

**ЗНЕШКОДЖЕННЯ ГАЛОГЕНОВМІСНИХ  
ТОКСИЧНИХ СПОЛУК В ПРОЦЕСІ ГАЗИФІКАЦІЇ  
ВУГІЛЛЯ ВОДЯНОЮ ПАРОЮ****NEUTRALIZATION OF HALOGEN-CONTAINING  
COMPOUNDS DURING COAL GASIFICATION BY  
WATER VAPOUR**© 2013 Хоха Ю.В., к.г.н.,  
Любчак О.В., к.г.н. (ІГГГК НАНУ)Khoja Yu.V. PhD in Geological Sciences,  
Lyubchak O.V. (IGGGK NASU)

*Проведено аналіз запасів стійких органічних забруднювачів, накопичених в Україні. Розглянуті основні методи їх утилізації, що базуються на відновленні та окисненні. Запропоновано спосіб визначення числових значень параметрів процесу знешкодження для методів відновлення та окиснення. Розглянуті хімічні реакції груп атомів, характерних для поліхлордобензодіоксинів та поліхлордобензофуранів. Виведено аналітичну залежність між надлишком реагенту та ступенем перетворення забруднювача та побудовані графіки цієї залежності для різних температур. Показано, що методи, які базуються на високотемпературному відновленні, можуть бути використані для утилізації стійких органічних забруднювачів.*

*The analysis of stock of persistent organic pollutant in Ukraine is carried out. The main utilization methods of toxic substances which are based on oxidation and restoration are considered. The way of an assessment of numerical values of key parameters of process of utilization for oxidation and restoration methods is offered. Chemical reactions of groups of atoms, characteristic for dioxins, in regenerative and oxidizing environments are considered. Analytical dependence of extent of transformation on excess of reagent for different temperatures is deduced. It is shown that reactions of restoration can be successfully used for utilization of resistant organic pollutants.*

Ключові слова: газифікація вугілля, синтез-газ, високотемпературне відновлення, гексахлорбензол, ступень перетворення.

Keywords: coal gasification, synthesis gas, high temperature reduction, hexachlorobenzene, conversion degree.

\*\*\*\*\*

**В** науковій та інженерній спільноті сформувався сталий погляд на вугілля, як на сировину для виробництва енергії, коксу та джерело цінних хімічних сполук. Зі золи, що залишається після спалення вугілля, одержують оксиди рідкоземельних металів. Переважна більшість розробок, так чи інакше пов'язаних з вугіллям, присвячена виключно вищезгаданим напрямкам його використання.

Поза увагою залишається цікавий технологічний момент – під час газифікації вугілля водяною парою з метою одержання синтез-газу, утворюється унікальне високотемпературне відновне середовище. У подальшому синтез-газ поступає на ланку гартування, де його температура, згідно технологічних вимог, знижується з близько 1000 °С до 200 °С за час до 1 сек – для запобігання побічним хімічним реакціям. При цьому втрачається величезний енергетичний потенціал, який не підлягає рекуперації традиційними способами.

Цей потенціал міг би бути використаний з метою ефективного відновлення різного роду хімічних сполук, у тому числі галогеновмісних (ГВС).

В Україні актуальною залишається проблема накопичених роками токсичних сполук, які раніше застосовувались в народному господарстві або є відходами промисловості. Частина вказаних сполук є стійкими органічними забруднювачами (СОЗ) – речовинами-ксенобіотиками, що розкладаються дуже повільно у природних умовах та становлять загрозу здоров'ю громадян як мутагени, канцерогени, тератогени тощо. Значну небезпеку несуть непридатні для використання пестициди (НП). За різними даними їх кількість складає від 20,9 до 22,0 тис. т.

Вагома частка НП та інших токсичних відходів представлена хлоровмісними сполуками (ХВС), наприклад ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-ди(4-хлорофеніл)етан). Величезна проблема виникла з накопиченим гексахлорбензолом (ГХБ). У 2011 р. за дорученням Президента України "Щодо підвищення ефективності реалізації державної політики у сфері поводження з відходами" на утилізацію ГХБ державою було виділено 300 мільйонів гривень. Аналогічне фінансування передбачено й на 2012 р.

Значну небезпеку становлять поліхлордифеніли (ПХД). Висока діелектрична проникність рідких хлордифенілів обумовила їх ефективне застосування як просочувального матеріалу для електричних конденсаторів з паперовим діелектриком. Також ПХД активно використовували як рідину для тепловідводу та ізоляції трансформаторів. За

результатами інвентаризації виявлено, що в Україні накопичено значну кількість ПХД різного ступеня хлорування [1]. Так, у трансформаторах їх маса складає 2519 т, у конденсаторах – 2113 т, а у синтетичних рідинах – 362 т.

Зараз у світі активно розробляються десятки методів знешкодження CO<sub>3</sub>, у тому числі і ГВС (перераховано лише деякі): захоронення; окиснення (у т.ч. спалювання); біологічне розкладання; регенерація; численні реагентні методи; каталітичні помірнотемпературні – окиснення, відновлення, дегалогенування та безліч інших.

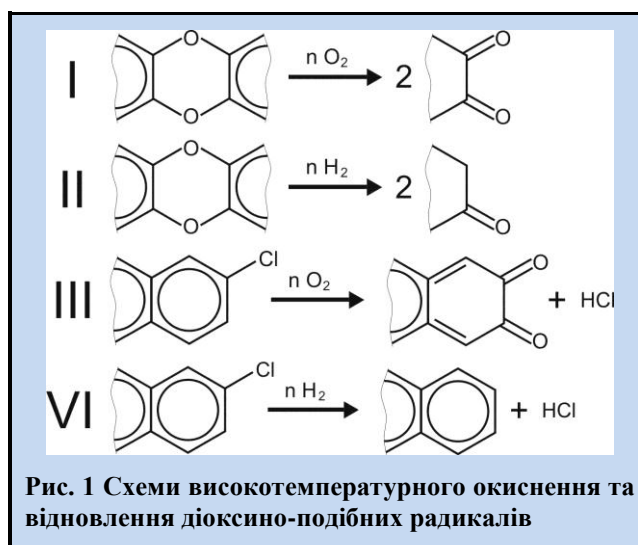
Особливу увагу звертають на себе методи, в яких застосовується відновлення ГВС. Причиною цього є відсутність у продуктах відновлення високотоксичних компонентів з ряду поліхлордобензодіоксинів (діоксинів) та поліхлордобензофуранів. Технічно цей метод вже реалізований, є діючі установки. Сам процес одержав назву гідрогенолізу. Він в цілому відповідає не тільки критерію екологічної ефективності, але й більшості вимог технологічного й економічного плану. Гідрогеноліз використовується для знешкодження рідин з вмістом ПХД, олив, хлорорганічних пестицидів, конденсаторів, а також для очищення забруднених ґрунтів (за досвідом Австралії). Однак процес гідрогенолізу базується на високотехнологічному устаткуванні, яке є не тільки вартісним, а й таким, що вимагає висококваліфікованого догляду та управління.

Гідрогеноліз, або інакше – гідродехлорування, являє собою обробку матеріалу, що забруднений ГВС, молекулярним воднем у присутності каталізатору [2]. У якості останнього зазвичай використовується паладій, нанесений на пористий носій. Знешкодження CO<sub>3</sub> відбувається за кімнатної температури протягом 30-200 хв.

Вартість паладієвого каталізатора надзвичайно висока, а сам паладій дорожчий за золото. Навіть введення другого дешевшого металу (біметалічний каталізатор) не дозволяє суттєво знизити вартість самого каталізатора. До того ж він досить швидко втрачає свої каталітичні властивості при контакті з галогеноводневими кислотами, що утворюються в процесі утилізації. Зазначимо, що необхідність організувати ланку одержання водню, робить метод гідрогенолізу дуже вартісним, а ще варто враховувати чутливість каталітичних процесів до якості сировини та режимів проведення процесу. Незважаючи на вищезгадані недоліки, технологія гідродехлорування знайшла своє місце, з огляду на її надзвичайну екологічність, обумовлену відновлювальним середовищем, та можливість проведення процесу у м'яких умовах.

Відновлювальне середовище, що утворюється під час газифікації вугілля водяною парою, дає можливість проводити процес гідрогенолізу без використання каталізатора, враховуючи високі температури – близько 1000 °С. Такий режим є одночасно недоліком та перевагою. З одного боку, він суттєво спрощує процес проведення утилізації, оскільки за таких умов чутливість до складу сировини буде мінімальною, а швидкості реакцій достатніми для повної утилізації CO<sub>3</sub>. З іншого – висока температура не дозволить, наприклад, очищувати ґрунти та одержувати високомолекулярні сполуки, що мають комерційне призначення. Органічна складова при газифікації втрачається. Витрати на обладнання не будуть суттєво відрізнятись, враховуючи високу матеріалоемність газифікаторів та їх додаткового апаратного оформлення, особливо ланки гартування.

Для порівняння рівноважних концентрацій продуктів високотемпературного відновлення та окиснення нами вибрані два радикали, що найчастіше зустрічаються у діоксиноподібних структурах, які синтезуються в процесі термічної переробки ГВС. Радикали та реакції, що оцінювались, показано на рис. 1.



**Рис. 1** Схеми високотемпературного окиснення та відновлення діоксино-подібних радикалів

На рис. 1 індексом *n* позначений надлишок реагенту – водню або кисню, розрахований на один моль обраного радикалу. Для спрощення ми вважаємо, що активною сполукою синтез-газу є тільки водень, а повітря – лише кисень.

За необхідності перерахунок на синтез-газ або повітря не складає труднощів.

Аналітичний вираз залежності ступеня перетворення радикала (x) за умов надлишку реагенту (n) від константи рівноваги (K) для схем реакцій, показаних на рис. 1, має наступний вигляд:

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(n-x)} \quad (1)$$

Залежність (1) виведена, виходячи з загальних принципів розрахунку рівноваги, що базується на законі збереження маси-енергії та уявленні про напрямки та швидкості реакцій за схемою, наданій у табл. 1.

Константа рівноваги є не тільки відношенням мольних часток вихідних компонентів реакції до кінцевих з урахуванням стехіометрії, але й експоненціальною функцією від ізобарно-ізотермічного потенціалу:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (2)$$

Енергію Гіббса у рівнянні (2) визначали методом ван-Кревелена [3], а значення одержаних констант наводяться в табл. 2.

Таблиця 1

Час	Вихідний радикал	Реагент (O <sub>2</sub> або H <sub>2</sub> )	Продукти	Сума
t = 0	1	n	0	1+n
t = t <sub>реак.</sub>	1-x	n-x	2x	1+n

Таблиця 2

T, K	K(I)	K(II)	K(III)	K(VI)
600	1,079	1,027	1,068	1,016
700	1,067	1,023	1,058	1,014
800	1,058	1,020	1,050	1,013
900	1,050	1,017	1,045	1,012
1000	1,045	1,015	1,040	1,011
1100	1,040	1,014	1,036	1,010
1200	1,036	1,012	1,033	1,009
1300	1,033	1,011	1,031	1,009
1400	1,030	1,010	1,029	1,008
1500	1,028	1,009	1,027	1,008

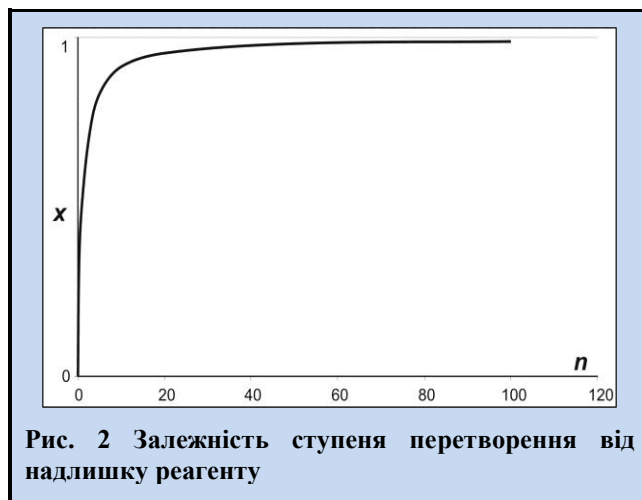
Залежність (1) – квадратне рівняння відносно ступеня перетворення, а його розв'язок відносно надлишку реагенту показано на рис. 2.

За результатами розрахунків нами зроблені наступні висновки:

– відмінність констант рівноваги окиснення та відновлення при температурах більших від 1000 К незначна і складає менше 1 %;

– для досягнення високого ступеня перетворення необхідні значні надлишки реагенту.

Порівняння відношення ступеня перетворення реакцій I, II ( $x_I/x_{II}$ ) відносно надлишку реагенту ( $n$ ) наведено на рис. 3.

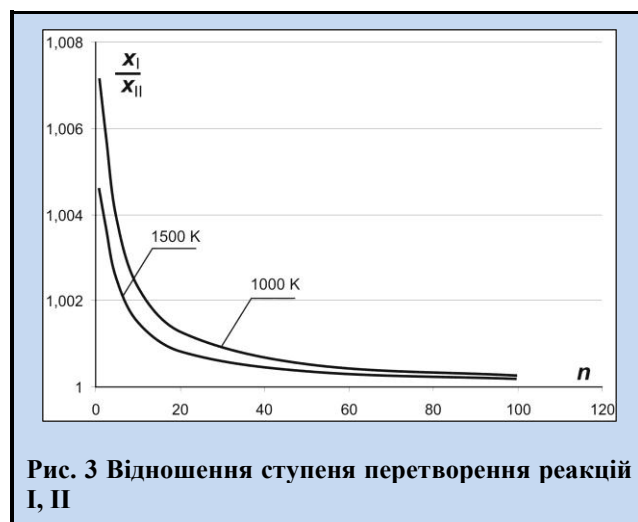


Для рис. 3 були обрані відношення лише для двох температур, всі інші підлягають аналогічній залежності. Можна побачити, що із збільшенням температури та надлишку реагенту різниця між окисненням та відновленням практично нівелюється. Окиснення незначно переважає відновлення за ступенем перетворення, але, враховуючи необхідність подачі великих надлишків реагенту в реальній технології утилізації, ця перевага не буде відчутною.

Виходячи з одержаних висновків можна проаналізувати вплив надлишку на продуктивність процесу спалювання у порівнянні з відновленням. Для введення достатнього надлишку окислювача (повітря) на одиницю палива (природний газ) потрібно збільшувати його витрати на пальнику, що призведе до зменшення температури факелу, за рахунок введення надлишкового інертного компонента – азоту. На відміну від окиснення, відновлення позбавлено такого недоліку, оскільки його генерування не пов'язане з одночасним одержанням тепла для проведення реакції.

У Стокгольмській конвенції про стійкі органічні забруднювачі, яка ратифікована Верховною радою України, щодо питань вибору найкращих з відомих технологій їх знешкодження увага зосереджується на наступних моментах:

- терміни можливого вводу в експлуатацію відповідних установок;
- час, необхідний для впровадження такого методу;
- обсяг споживання і характер сировинних матеріалів, необхідних для конкретного процесу;
- енергоефективність процесу;
- необхідність запобігання та мінімізації сукупного впливу викидів на навколишнє середовище;
- необхідність запобігання аваріям;
- наявність співставних процесів чи установок, які вже успішно задіяно в промисловості.



Ці акценти не є випадковими і мають розглядатися як певні застереження, у першу чергу для країн, які щойно включилися в процес Стокгольмської конвенції – тобто й для України. До наведеного переліку передумов можна додати деякі інші, які є важливими в рамках оцінки технологічної ефективності, а саме:

- рівень освоєння технології за світовим досвідом та наявність вітчизняних передумов її реалізації у промислових масштабах;
- можливість використання наявного чи іншого серійного устаткування під час комплектації технологічного ланцюга;
- експлуатаційна надійність і простота обслуговування;
- стійкість процесу за якісними і кількісними параметрами незалежно від зміни вхідних концентрацій речовин-забруднювачів;
- режимні характеристики щодо температури, тиску, агресивності середовища, що висувають додаткові вимоги до апаратного оформлення;
- кваліфікаційний рівень обслуговуючого персоналу.

Можна стверджувати, що утилізації ГВС у процесі газифікації вугілля водяною парою практично за всіма пунктами відповідає вимогам Стокгольмської конвенції. Недоліки цієї технології аналогічні недолікам самого процесу газифікації. Це, як раніше зазначалось, матеріаломісткість обладнання та значні витрати води на гартування продуктів утилізації. З іншого боку: ймовірна екологічність процесу; високий рівень освоєння цієї технології, що налічує більше сторіччя експлуатації різного типу конструкцій; наявність вже готового устаткування, що потребуватиме мінімальних конструктивних змін та інші фактори – все це робить запропоновану технологію привабливою та доцільною для подальших досліджень.

#### Бібліографічний список

1. Національний план виконання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі. Київ. – 2011. – 253 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://gov.ua/docs.com.ua/docs/index-19099998.html>.
2. Зелёная химия в России [Под ред. В.В.Лунина, П.Тундо, Е.С.Локтевой]. – М.: Издательство Московского университета, 2004. – 230 с.
3. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р.Рид, Т.Шервуд. – Ленинград: Химия, 1971. – 704 с.

Рукопись поступила в редакцию 03.08.2012