди традиционных для металлургической промышленности ингредиентов выбросов таких особо вредных веществ, как ПХДД/ПХДФ, объясняется использованием при агломерации органических и хлорсодержащих отходов, а также наличием хлоридов в сырье. В представленных предприятием материалах по составу агломерата отсутствовали данные об использовании отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей



(СОЖ) или других отходов – источников образования ПХДД/ПХДФ, поэтому данное агломерационное производство рассматривалось нами как чистое.

Поступающая на предприятие руда – это гематитовые кварциты. Следы хлоридов в них связаны только с межрудными прослойками [1]. Были проведены исследования содержания хлоридов в сырье, пыли газоочисток и хлористого водорода – в отходящих газах. Эти показатели составили соответственно 0,15–0,2 %, 1,03–1,2 % и 0–90 мг/м<sup>3</sup>. Наличие хлоридов в сырье, углеводородов в природном газе, кислорода в воздухе и широкого температурного диапазона приводит к возникновению ПХДД и ПХДФ в процессе агломерации ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

На рис. 1 дана схема образования этих соединений из продуктов сгорания через ПАУ (дифенил) и ПХБ. Показаны основные реакции формирования хлорированных полициклических органических соединений через стадии окисления и хлорирования [2]. ПХБ является прекурсором (предшествующим веществом, из которого получается продукт) образования ПХДД/ПХДФ, близким по своим физико-химическим свойствам к диоксинам. Вклад диоксиноподобных ПХБ в общую токсичность зачастую не уступает вкладу ПХДД и ПХДФ и даже может превышать его [3].

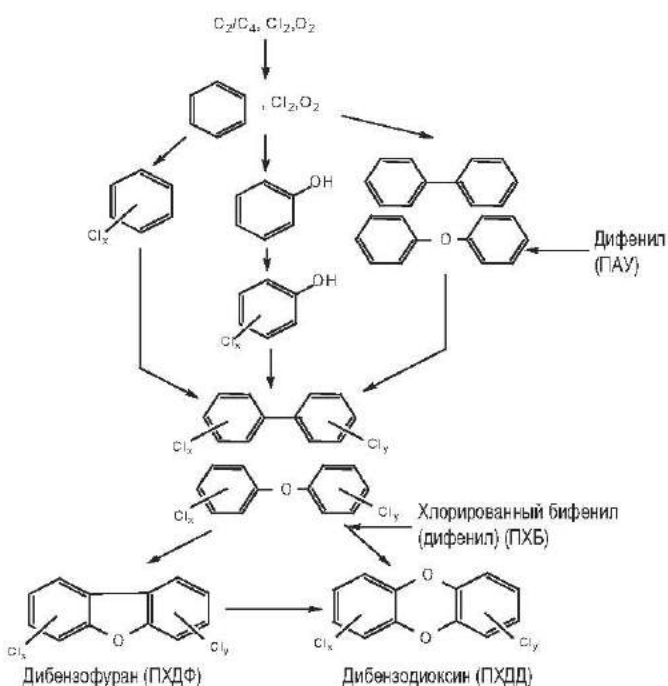


Рисунок 1 – Схема реакций образования ПХДД и ПХДФ

ПХДД и ПХДФ имеют соответственно 75 и 135 изомеров [4]. Количество изомеров ПХБ составляет 206 [5].

Термин «диоксины» используется исследователями для обозначения группы любых веществ с диок-

синовым кольцом. Наиболее опасный и изученный – 2, 3, 7, 8-тетрадибензо-п-диоксин (ТХДД) [4].

В 1987 г. введена концепция эквивалентов токсичности TEF (Toxic Equivalent Factor), согласно которой токсичность или биологическая активность определенного конгенера (подобного вещества) выражается относительно активности самого токсичного диоксина – 2, 3, 7, 8-ТХДД. Таким образом, система эквивалентов токсичности позволяет приводить токсичность сложной смеси ПХДД/ПХДФ и ПХБ к единому эталону, в качестве которого избран 2, 3, 7, 8-ТХДД [3].

Количественное определение ПХДД/ПХДФ и ПХБ осуществляется сравнением хроматографического профиля анализируемого образца с профилем стандартных технических смесей. В случаях, когда проба содержит только одну техническую смесь, методика дает удовлетворительные результаты. Но если проба загрязнена двумя или более техническими смесями в неизвестном соотношении, то ни одна из технических смесей не может быть взята в качестве стандарта, и результаты получаются недостаточно точными [6].

В качестве выхода из этой ситуации можно рассматривать процедуру получения необходимых данных с помощью термодинамических расчетов путем анализа равновесного состояния реакций при различных условиях проведения процесса. Предложена методика расчета процессов образования диоксинов и фуранов с целью получения исходных данных для проектирования [7, 8].

Европейские исследования образования ПХДД/ПХДФ в агломерационном процессе показали, что эти вещества формируются в самом слое агломерата, когда через него проходят горячие газы [9]. Реакция является гетерогенной и идет на поверхности раздела фаз, в частности на поверхности твердых частиц, которые являются катализаторами процесса [2]. Поэтому для выполнения термодинамических расчетов были подготовлены данные по химическому составу сырья, топлива и воздуха, участвующих в процессе агломерации (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав сырья, топлива и воздуха по четырем агломашинам

Составляющие	Номера проб от агломашин			
	№ 1–2	№ 1–5	№ 2–3	№ 2–5
Содержание сырья, топлива, %				
C	3,6357	3,6324	3,9185	3,8454
Fe	48,7315	49,4498	50,2144	48,6666
FeO	18,8038	19,2786	19,7595	19,3008
SiO <sub>2</sub>	7,5957	7,9509	7,3278	7,6392
CaO	8,6116	9,0857	7,9980	8,7414
MnO	0,0527	0,0211	0,0536	0,0526
MgO	1,0724	0,9179	1,4799	1,6569
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5387	0,5344	0,4936	0,4651

Таблица 1 – Продолжение

Составляющие	Номера проб от агломашин			
	№ 1–2	№ 1–5	№ 2–3	№ 2–5
S	0,1310	0,1206	0,1296	0,1265
CO	0,0571	0,0804	0,0619	0,0781
CO <sub>2</sub>	0,0762	0,0956	0,0810	0,1046
H <sub>2</sub>	0,0162	0,0199	0,0142	0,0176
N	0,1812	0,2277	0,1726	0,2292
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,000005	0,000007	0,000006	0,000007
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,000016	0,000021	0,000018	0,000021
CH <sub>4</sub>	0,2311	0,3067	0,2640	0,3091
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0032	0,0043	0,0037	0,0043
NaCl	0,0131	0,0144	0,0127	0,0125
KCl	0,0029	0,0016	0,0019	0,0020
CaCl <sub>2</sub>	0,0179	0,0092	0,0217	0,0203
Влага сырья	0,7790	0,7508	0,8944	0,8308
Воздух, % к сырью				
N <sub>2</sub>	707,194	695,989	1181,086	1052,319
O <sub>2</sub>	189,719	186,713	316,850	282,306
Ar	8,459	8,325	14,128	12,587
CO <sub>2</sub>	0,284	0,280	0,475	0,403

Проведенные термодинамические расчеты показали, что в конкретных условиях агломерационного процесса (как и большинства других технологических процессов) диоксины и фураны как равновесные составляющие газового потока при относительно низких температурах вообще не должны присутствовать, что явно не соответствует результатам лабораторных анализов, полученных рядом исследователей [9]. Причиной указанного несоответствия является отсутствие учета кинетического фактора. Хотя при высоких температурах, когда скорости всех реакций весьма высоки, можно считать, что равновесное состояние действительно достигается, а потому оценки, полученные с помощью термодинамического анализа в этой области, в первом приближении достаточно близки к действительным значениям концентраций данных веществ.

При умеренных (1000–1200 К) и относительно низких (600–800 К) температурах кинетический фактор становится решающим. Множество реакций, протекающих с различной скоростью, конкурируют за исходный набор элементов, поэтому для большинства из них равновесное состояние становится практически недостижимым. В данной работе был использован подход псевдокинетического моделирования путем отбрасывания при термодинамических расчетах ряда реакций (и, соответственно, образующихся конечных продуктов), скорость протекания которых является (предположительно) весьма низкой.

Вся процедура расчета производилась в два этапа. На первом этапе проводился полный расчет равновесных значений компонентов для заданного исходного состава при температуре, соответствующей максимальной

температуре зоны горения – спекания. На втором этапе из полученного состава отбирались только газообразные продукты в предположении, что те компоненты, которые присутствуют в конденсированном состоянии, в дальнейшем в реакции не участвуют. Это физически оправдано, поскольку даже если какие-то твердые компоненты окажут каталитическое воздействие, то это только ускорит приближение к равновесию.

Отобранные компоненты определяют исходный газовый состав при следующем термодинамическом расчете, в процессе которого вводятся ограничения на образование ряда компонентов – хлорсодержащих, C<sub>12</sub>, CO, CO<sub>2</sub>.

Один из подходов к обоснованию исключения конкурирующих реакций состоит в построении и анализе зависимостей энергий Гиббса этих реакций в рассматриваемом диапазоне температур.

В соответствии с составом проб, представляющих собой смесь агломерата и агломерационных газов, рассчитаны равновесные составы газовой и конденсированной фаз. В табл. 2 показано, при каких температурах в отходящих газах образуются диоксины и фураны соответствующих концентраций.

Таблица 2 – Результаты термодинамического расчета

Номера проб от агломашин	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , нг/нм <sup>3</sup>	T, К	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O, нг/нм <sup>3</sup>	T, К
№ 1–2	24,4363678	1023,15	33,85368	1053,15
№ 1–5	8,7463255	1008,15	7,1206049	1038,15
№ 2–3	10,9577597	1113,15	2,684316967	1143,15
№ 2–5	10,1891922	528,15	11,6938607	543,15

В настоящее время авторы не располагают данными по кинетике образования диоксинов/фуранов, а термодинамические расчеты без учета кинетического фактора, естественно, дают соединения, наиболее вероятные для исследуемого диапазона параметров. В соответствии с расчетами энергий Гиббса (рис. 2) такими веществами являются C<sub>12</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>2</sub> и C<sub>12</sub>Cl<sub>8</sub>O. При наличии данных по кинетике образования гомологов можно узнать, как имеющийся хлор распределяется среди возможных гомологов.

Практическая работа по оценке загрязненности объектов реальными смесями ПХДД и ПХДФ включает два этапа. Первый этап предусматривает отдельное определение в образце газовой смеси каждого компонента. На последующем этапе оценивается степень опасности всей смеси путем суммирования ее компонентов с учетом коэффициента токсичности каждого. В итоге для конкретной смеси ПХДД/ПХДФ находится теоретический эквивалент (ТЭ), выраженный в весовых единицах 2, 3, 7, 8-ТХДД по международной системе токсичности (табл. 3) [3].



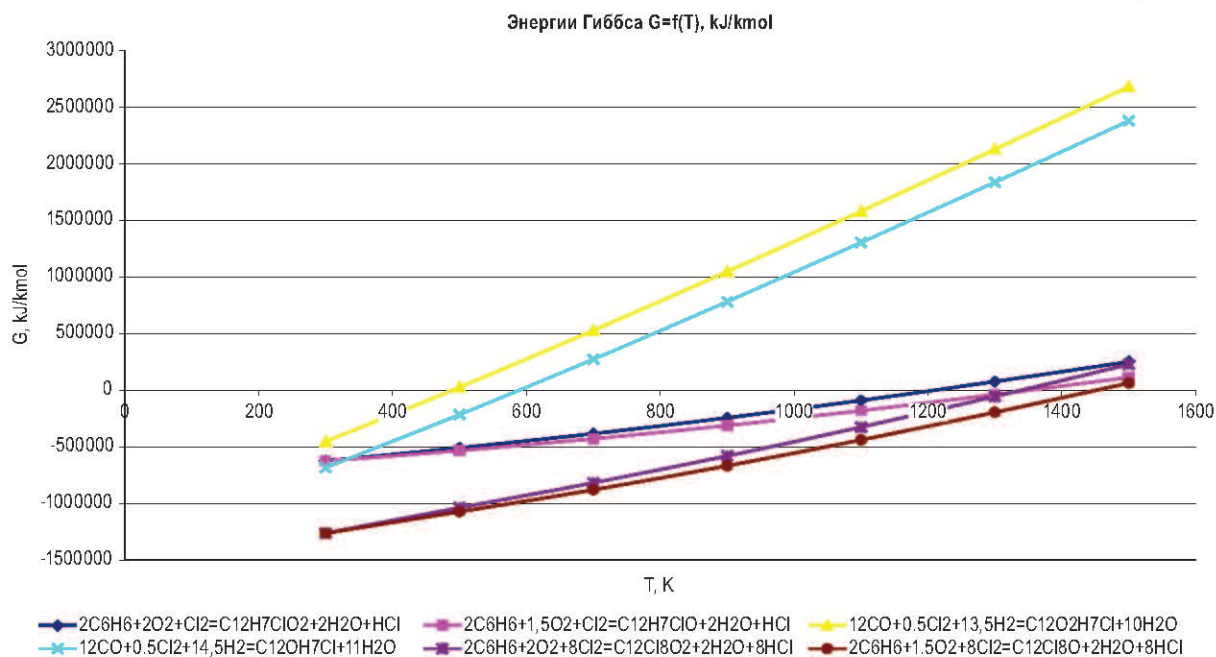


Рисунок 2 – Зависимость энергий Гиббса приведенных реакций в рассматриваемом диапазоне температур

Таблица 3 – Содержание диоксинов в газовых смесях (ТЭ), нг/нм<sup>3</sup>

Показатель	Номера проб от агломашиин			
	№ 1–2	№ 1–5	№ 2–3	№ 2–5
ПХДД <sub>max</sub> (Cl <sub>8</sub> )	24,436	8,746	10,958	10,189
ПХДФ <sub>max</sub> (Cl <sub>8</sub> )	33,854	7,121	2,684	11,694
Международный коэффициент пересчета	0,001			
Суммарное значение в ТЭ	0,058	0,016	0,013	0,021

## ВЫВОДЫ

Представлены результаты исследования состава сырья, газа, топлива и воздуха, участвующих в реакциях образования диоксинов.

На основе метода термодинамических функций получены зависимости для определения констант равновесия реакций образования диоксинов и фуранов, используемых в вычислительных экспериментах.

Выполненные термодинамические расчеты показали наличие ПХДД (Cl<sub>8</sub>)/ПХДФ (Cl<sub>8</sub>) как наиболее вероятных соединений для исследуемого диапазона параметров.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Евтехов, В.Д. Альтернативная минерально-сырьевая база Криворожского железорудного бассейна / В.Д. Евтехов, И.С. Паранько, Е.В. Евтехов. – Кривой Рог : Изд. Криворожского технического университета, 1999. – 70 с.
2. Петров, В.Г. Термодинамические и кинетические расчеты для выбора параметров процессов обезвреживания диоксиногенных отходов методом сжигания / В.Г. Петров // Вопросы обеспечения пожарной и промышленной безопасности. – 2010. – Т. 2, № 1. – С. 61–68.
3. Труды. Российская академия наук. Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова. Лаборатория аналитической экотоксикологии [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.dioxin.ru>.
4. Крятов, И.А. Полихлорированные бифенилы и диоксины – опасные и персистентные загрязнители окружающей среды (обзор) / И.А. Крятов, М.М. Авхименко, Н.Н. Цапков // Гигиена и санитария. – 1991. – № 12. – С. 68–72.
5. Мельников, Н.Н. Полихлордифенилы, полихлордифеннофураны и полихлордифензодииоксины в окружающей среде / Н.Н. Мельников, С.Р. Белан // Химическая промышленность. – 1989. – № 5. – С. 328–332.
6. Прокофьев, А.К. Определение полихлорированных дибензо-п-диоксинов, дибензофуранов, бифенилов и хлорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды / А.К. Прокофьев // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, вып. 11. – С. 1799–1815.
7. Колесник, В.В. Термодинамический анализ процессов образования диоксинов / В.В. Колесник, В.Н. Орлик, С.Ю. Олейник, А.В. Россоха // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74, № 12. – С. 82–86.
8. Колесник, В.В. Термодинамический анализ процессов образования фуранов / В.В. Колесник, В.Н. Орлик, С.Ю. Олейник, А.В. Россоха // Украинский химический журнал. – 2009. – Т. 75, № 9–10. – С. 99–102.

9. Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов. Программа ООН по окружающей среде. 2 выпуск, февраль 2005 г. Подготовлено Подпрограммой ЮНЕП по химическим

веществам. Женева, Швейцария [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://ecopages.ru/ndocs/view.html?page=2&id=2435>.

*Поступила в редакцию 03.05.2012*

Роботу виконано на підставі дослідження сировини і відхідних газів в агломераційних цехах ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». Використано розрахунковий метод визначення ПХДД/ПХДФ на основі термодинамічного аналізу процесів, що відбуваються.

The work has been carried out based on the study of raw material and waste gas in sinter shops of PbJSC «ArcelorMittal Krivoy Rog». It is used calculation method for determining polychloride dibenzodioxines and dibenzofurans based on thermodynamic analysis of run processes.