

Охрана окружающей среды

УДК 658.567

Анализ процессов деструкции диоксинов и тяжелых углеводородов при многоконтурном циркуляционном пиролизе твердых бытовых отходов

Рыжков С.С., Маркина Л.Н., Рудюк Н.В., Ощип О.В.

Национальный университет кораблестроения, Николаев

Проанализированы термические методы деструкции диоксиновых решеток. Обоснованы технологические параметры метода многоконтурного циркуляционного пиролиза для экологически безопасного функционирования установки. Доказана целесообразность технологии экопирогенезиса для снижения токсичности выбросов до уровня европейских норм.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, деструкция диоксинов, газогенерация, многоконтурный циркуляционный пиролиз.

Проаналізовано термічні методи деструкції діоксинових решіток. Обґрунтовано технологічні параметри методу багатоконтурного циркуляційного піролізу для екологічно безпечного функціонування установки. Доведено доцільність технології екопирогенезису для зниження токсичності викидів до рівня європейських норм.

Ключові слова: тверді побутові відходи, деструкція діоксинів, газогенерація, багатоконтурний циркуляційний піроліз.

Диоксины и диоксиноподобные соединения — это глобальные супертоксиканты, которые отличаются мощным мутагенным, иммунодепрессантным, канцерогенным, тератогенным и эмбриотоксическим действием. Причиной исключительной токсичности этих веществ является то, что диоксины и их производные, попадая в рецепторы живых организмов, подавляют их жизненные функции. Они образуются при всех высокотемпературных процессах, в которых принимают участие любые галогенсодержащие соединения, в том числе при утилизации твердых бытовых отходов (ТБО), и подобные им промышленные отходы, в результате их термической деструкции.

Существуют схемы очистки выбросов от диоксинов при разных термических методах обезвреживания ТБО, в том числе сжигание до до-

пустимых уровней ПДК, но все они очень сложны и нуждаются в больших капитальных и эксплуатационных расходах. Известные методы деструкции диоксинов по техническим причинам не могут быть объединены и использованы в термических технологиях утилизации ТБО.

Цель статьи — анализ механизмов и условий образования и деструкции диоксинов при термических методах утилизации ТБО, разработка технологии термической утилизации ТБО с обеспечением деструкции образованных диоксинов на основе использования изменения молекулярной массы и температуры конденсации газообразных промежуточных токсичных компонентов.

Диоксином в органической химии называют шестичленный гетероцикл. В токсикологии под термином «диоксин» понимают 2,3,7,8-тетра-

хлордibenзо-*p*-диоксин $C_6H_4Cl_2-O-O-C_6H_4Cl_2$ (2,3,7,8-ТХДД), который является наиболее токсичным представителем широкой группы чрезвычайно опасных ксенобиотиков из числа полихлорированных полициклических соединений благодаря положению атомов галогенов (чаще всего хлора и брома) в латеральных положениях 2, 3, 7, 8. К этой же группе относятся дibenзо-*p*-диоксины (ПХДД), дibenзофураны (ПХДФ) и бифенилы (ПХБ).

Диоксины представляют собой группу би- и трициклических галогенных соединений. Общую структуру диоксинов составляют два ароматических кольца, связанных между собой двумя кислородными мостиками (рис.1). Соединения, которые имеют в основе лишь один кислородный мостик, составляют группу фуранов, которые также условно относятся к диоксинам. Молекулы диоксинов состоят из обязательных бифенольных структурных единиц.

Большинство ПХДД и ПХДФ представляют собой бесцветные кристаллические вещества, температура плавления которых зависит от степени хлорирования, с молекулярной массой 321,98 (при атомной массе хлора 35) и температурой плавления 320–325 °С. Хотя летучесть диоксинов незначительна, они могут переноситься воздушными массами в виде аэрозольных частей в сверхвысоких концентрациях и более интенсивно испаряться с поверхности воды. Значения скорости испарения при 100 °С колеблются в пределах 0,05–0,9 мг/(см²·ч).

Диоксины образуются как побочные продукты в химической, целлюлозно-бумажной, металлургической, электротехнической, текстильной и других отраслях промышленности, а также как побочные продукты, сопровождающие высокотемпературные реакции при участии хлора. Диоксины попадают в окружающую среду с продукцией или отходами многих технологий. Они также образуются при сжигании промышленного и городского мусора, бензина со свинцовыми присадками, древесины, в цементных печах и т.п.

В соответствии с классификацией способов образования и попадания диоксинов в биосферу выделяют три основные группы [1]: 1) функционирование несовершенных, устаревших и

экологически опасных технологий производства, для которых характерны диоксинсодержащие отходы и стоковые воды, а также большие дополнительные выбросы в случае аварийной ситуации; 2) использование химической или другой продукции, которая содержит примеси диоксинов или их предшественников; 3) несовершенство технологии обезвреживания, захоронения и переработки ТБО при наличии высоких температур.

Впервые микропримеси диоксинов были найдены в летучей золе мусоросжигательного завода (МСЗ) в Нидерландах в 1977–1978 гг. В последующие 5–6 лет диоксиновые примеси были обнаружены в выбросах мусоросжигательных печей (МСП): летучей золе и газовой фазе [2].

Пути накопления диоксинов в выбросах МСП выяснены не до конца. Считается, что они образуются при переработке мусора или остаются неразрушенными при сжигании компонентов мусора, которые содержат диоксин в остаточных количествах. Например, предшественники диоксинов хлорфенолы образуются при сжигании органических материалов в присутствии неорганических соединений хлора. Их количество зависит от режима сжигания и от характеристики отходов. Однако ни одна из существующих технологий сжигания пока не исключает их образования [2].

В 1974 г. были обнаружены хлорбензолы при пиролизе ПВХ, также при термической деструкции хлоралканов и хлоруглеводородов в присутствии воздуха и в инертной атмосфере при температуре от 300 до 700 °С [1]. В 1980-х гг. были получены прямые доказательства образования смеси диоксинов ПХДД и ПХДФ в процессе превращения ПВХ и других хлорорганических полимеров в МСП, в незначительных количествах в пиролитических условиях. Количество образующихся ПХДД и ПХДФ увеличивается в 10–1000 раз в условиях присутствия в технологическом процессе кислорода воздуха [3].

Например, с каждым 1 млн т сожженного городского мусора образуется около 34 тыс. т летучей золы со смесью ПХДД и ПХДФ, причем 95–99 % этого количества осаждается на электростатических фильтрах и вместе с пылью

попадает на мусорные свалки, а остальное вместе с газами попадает в атмосферу.

Объем образования диоксинов зависит от исходного сырья, в первую очередь от содержания в нем

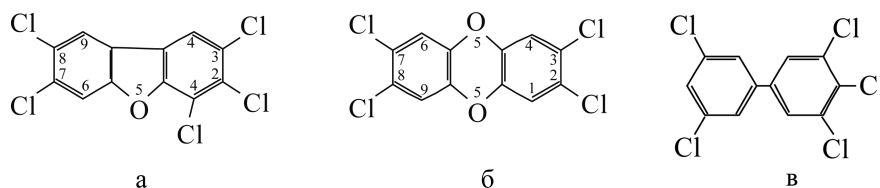


Рис.1. Структурная формула наиболее опасных галогенных соединений: а – 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*p*-диоксин; б – 2,3,4,7,8-пентахлордibenзофуран; в – 3,3',4,4',5-пентахлорбифенил.

хлор- и бромсодержащих компонентов. Оценка общих источников образования хлора приводит к выводу, что в целом хлор присутствует во всех компонентах мусора. Особенно большое его количество содержится в бумаге (1/4) и пластмассах (1/2) [1]. Существует мнение, что диоксины образуются при всех высокотемпературных процессах, которые включают углеводороды и любые соединения хлора в разном валентном состоянии. Катализаторами в таких сложных гетерогенных системах всегда могут быть металлические поверхности или поверхности частиц летучей золы [2]. Считается, что при производстве 1 млн т хлорной продукции в окружающую среду вносится до 1 т ПХДД и ПХДФ. При отбеливании 1 т целлюлозы в окружающую среду попадает 1 г диоксинов, а в мире производится ее не менее 50 млн т/год [4].

Диоксин — химически инертное вещество. Кислотами и основаниями он не разлагается даже при кипячении. Он имеет высокую адгезионную способность, в том числе к частицам золы, которая способствует их накоплению и миграции в виде комплексов с органическими веществами и попаданию в воздух, почву, воду, донные отложения, пищевые продукты.

Существует много экспериментальных и теоретических подтверждений схем образования диоксинов в процессе термической обработки разных отходов (рис.2) [1]. Процесс начинается с образования хлорбензолов по реакции (1), в дальнейшем он сводится к превращению при наличии кислорода по реакции (2), а при более низких температурах (приблизительно 620 °С) — сначала в фенолы и дифениловые эфиры, а позже в смесь ПХДД и ПХДФ.

В общем случае в каждом из термических процессов можно выделить следующие отличительные признаки: 1) все хлор- и броморганические соединения независимо от свойств распадаются с образованием диоксинов в диапазоне температур 500–1200 °С при наличии кислорода; 2) гарантированное разрушение образованной диоксиновой решетки происходит при нагревании продуктов обработки при температуре выше 1250 °С и выдержке сырья не менее 2 с

(правило 2-х секунд); 3) разрушенная диоксиновая решетка способна к повторному синтезу при 200–450 °С и невыполнении условия 2-х секунд [5].

На сегодняшний день проблема загрязнения окружающей среды диоксинами в результате их генерации в печах для сжигания бытовых и технических отходов осознана во всех промышленно развитых странах. Эта проблема разрешается на уровне законодательных актов и постановлений, в которых ограничиваются концентрации диоксиноподобных веществ в промышленных выбросах и продуктах питания во многих развитых европейских странах [6–9]. Эти ограничения относительно выбросов в атмосферу по европейским нормам касаются концентрации 0,1 нг/м³.

Из практики последних 10–15 лет можно сделать вывод, что, если при разработке новых технологий термической утилизации отходов не изучать вопросы образования побочных продуктов, в особенности диоксинов, это приведет к негативным последствиям. При внедрении любой технологии утилизации необходимо осуществление мониторинга диоксинов, более детальное изучение характеристик процессов образования ПХДД, ПХДФ и попадания их в окружающую среду. В некоторых случаях размеры выбросов диоксинов и способы захоронения диоксинсодержащих отходов мало известны, а их наличие становится очевидным скорее по изменению здоровья населения и состояния окружающей среды.

В последние десятилетия в развитых странах осуществляются масштабные, нуждающиеся в больших капиталовложениях работы по утилизации ранее выработанной и в настоящее время ненужной диоксиногенной продукции. Это относится, например, к остаткам гербицида «agentorange» по окончании его использования (США), ПХБ после его запрещения (Япония, США) [2].

Достижение в области термических и, в частности, низкотемпературных методов дегалогенирования и деструкции диоксинов систематизированы и обобщены во многих печатных сообщениях, обсуждались на научных конференциях [3, 6, 10].

Наиболее эффективными в области деструкции диоксинов считаются термические технологии, при которых основными являются тепловое воздействие, нагревание и окисление при температурах около 1000 °С, дожигание в специальных печах, уничтожение с помощью ИК-нагревания, уничтожение в высокоэффективном электрическом реакторе (fluidwall destruction), окисление суперкритической водой [1].

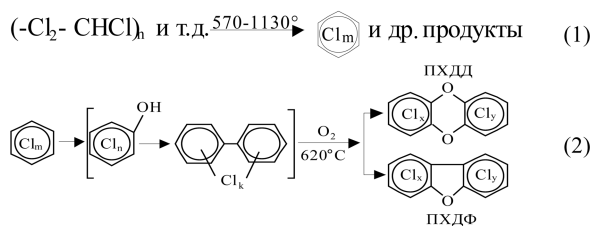


Рис.2. Механизм образования диоксинов в МСП.

Лишь некоторые из предложенных технологий соответствуют стандарту, принятому в цивилизованных странах. В частности, в США стандарт 40 CFR 264.343, установленный ЭРА, должен обеспечить уничтожение и удаление 99,99 % всех основных опасных компонентов, а для наиболее опасных органических компонентов токсичных отходов ПХДД, ПХДФ и ПХБ – разрушение и уничтожение на 99,9999 % [10].

Альтернативой обычным методам термической переработки твердых отходов есть технологии, которые предусматривают разложение органической составляющей отходов в бескислородной атмосфере (пиролиз) [5].

Если сравнивать разные методы утилизации с точки зрения образования диоксинов, то стоит обратить внимание на то, что диоксины образуются в широком интервале температур, но максимум их образования и выхода будет совпадать с периодом наибольшего выхода летучих соединений при 650–750 °С при наличии кислорода. Процессы низкотемпературного пиролиза проходят при температурах ниже диапазона интенсивного образования указанных токсикантов. Но главное преимущество процесса в том, что пиролиз проводят в бескислородной среде, что значительно уменьшает появление диоксинов и фуранов (см. рис.2, уравнение (2)).

Проблема образования диоксинов при пиролизе органических отходов связана не только с технологией собственно пиролиза, но и с наличием в большинстве отходов фосфора, серы и хлора. Процесс устранения недостатков, связанных с образованием и выходом диоксинов, выносятся из зоны реактора во внешние аппараты газоочистки. При этом появляется новая проблема, связанная с последующей очисткой и нейтрализацией загрязненных фильтров, скрубберов и других установок, участвующих в задержании частиц золы, пыли, содержащих диоксиновые соединения.

Последовательность превращения диоксинов в процессе их разложения с соответствующим изменением токсичности новых компонентов и их основные характеристики представлены на рис.3 [1].

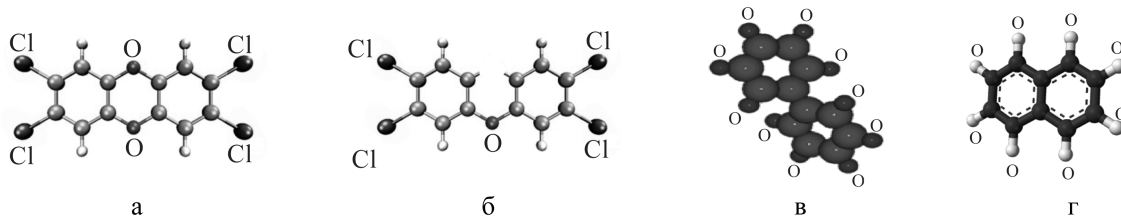


Рис.3. Последовательность превращения диоксинов в процессе их разложения: дибензо-*p*-диоксин (а) → дибензофуран (б) → бифенил (в) → нафталин (г).

Представленная последовательность превращения высокотоксичного соединения дибензо-*p*-диоксида до уровня нафталина, который раньше использовался в домашних условиях как нетоксичный для человека компонент, обуславливает данное превращение.

Поскольку технология и оборудование улавливания диоксинов очистительными сооружениями современных заводов по утилизации ТБО нуждаются в значительных капиталовложениях и периодических заменах при значительных эксплуатационных расходах, была поставлена задача создать такую технологию, которая бы в процессе утилизации обеспечивала превращение высокотоксичных и высокомолекулярных компонентов в менее токсичные, или вообще не токсичные. Исходя из этого, проанализируем изменение физических характеристик каждого из указанных компонентов в процессе их термического разложения, которые могут быть положены в основу технологического процесса, который позволил бы, изменяя те или иные условия, добиться указанных превращений.

Физические характеристики компонентов

Параметр	ПХДД (C ₆ H ₄ Cl ₂ -O -O-C ₆ H ₄ Cl ₂)	Бифенил (C ₁₂ H ₁₀)	Нафталин (C ₁₀ H ₈)
М.м., г/моль	321,98	154,20	128,17
T _{кип} , °С	–	254–255	218
T _{плав} , °С	320–325	70,5	80,26
T _{конд} , °С	250–280	180–200	160–180

Данные основных физических характеристик последовательного ряда превращаемых компонентов представлены в таблице [1]. Видно, что в процессе превращений изменяется химическая формула компонента, соответственно изменяются молекулярная масса и температура его конденсации. Проанализировав возможные варианты управления указанными физическими характеристиками, авторы предложили технологию двухстадийной утилизации ТБО методом многоконтурного циркуляционного пиролиза и газификации (рис.4) [11].

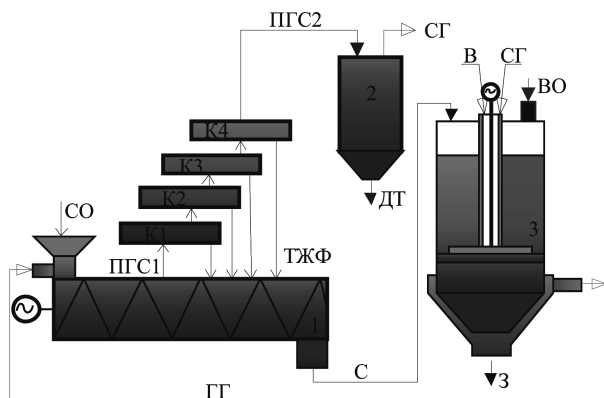


Рис.4. Схема утилизации ТБО методом МЦП: 1 – реактор; К1–К4 – контуры циркуляционной системы; 2 – конденсатор; 3 – газогенератор двухзонный. Потoki: СО – сухие отходы; ПГС1 – первичная парогазовая смесь; ТЖФ – тяжелые жидкие фракции; ПГС2 – парогазовая смесь легких фракций; ДТ – дизельное топливо; СГ – синтез-газ; В – воздух; ВО – влажные отходы; З – зола; С – пирокарбон; ГГ – генераторный газ.

Сначала ТБО необходимо разделить на два потока: поток сухих отходов (СО), куда входят высокомолекулярные термопластичные полимеры и другие органические отходы; поток влажных отходов (ВО), куда входят пищевые отходы, опавшие листья деревьев и др. Утилизация происходит двухстадийно. На первой стадии проводится многоконтурный циркуляционный пиролиз (МЦП) сухих отходов в герметическом реакторе без доступа воздуха в диапазоне температур 1000–1100 °С. При этом органические отходы раскладываются с образованием углеродного остатка (пирокарбона) и первичных компонентов парогазовой смеси (ПГС). На второй стадии влажные отходы подаются в двухзонный газогенератор (ГГ-2з) для газификации при ограниченном доступе воздуха.

В процессе газификации в газогенераторе образуется зола (З) и горячий генераторный газ (ГГ) с примесями тяжелых масел с температурой 600–900 °С, который подается на линию МЦП и смешивается из ПГС1. Горячий пирокарбон (С) с температурой 600–1000 °С из линии МЦП подается на линию ГГ-2з, где смешивается с холодными влажными отходами и подвергается дальнейшей газификации. Добавление пирокарбона повышает энергетические показатели влажных отходов, что улучшает процесс горения при недостатке кислорода в процессе газификации.

Смесь ПГС с температурой 600–800 °С, которая в основном состоит из тяжелых фракций углеводородов, вместе с генераторными газами, в которых присутствуют тяжелые смолы и час-

тично диоксины, поступает на первый уровень охлаждения (К1) с температурой 450 °С. При этом тяжелые углеводороды, в том числе тяжелые смолы и диоксины, конденсируются и в виде жидкой фракции стекают в реактор 1, где они подвергаются повторному нагреванию и повторно разлагаются. Молекулярная масса таких компонентов находится в пределах 2500–10000. При повторном нагревании и образовании вторичной ПГС она снова поступает на первый контур. При этом более легкие компоненты, которые образовались после повторного разложения, имеют температуру конденсации менее 450 °С. Они не конденсируются на первом контуре и переходят во второй контур (К2) с температурой охлаждения 350 °С, при этом их молекулярная масса снижается до 1500–2000.

Процесс конденсации и возвращения тяжелых фракций в конденсатор повторяется. На третий контур (К3), имеющий температуру 230 °С, попадают компоненты с температурой конденсации больше указанной температуры, которые имеют молекулярную массу 300–700.

Таким образом обеспечивается глубокое разложение тяжелых углеводородов, а учитывая, что температура конденсации диоксинов, в том числе ПХДД, составляет 250 °С и молекулярная масса 321,8, (см. таблицу), то его парогазовая компонента будет конденсироваться вместе с углеводородами на третьем контуре, а в дальнейшем и на четвертом (К4), температура которого 130 °С, при этом сконденсировавшиеся диоксины вместе с тяжелыми фракциями углеводородов будут возвращены в реактор, где повторно будет происходить их деструкция.

Данные процессы деструкции будут происходить благодаря описанной выше рециркуляции до тех пор, пока молекулы углеводородов и диоксинов не будут разложены на более легкие компоненты. После четвертого контура (К4) получим ПГС легких фракций с температурой конденсации ниже 130 °С и молекулярной массой ниже 150, что обеспечит полный распад не только фракций тяжелых углеводородов, но и всего состава диоксинов, которые образовались при пиролизе и при газификации.

Таким образом, предложенная технология двухстадийного процесса газификации с многоконтурным циркуляционным пиролизом не нуждается в приведении к известному правилу 2-х секунд для деструкции диоксинов, а обеспечивает неограниченное временем пребывание углеводородов и диоксинов в условиях заданных температур до полного их разложения.

Выводы

Обязательным условием образования диоксинов является присутствие кислорода. Поскольку МЦП проводится в бескислородной среде, то интенсивность образования диоксинов на порядок меньше по сравнению с обычным методом сжигания, а значительное количество высокомолекулярных диоксинов, образованных при газификации, попадая на линию МЦП, подвергается глубокой деструкции.

Доказано, что МЦП обеспечивает глубокое термическое разложение высокомолекулярных компонентов не только углеводородов, но и диоксинов с соответствующим уменьшением их молекулярной массы.

Учитывая то, что диоксины относятся к высокомолекулярным соединениям, при МЦП они поддаются глубокой термической деструкции за счет рециркуляции на контурах с образованием новых соединений с меньшей молекулярной массой и, следовательно, меньшей токсичностью исходных продуктов.

Технология МЦП позволяет обеспечить уничтожение и разложение наиболее опасных органических компонентов токсичных отходов ПХДД, ПХДФ и ПХБ на 99,9999 %.

Список литературы

1. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность : Ретроспектива и перспективы. — М. : Наука, 1993. — 266 с.
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. — М. : Химия, 1996. — 319 с.
3. Парфенюк А.С., Антонюк С.И., Топоров А.А. Диоксины : Проблема техногенной безопасности технологий термической переработки углеродистых отходов // Экологические технологии и ресурсосбережение. — 2002. — № 6. — С. 40–44.
4. Хазипов В.А., Погребняк В.Г., Хазипова В.В. Диоксины и их образование в процессе коксования // Там же. — 2000. — № 6. — С. 50–55.
5. Лунева О.В., Горда В.И., Матлак Е.С. Основы практической теории предотвращения образования токсичных продуктов при термической утилизации твердых бытовых отходов // Наук. пр. Донецк. нац. техн. ун-та. Сер. Хімія і хім. технологія. — 2005. — Т. 174, вип. 95. — С. 117–123.
6. ГН 2.1.6.014-94. Предельно допустимая концентрация ПДК полихлорированных диоксинов и полихлорированных дибензофуранов в атмосферном воздухе населенных мест. — Введ. 01.01.94.
7. 31989L0369. Council Directive 89/369/EEC of 8 June 1989 on the prevention of air pollution from new municipal waste incineration plants.
8. 31989L0429. Council Directive 89/429/EEC of 21 June 1989 on the reduction of air pollution from existing municipal waste-incineration plants.
9. 32000L0076R(01). Corrigendum to Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste (OJ L 332 of 28.12.2000).
10. Еланский Г. Н., Медведев М. Н. Диоксины — экологическая опасность // Сталь. — 2000. — № 2.
11. Заявка на винахід А 201104980 Укр., МПК⁹ F 23 G, С 10 G. Екопірогенезіс — спосіб глибокого розкладання діоксинів при термічній утилізації органічних побутових відходів / Л.М.Маркіна, С.С.Рижков, М.В.Рудюк. — Опубл. 20.04.11.

Поступила в редакцию 18.07.11

The Analysis of Destruction Processes of Heavy Hydrocarbon Dioxins by Multiloop Circulating

Ryzhkov S.S., Markina L.N., Rudiuk N.V., Oschyp O.V.

National University of Shipbuilding, Nikolaev

The methods of dioxin cells thermal destruction are analyzed. The technological parameters of multiplanimetric circulating pyrolysis method for the installation environmentally safe operation are grounded. It is approved the technology feasibility for toxic rejects decrease to the level of European norms.

Key words: municipal solid wastes, dioxins degradation, gas generation, multiloop circulating pyrolysis.

Received July 18, 2011