

**ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПРОДУКТІВ  
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДНОВЛЕННЯ  
ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛУ В ПРОЦЕСІ  
ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ**

**CHEMICAL COMPOSITION OF PRODUCTS OF  
HIGH-TEMPERATURE REDUCTION OF  
HEXACHLOROBENZENE IN THE PROCESS OF  
COAL GASIFICATION**

© 2013 Хоха Ю.В., к.г.н., Кальмук С.Д.  
(ІГГК НАНУ)

**Khoha Yu.V., PhD in Geology, Kalmuk S.D.**  
(IGGCM NASU)

*Розглянуто проблему накопичення відходів промислового виробництва хлорвмісних органічних сполук (ХОС). Для утилізації ХОС запропоновано метод високотемпературного відновлення у середовищі, що утворюється під час газифікації вугілля водяною парою. Проведено термодинамічний розрахунок складу продуктів високотемпературного відновлення гексахлорбензолу в технологічно обґрунтованих межах температур та тисків. Показано, що за температур більших ніж 1425 °С в продуктах газифікації з'являється хлор та за тиску більше від 0,5 МПа – хлорметан.*

*The utilization is offered of the toxic waste containing halogens by a reducing method at high temperatures. For creation of a high-temperature reducing environment it is recommended to use process of coal gasification by steam. Thermodynamic calculations of composition of gasification gases of hexachlorobenzene are carried out at various pressures and temperatures. It is shown that at temperature above 1425 °C as a component part of gasification products there is chlorine, and at build-up of pressure more than 0,5 MPa – chlorine-methane.*

Ключові слова: вугілля, газифікація, високотемпературне відновлення, гексахлорбензол, термодинаміка, розрахунок.

Keywords: coal, gasification, high temperature reduction, hexachlorobenzene, thermodynamics, calculation.

\*\*\*\*\*

\*

**З** моменту початку промислового виробництва хлорвмісних органічних сполук (ХОС) та накопичення їх відходів, постало питання щодо безпечної утилізації або знешкодження останніх. Актуальність цієї проблеми з часом не зменшується, а навпаки – зростає, адже об'єм хлорвмісних відходів продовжує збільшуватись, а їх знешкодження практично не відбувається. В часи СРСР практикувалось просте захоронення токсичних ХОС-на полігонах чи відпрацьованих кар'єрах. Звісно, це не вирішення проблеми, а лише тимчасове складування отруйних сполук у більш-менш захищених умовах.

Традиційно левову частку хлорвмісних відходів знезаражують спалюванням за високих температур. Згідно вимог чинного законодавства України [1], яке відповідає стандартам ЄС [2], температура спалювання хлорвмісних відходів має бути не меншою від 1200 °С, а у камері допалювання – 1100 °С. Камера допалювання необхідна для збільшення часу контакту реагенту з окиснювачем, який має складати не менше від 2 с. Температура газів на виході з камери допалювання повинна бути не меншою від 1000 °С. Жорсткі вимоги висуваються до гартування продуктів утилізації – охолодження до 200 °С повинно відбутись за 0,6 с.

Для утилізації ХОС ми пропонуємо метод високотемпературного відновлення у середовищі, що утворюється під час газифікації вугілля водяною парою. Пропозиція базується на припущенні, що при високотемпературному відновленні не утворюються токсичні хлорвмісні сполуки – діоксини. Для створення високо-температурного відновного середовища пропонуємо використати процес газифікації вуглецю (вуглецевмісної сировини) водяною парою з одержанням окису вуглецю та водню за загальновідомими схемами.

Розрахунок складу продуктів високо-температурного відновлення гекса-хлорбензолу (ГХБ) здійснювався методом мінімізації енергії Гіббса. В систему для розрахунку включені наступні компоненти: гексахлорбензол (C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>), вуглець, вода, водень, оксиди вуглецю (СО і СО<sub>2</sub>), метан, хлор, хлористоводнева кислота (HCl), фосген (СОCl<sub>2</sub>), хлорозаміщені сполуки метану (від хлорметану до тетрахлорметану), хлорбензол та деякі високомолекулярні хлорвмісні органічні сполуки, які за нашим припущенням могли би бути серед продуктів реакції. Для врахування впливу тиску використано рівняння стану Soave-Redlich-Kwong у модифікації Американського інституту нафти (API). Розрахунок проводився в межах температур від 850 до 1250 °С з кроком в 50 °С та тисків від 0,1 до 1,5 МПа (0,1; 0,3; 0,5; 1,0 та 1,5 МПа).

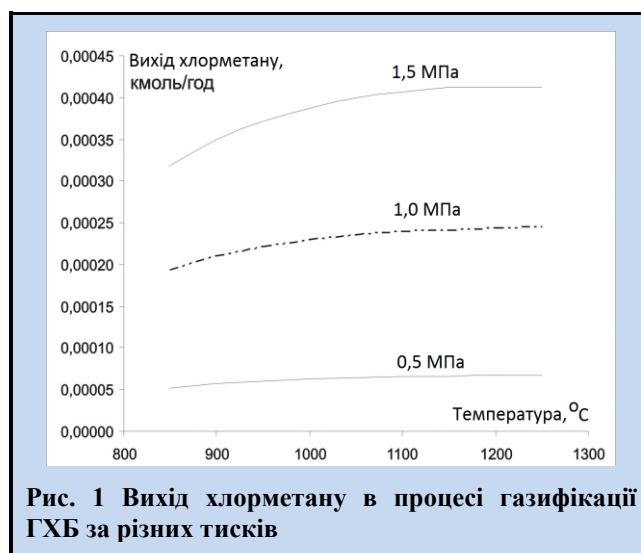
Результатами є концентрації (виходи) продуктів високотемпературного відновлення ГХБ за умови розходу води 100 кмоль/год. та ГХБ – 20 кмоль/год. при надлишку вуглецю (як і відбувається у реальних промислових установках для газифікації типу Лургі). Встановлено, що продуктами реакції є: метан (CH<sub>4</sub>) та хлористоводнева кислота (HCl), а за певних умов (тиску більше від 0,5 МПа або температури 1425 °С) ще й хлор та хлорметан

( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ). Якщо вміст хлористоводневої кислоти є сталим, з урахуванням практично повного розкладення хлоромісних реагентів у процесі сумісної газифікації з вугіллям водяною парою (залишки ГХБ складають біля  $1 \times 10^{-19}$  кмоль/год.), то вихід метану (в кмоль/год.) змінюється залежно від тиску, що показано в таблиці.

**Вихід метану в процесі утилізації ГХБ методом сумісної газифікації**

Температура, °C	Вихід метану при значенні тиску, МПа				
	0,1	0,3	0,5	1	1,5
850	0,173	0,470	0,720	1,212	1,581
900	0,012	0,329	0,518	0,917	1,238
950	0,080	0,232	0,373	0,686	0,953
1000	0,057	0,167	0,271	0,512	0,727
1050	0,041	0,122	0,200	0,383	0,553
1100	0,030	0,091	0,149	0,290	0,424
1150	0,023	0,069	0,114	0,223	0,327
1200	0,018	0,053	0,088	0,173	0,327
1250	0,014	0,041	0,069	0,136	0,327

Як зазначалось вище, за умов тисків більших від 0,5 МПа, в продуктах утилізації з'являється хлорметан (безбарвна прозора речовина з солодкуватим запахом, температура плавлення –  $-96,7$  °C, температура кипіння –  $-23,76$  °C, розчинність у воді – 0,9 % за об'ємом, агрегатний стан у повітрі за нормальних умов – газоподібний [3]).



**Рис. 1 Вихід хлорметану в процесі газифікації ГХБ за різних тисків**

Хлорметан являє собою помірно токсичну речовину. Внаслідок слабкого запаха можна не помітити його токсичної або вибухонебезпечної концентрації. Вдихання газоподібного хлорметану впливає на центральну нервову систему, спричинюючи інтоксикацію. При великих концентраціях наступають судоми, параліч та кома.

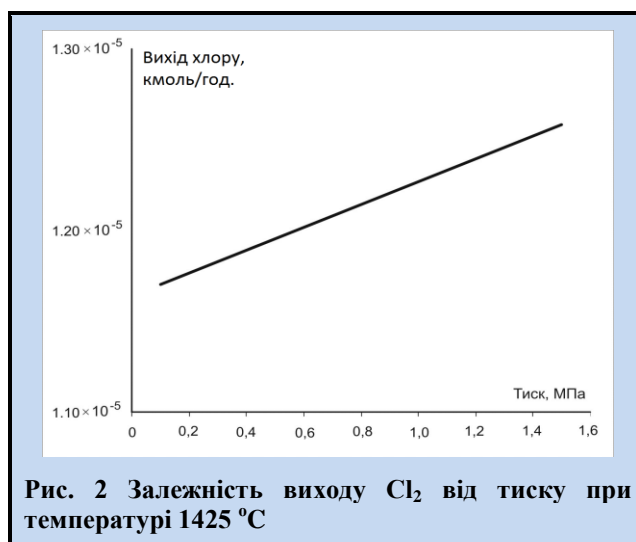
Оскільки розчинність хлорметану у воді незначна, то він буде потрапляти у газоподібні продукти газифікації після проходження ланки гартування газів.

Хлорметан не можна сконденсувати під час охолодження продуктів газифікації внаслідок його надто низької температури кипіння або вилучити на скруберах, внаслідок малої розчинності у воді (використання інших реагентів для вилучення хлорметану, зокрема органічних сполук, зробило б цей процес занадто вартісним). Тому, щоб уникнути його присутності у продуктах газифікації, рекомендується проводити процес при нормальному тиску, хоч це й призведе до зменшення калорійності одержаного газу після його очищення від хлористоводневої кислоти, або використовувати адсорбери для вилучення хлорметану.

За температур більших від  $1425$  °C в продуктах газифікації ГХБ з'являється газоподібний хлор. Хлор – сильнодіюча отруйна речовина, яка характеризується високотоксичною і подразнювальною дією, а також викликає хімічні опіки. За ступенем дії на організм людини хлор належить до шкідливих речовин 2 класу небезпеки («високо небезпечні»), за ступенем токсичності – до 2 групи («високотоксичні»), за характером токсичності – до групи «припікаючі». ГДК<sub>р.з.</sub> (граничнодопустима концентрація для робочої зони) становить  $1$  мг/м<sup>3</sup>.

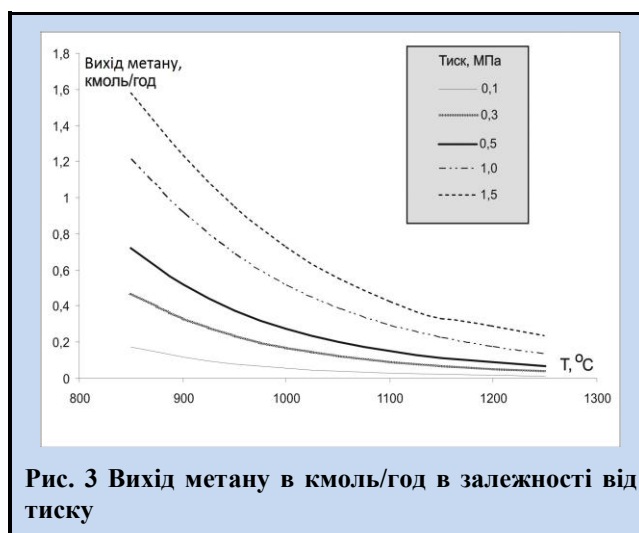
Звісно, такі температури практично недосяжні при проведенні газифікації, але варто застерегти від спроб інтенсифікувати процес утилізації або знезаражування ХОС відновленням під час газифікації вугілля за

великих температур. Також виявлено, що із збільшенням тиску вихід хлору зростає. Графічна залежність виходу хлору в кмоль/год. від тиску показана на рис. 2.



**Рис. 2 Залежність виходу  $Cl_2$  від тиску при температурі 1425 °C**

Після очищення газу газифікації від небажаних продуктів ми одержуємо суміш, що містить окис вуглецю (II), метан та водень. Наявність водню в значних кількостях обумовлена необхідністю введення надлишку води для повноти реакції [4]. Зі збільшенням тиску вміст метану, а, відповідно, й калорійність газу зростає (див. рис. 3).



**Рис. 3 Вихід метану в кмоль/год в залежності від тиску**

Утилізація передбачає наявність корисних продуктів процесу. У випадку утилізації ХОС – це горючий газ, який можна використати для одержання теплової енергії. Виходячи з таких міркувань зрозуміло, що збільшення відносного вмісту метану у газі газифікації буде підвищувати теплоту його згоряння, що позитивно відобразиться на економічній складовій процесу.

З іншого боку збільшення тиску призведе до утворення хлорметану, що є небажаним, оскільки потягне за собою введення у ланку очищення газів газифікації додаткових пристроїв, що збільшить вартість кінцевої продукції.

Тому, за результатами термодинамічних розрахунків ми рекомендуємо проводити процес утилізації за умов підвищеного тиску з верхньою межею 0,5 МПа і при температурі не вище від 1425 °C.

#### Бібліографічний список

1. Полігони зі знешкодження та захоронення токсичних відходів. Основні положення проектування: ДБН В.2.4-4:2010. – Офіц. вид. – Київ: ДП "Укрархбудінформ": Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2010. – с. 15.

2. 2000/76/ЄС EU DIRECTIVE Incineration of Waste : Official Journal of the European Communities. – 2000. – L. 332. – P. 91-111.

**3. Трезер Ю.А.** Основные хлорорганические растворители / **Ю.А. Трезер, Л.М. Карташов, Н.Ф. Кришталь.**  
– М.: Химия, 1984. – 224 с

**4. Хоха Ю.В.** Знешкодження галогеновмісних токсичних сполук в процесі газифікації вугілля водяною парою / **Ю.В. Хоха, О.В. Любчак** // Углекимический журнал. – 2013. – № 1-2. – С. 69-73.

Рукопис надійшов до редакції 11.06.2013