

УДК 66.092.088

Плазмохимическая технология обезвреживания галогенсодержащих отходов, в том числе полихлорированных бифенилов

**Е.Е. Гусаров¹, Ю.П. Малков¹, С.Г. Степанов¹, Г.А. Трощиненко¹,
И.М. Засыпкин²,**

¹*ФГУП Российский научный центр “Прикладная химия”,
С.-Петербург*

²*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

E-mail: rotinian@rscac.spb.ru, lab16@itam.nsc.ru

Рассматривается созданная плазмохимическая технология обезвреживания галогенсодержащих веществ. Приводится схема экспериментальной установки и обсуждаются положительные результаты, полученные при обезвреживании на ней тетрафторметана, озоноразрушающего хладона 12, полихлорированных бифенилов, отходов, содержащих фтор- и хлорорганику. Технология предлагается для промышленного использования.

Ключевые слова: Плазмохимическая технология, обезвреживание, галогенсодержащие отходы, полихлорированные бифенилы, тетрафторметан, озоноразрушающие хладоны.

При создании на территории ФГУП Российского научного центра “Прикладная химия” опытно-промышленных производств различных фтор- и хлорсодержащих продуктов (озонобезопасных хладонов, политетрафторэтилена, перфтортрибутиламина и др.) возникла острая необходимость в разработке технологии экологически безопасного уничтожения токсичных отходов этих производств. Одновременно поставлена задача использования этой технологии для уничтожения озоноразрушающих хладонов и полихлорированных бифенилов (ПХБ), запрещенных для использования, но еще находящихся в больших количествах в России и в других странах.

Поскольку в процессе уничтожения указанных веществ могут появиться очень опасные компоненты, обладающие, кроме того, высокой термостабильностью (диоксины, фосген, тетрафторметан и др.), необходимо было выбрать высокотемпературную технологию, которая обеспечивала бы эффективное разрушение любых компонентов.

Анализ применяемых высокотемпературных технологий обезвреживания различных галогенсодержащих отходов и стойких органических загрязнителей, к которым относятся ПХБ, а также технологий, находящихся в стадии разработки,

показал, что многие из них обладают существенными недостатками, которые не позволяют использовать их для решения поставленной задачи.

Наиболее перспективной для наших условий признана плазмохимическая технология. Ее выбору способствовало также то, что в ФГУП РНЦ “Прикладная химия” в течение длительного времени проводились совместно с сотрудниками отдела плазмодинамики ИТ СО РАН (с 1996 года — ИТПМ СО РАН) исследования процессов, протекающих в различных электродуговых плазмотронах [1]. На основании результатов, полученных при этих совместных исследованиях, в качестве источника плазмы был выбран дуговой подогреватель ЭДП-109/200. Этот плазмотрон в различных модификациях изготовлен более чем в 100 экземплярах и применялся в различных технологических процессах. По своим параметрам, по мощности, надежности работы и повторяемости результатов он оказался наиболее подходящим для использования в экспериментальной установке, предназначенной для проведения исследований и разработки плазмохимической технологии, соответствующей требованиям поставленной задачи. В последующем, этот плазмотрон также использовался при создании промышленной плазмохимической установки, предназначенной для уничтожения производственных отходов завода Фторхимической компании в Китае.

После проведения предварительных исследований разработана и принята плазмохимическая технология, которая защищена двумя патентами [2, 3].

Суть этой технологии заключается в том, что процесс нагрева галогенсодержащих веществ, их пиролиз и окисление разбиваются на две стадии. Первая, предварительная, протекает вне реактора при температурах, близких, но не превышающих значений, при которых наблюдается термическое разложение обезвреживаемых веществ. При ее осуществлении происходит предварительный нагрев жидких вязких веществ для снижения их вязкости, испарение, нагрев паров и последующее смешение этих газов в вихревом смесителе с окислителем (перегретым водяным паром или нагретым воздухом).

Целью первой стадии является предварительная подготовка галогенсодержащих веществ к проведению второй, основной — пиролизу и окислению в плазмохимическом реакторе при минимально возможном времени пребывания продуктов пиролиза в высокотемпературной зоне.

На рис. 1 изображена принципиальная технологическая схема экспериментальной плазмохимической установки, предназначенной для реализации данной технологии. Эта установка использовалась для исследований процессов обезвреживания как низкокипящих фтор- и хлорсодержащих веществ (хладонов, тетрафторметана и др.), так и ПХБ, отличающихся большой вязкостью и высокой температурой кипения. Для первых из указанных веществ на установке использовался баллон 1. Для ПХБ применялась специальная емкость 5 с электрообогревом, из которой ПХБ с помощью дозирующего насоса подавались в испаритель 2, где происходили их испарение и нагрев паров до температуры не менее 500 °С. Хладоны и тетрафторметан также направлялись в этот испаритель, который в данном случае выполнял роль нагревателя паров. При подаче этих компонентов баллон 1 нагревался до температур, при которых уничтожаемые вещества поступали из него в газообразном состоянии.

Чаще всего для окисления обезвреживаемых веществ использовался водяной пар, подававшийся из испарителя 7. В некоторых случаях в качестве окислителя применялся воздух, который поступал из баллонов, находящихся вне помещения установки. Перегрев пара и нагрев воздуха осуществлялись в нагревателе 6. После смешения обезвреживаемых веществ с окислителем в вихревом смесителе 3 газо-

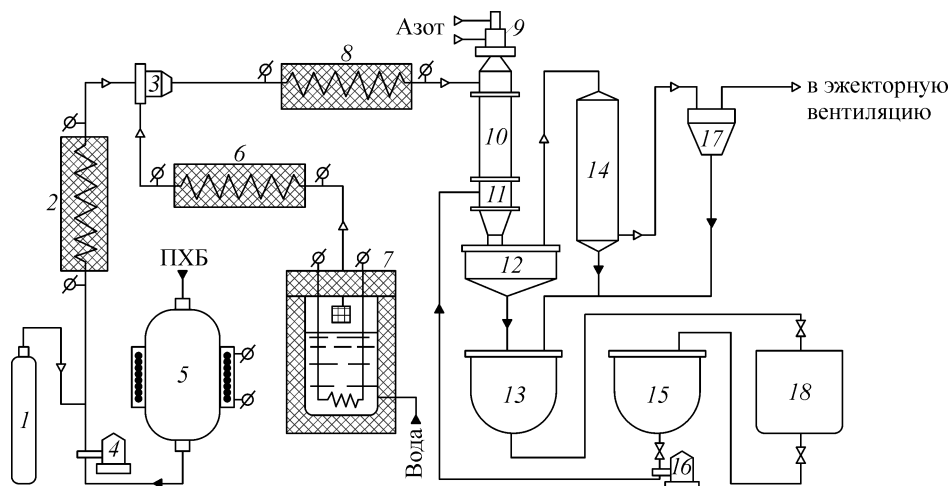


Рис. 1. Технологическая схема экспериментальной плазмохимической установки:

1 — баллон с отходами, 2 — испаритель ПХБ, 3 — вихревой смеситель, 4, 16 — дозировочные насосы, 5 — емкость с ПХБ, 6, 8 — электронагреватели, 7 — испаритель воды, 9 — плазмотрон, 10 — реактор, 11 — узел нейтрализации, 12 — сепаратор, 13, 15 — емкости, 14 — теплообменник, 17 — каплеотделитель, 18 — нутч-фильтр.

образная смесь догревалась до необходимой температуры в нагревателе 8 и поступала в реактор 10. Вместе с этой смесью во входную часть реактора из плазмотрона ЭДП-109/200 9 вводился высокотемпературный поток плазмообразующего газа, в качестве которого в большинстве случаев использовался азот. При проведении некоторых экспериментов плазмотрон работал на смеси воздуха с азотом, который применялся для защиты вольфрамового катода от воздействия окислительной среды.

Водоохлаждаемый малогабаритный реактор, входивший в состав установки, имел диаметр рабочего канала 50 мм и длину 1200 мм. После реализации в нем процесса плазмохимического разложения и окисления обезвреживаемых веществ продукты реакции, содержавшие в своем составе HCl и HF , направлялись в узел закалки и нейтрализации 11, в который из емкости 15 поступал водный раствор щелочи NaOH . В этом узле осуществлялось резкое снижение температуры продуктов пиролиза (их закалка) и нейтрализация с образованием солей NaF , NaCl и Na_2CO_3 . Количество поступавшего в узел закалки и нейтрализации щелочного раствора устанавливалось на таком уровне, при котором температура смеси продуктов пиролиза со щелочным раствором, поступающая в сепаратор 12, не превышала 90°C . Газообразные продукты с остатками пара и капель жидкости из сепаратора направлялись через теплообменник 14 и циклон — каплеотделитель 17 в эжекторную вентиляцию, а из нее во внешнюю среду. Жидкость из сепаратора, а также конденсат из теплообменника и каплеотделителя сливались в приемную емкость 13, из которой она поступала в нутч-фильтр 18 для отделения солей. Жидкая фаза из нутч-фильтра направлялась для повторного использования в емкость 15, в которую при необходимости добавлялся свежий раствор с повышенным содержанием щелочи.

Для анализа составов отходящих из установки газов производился отбор их проб в пробоотборники перед выбросом этих газов в эжекторную вентиляцию. Отбор осуществлялся с использованием стендовой системы, позволявшей в ходе проведения экспериментов перед каждым отбором пробы вакуумировать эту систему и соответствующий пробоотборник. Анализ взятых проб выполнялся с применением масс-спектрометрической установки, включавшей магнитный масс-

спектрометр МИ-1309, при использовании разработанной в РИЦ “Прикладная химия” методики проведения анализов на данной установке. Достоверность применяемого метода анализов ранее подтверждена при многократном его использовании для оценки состава различных соединений, в том числе галогенсодержащих.

Для первой оценки эффективности разработанной технологии в качестве обезвреживаемого вещества использовался тетрафторметан CF_4 , который являлся основным компонентом отходов электрохимических производств и предприятий алюминиевой промышленности. Он относится к веществам, создающим угрозу парникового эффекта в земной атмосфере. Вместе с этим тетрафторметан является наиболее термостабильным фторорганическим соединением. Термическое разложение CF_4 при контакте с поверхностью из никеля начинается только при температуре $910\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Эти исследования проводились по контракту с компанией 3М (США), которая поставила задачу определения условий, при которых степень конверсии достигает значений не меньше 99,5 %, а также оценки необходимых для этого энергозатрат.

Эксперименты проводились при использовании в качестве окислителя водяного пара. Они осуществлялись при постоянном соотношении массовых расходов

воды и CF_4 $\left(\frac{G_{H_2O}}{G_{CF_4}} = 0,6 \right)$. Смесь этих компонентов перед вводом в реактор нагре-

валась до температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$. Столь высокая температура была выбрана из-за повышенной термостабильности тетрафторметана. Для увеличения достоверности результатов эксперименты выполнялись с использованием план-факторного эксперимента, в соответствии с которым в качестве зависимой переменной выбиралась степень конверсии (разложения) тетрафторметана g , а факторами являлись массовый расход CF_4 и величина мощности плазмотрона W . План предусматривал три уровня варьирования факторов с тремя повторными опытами.

Для оценки величины g использовались данные масс-спектрометрического анализа газовых проб, взятых на выходе из установки. При этом степень конверсии оценивалась с помощью выражения

$$g = (1 - [CF_4]_1/[CF_4]_0) \cdot 100\text{ } \%,$$

где $[CF_4]_0$ — массовая концентрация CF_4 в смеси, поступающей на переработку, $[CF_4]_1$ — массовая концентрация CF_4 в отходящих газах.

После статистической обработки экспериментальных данных и проведения регрессионного анализа была получена адекватная и работоспособная математическая модель

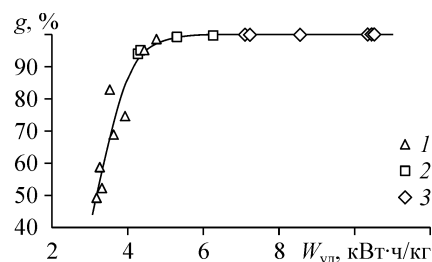
$$g = \frac{\exp(-25,68 + 3,21G_{CF_4} + 4,83W_{уд} - 0,20G_{CF_4}^2 - 0,23W_{уд}^2)}{1 + \exp(-25,68 + 3,21G_{CF_4} + 4,83W_{уд} - 0,20G_{CF_4}^2 - 0,23W_{уд}^2)} \%,$$

где G_{CF_4} — массовый расход CF_4 в г/с, $W_{уд} = W/G_{CF_4}$ — удельные энергозатраты в кВт·ч/кг.

На рис. 2 приведены экспериментальные значения g и кривая, построенные с использованием математической модели.

Анализ полученных результатов показал, что применение плазмохимической технологии позволяет осуществить практически полное разложение тетрафторметана без образования в отходящих газах особотоксичных вторичных веществ. Полученные при этом минимальные энергозатраты находились на уровне 5 кВт·ч/кг.

Рис. 2. Зависимость степени конверсии тетрафторметана g от удельных энергозатрат $W_{уд}$.
 $G_{CF_4} = 10$ (1), 7 (2), 4 (3) г/с.



Второй этап исследований связан с решением задачи безопасного обезвреживания озоноразрушающих хладонов. Эти хладоны, обладающие высокой химической устойчивостью, попадая во внешнюю среду, достигают стратосферы и на высоте 15–50 км под действием ультрафиолетового излучения распадаются с выделением атомарного хлора, который оказывает разрушающее воздействие на озоновый слой. В настоящее время в соответствии с Монреальским протоколом запрещено изготовление этих хладонов, а имеющиеся должны быть обезврежены. Для экспериментов использовался хладон 12, который относится к широко применяемым веществам как в промышленности, так и в быту.

При проведении экспериментов с хладоном 12 в качестве окислителя использовался водяной пар, а в качестве плазмообразующего газа — азот. Температура смеси хладона 12 с водяным паром, поступающая в реактор, изменялась в диапазоне от 210 до 560 °С. Мощность плазмотрона на всех режимах поддерживалась на уровне 120 кВт. Степень конверсии хладона 12, соответствующая 100 %, получалась только при нагреве его в смеси с парами воды на входе в реактор до температур в диапазоне от 512 до 560 °С. Основные параметры процесса для трех режимов, относящихся к указанному диапазону нагрева смеси, приведены в табл. 1.

Указанный в данной таблице состав отходящих газов не содержит воды. На самом деле вода в газах присутствовала. Однако при проведении анализов с помощью масс-спектрометра ее приходилось удалять из проб продуктов пиролиза.

Анализируя полученные экспериментальные результаты, следует отметить, что в газах, отходящих из экспериментальной установки, отсутствуют токсичные компоненты за исключением небольших количеств СО. Рассматриваемые исследования показали, что для достижения указанного результата необходимо поступающую в реактор смесь хладона 12 с водяным паром нагревать до температур не ниже 500 °С. При этом удельные энергозатраты на обезвреживание хладона 12

Таблица 1

Основные параметры режимов обезвреживания хладона 12

Параметры	Размерность	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Мощность дуги	кВт	125	120	121
Среднемассовая температура плазмы	К	5661	5665	5674
Массовый расход хладона 12	г/с	16,0	14,2	14,3
Массовый расход водяного пара	г/с	8,1	12,2	16,4
Температура смеси на входе в реактор	°С	560	518	528
Среднемассовая температура газа в реакторе	К	2509	2272	2072
Удельные энергозатраты	кВт·ч/кг	2,17	2,35	2,35
Состав отходящих газов				
Концентрация N ₂	% об.	64,66	68,09	68,57
Концентрация CO ₂	% об.	25,56	25,37	27,06
Концентрация СО	% об.	6,06	2,76	0,52
Концентрация H ₂	% об.	2,69	2,62	3,47
Концентрация O ₂	% об.	1,03	1,16	0,38

будут не больше 2,5 кВт·ч/кг. Как и следовало ожидать, они оказались существенно меньше удельных энергозатрат, необходимых для обезвреживания тетрафторметана, который является наиболее термостабильным фторорганическим соединением. Термостабильность хладона 12 можно характеризовать температурой начала его разложения при контакте с поверхностью из никеля, которая соответствует 580 °С [4], в то время как начало разложения тетрафторметана, как было отмечено выше, наступает лишь при 910 °С.

Опасность для окружающей среды представляют не только озоноразрушающие хладоны, но и отходы их производств, а также отходы многих других химических производств. Поэтому на экспериментальной установке была исследована эффективность безопасного обезвреживания отходов производства хладона 134а. Кроме того, уничтожению подвергалась также смесь хладона 13 (CF₃Cl) с хладоном 14 (CF₄), которая имитировала наиболее термостойкие отходы.

В табл. 2 приведены основные параметры процессов обезвреживания указанных веществ на оптимальных режимах.

Как видно из табл. 2, наиболее легкой задачей оказалось обезвреживание отходов производства хладона 134а. Этот процесс отличался самыми низкими удельными энергозатратами даже при использовании в качестве окислителя воздуха вместо водяного пара и при отсутствии предварительного нагрева отходов в смеси с воздухом перед вводом их в реактор. Смесь же хладонов 13 и 14, как и следовало ожидать, потребовала значительного увеличения удельных энергозатрат и высокого предварительного нагрева.

Положительные результаты, полученные при использовании разработанной ФГУП РНЦ “Прикладная химия” плазмохимической технологии для экологически безопасного уничтожения различных галогенсодержащих веществ, заинтересовали Фторхимическую компанию в Китае, где создавалось промышленное производство политетрафторэтилена и где для уничтожения отходов этого производства первоначально планировалось использование печной технологии, требовавшей применения дорогого и низкокалорийного биогаза и строительства высокой дымовой

Таблица 2

Основные параметры режимов обезвреживания отходов производства хладона 134а и смеси хладона 13 (57 %об.) с хладоном 14 (42,5 %об.)

Параметры	Размерность	Обезвреживаемые вещества	
		Отходы производства хладона 134а	Смесь хладона 13 с хладоном 14
Мощность плазмотрона	кВт	91	120
Температура плазменной струи	°С	4732	5241
Расход в плазмотрон: воздуха азота	кг/ч	27,4 13,7	– 32,4
Расход в реактор воздуха	кг/ч	14,5	22,0
Расход обезвреживаемых веществ	кг/ч	73	50
Температура смеси компонентов на входе в реактор	°С	20	630
Температура продуктов пиролиза в реакторе	°С	2079	2859
Удельные энергозатраты	кВт·ч/кг	1,25	5,43
Состав отходящих газов			
Концентрация N ₂	% об.	96,1	72,2
Концентрация CO ₂	% об.	2,1	14,9
Концентрация CO	% об.	0,7	6,1
Концентрация O ₂	% об.	0,7	6,4
Концентрация Ag	% об.	0,4	0,4

трубы. Однако преимущества нашей технологии оказались очевидными, и выбор был сделан компанией в нашу пользу. Проектный институт ФГУП РНЦ “Прикладная химия” выполнил проект промышленной плазмохимической установки, в основу которой положены элементы технологической схемы нашей экспериментальной установки, включавшие конструкцию реактора и узла закалки и нейтрализации продуктов пиролиза, а также использовался плазмотрон ЭДП-109/200. Созданная по этому проекту промышленная установка успешно эксплуатируется в Китае с 2000 года.

Наибольшие трудности при обработке плазмохимической технологии возникли при применении ее для обезвреживания ПХБ, которые являются одними из основных источников диоксинов. Содержание диоксинов в исходных ПХБ уже составляет от 7 до 33 ppm. При термическом обезвреживании ПХБ и их отходов в низкотемпературном режиме (от 600 до 1200 °С), характерном для большинства термических установок сжигания промышленных и бытовых отходов, также происходит образование диоксинов. Для уничтожения ПХБ необходимы температуры более 1400 °С [5].

Затруднения, связанные с уничтожением ПХБ, вызваны также их физико-химическими свойствами. Так, например, электроизоляционная жидкость Совол, состоящая из смеси различных ПХБ, средний состав которой соответствует пентахлорбифенилу, содержит около 54 % хлора и 44 % углерода. Ее температура кипения равна 390 °С, а вязкость при 20 °С достигает 14000 сСт. При проведении экспериментальных исследований использовалась электроизоляционная жидкость Совтол 10, слитая из трансформатора. В ее состав входили Совол (90 % масс.) и трихлорбензол (10 % масс.).

С целью выбора типа окислителя для обезвреживания ПХБ (воздуха, водяного пара) проводилось несколько экспериментов с этими окислителями при постоянной мощности плазмотрона 120 кВт и одинаковых коэффициентах избытка кислорода в реакторе 1,2. Для принятых условий удельные энергозатраты при использовании воздуха оказались в 1,6 раза выше, чем при применении водяного пара.

При выполнении последующих экспериментов, связанных с выбором оптимальных режимов уничтожения Совтола 10, в качестве окислителя использовался только водяной пар, а в качестве плазмообразующего газа — технический азот, содержащий небольшое количество аргона. В табл. 3 приведены параметры пяти режимов, которые относятся к указанным экспериментам.

В табл. 3 не указаны данные о содержании сажи в пробах отработанного щелочного раствора, поскольку количественную оценку ее наличия трудно осуществить. Производились только качественные оценки по пробам, которые выдерживались в течение суток. В течение этого времени мелкие частицы сажи коагулировали и выпадали в осадок. Присутствие сажи в пробах щелочного раствора, относящихся к первому и второму режимам, не было обнаружено. В пробах третьего и четвертого режимов наблюдался очень тонкий слой осадка, который покрывал малую часть дна отборника. На пятом режиме толщина осадка была больше, и осадок распределялся по всей поверхности дна отборника.

Учитывая, что сажа может быть носителем диоксинов, ПДК которых очень малы и составляют в воздухе рабочей зоны $2 \cdot 10^{-10}$ г/м³, а в воде водоемов — всего $2 \cdot 10^{-11}$ г/л, экологическую безопасность уничтожения Совтола 10 на пятом режиме следует поставить под сомнение.

Необходимо отметить, что конструкция плазмохимического модуля экспериментальной установки создавалась для условий уничтожения озоноразрушающих хладонов и содержащих их промышленных отходов. В связи с тем, что процесс

Таблица 3

Основные параметры режимов обезвреживания ПХБ

Параметры	Размерность	Режимы				
		1	2	3	4	5
Мощность плазмотрона	КВт	120	140	120	140	120
Расход азота в плазмотрон	кг/ч	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0
Среднемассовая температура плазменной струи	°С	5488	5608	5497	5627	5481
Массовый расход Совтола 10	кг/ч	14,4	14,4	21,6	21,6	28,8
Массовый расход водяного пара	кг/ч	28,4	28,0	33,8	42,5	45,3
Температура смеси Совтола 10 с водяным паром на входе в реактор	°С	608	549	602	550	605
Среднемассовая температура газа в реакторе	°С	2198	2253	2005	1951	1825
Удельные энергозатраты	кВт·ч/кг	8,33	9,72	5,56	6,48	4,17
Состав отходящих газов						
Концентрация N ₂	% об.	80,2	77,5	74,7	74,6	72,1
Концентрация СО	% об.	12,8	13,1	14,2	14,3	15,6
Концентрация СО ₂	% об.	3,1	4,1	5,1	5,0	5,8
Концентрация Н ₂	% об.	3,5	4,8	5,5	5,7	6,2
Концентрация Аг	% об.	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3

уничтожения ПХБ является более трудным, следует для этого процесса разработать новую, более оптимальную конструкцию реактора. Эта работа в настоящее время выполняется.

При проведении рассмотренных в статье экспериментов особое внимание уделялось оценке экологической чистоты выбросов во внешнюю среду из плазмохимической установки. При этом наряду с масс-спектрометрическим анализом газовых проб службой контроля состояния воздушной среды РНЦ «Прикладная химия» проводились лабораторно-химические анализы состава выбросов, которые показали, что содержание вредных веществ в выбросах, кроме небольших количеств СО, не превышает предельно допустимых концентраций, установленных стандартами и нормативными материалами.

Рассмотренные результаты экспериментальных исследований процессов плазмохимического обезвреживания различных галогенсодержащих веществ при применении созданной ФГУП РНЦ «Прикладная химия» технологии позволяют утверждать, что эта технология может эффективно использоваться в промышленных условиях. Об этом свидетельствует ее успешное применение в Китае на заводе по производству политетрафторэтилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуков М.Ф., Засыпкин И.М., Тимошевский А.Н. и др. Электродуговые генераторы термической плазмы. (Низкотемпературная плазма, Т. 17). Новосибирск: Наука, Сиб. предпр. РАН, 1999. 712 с.
2. Патент RU2105928С1 Плазмохимический способ обезвреживания газообразных и жидких галогенорганических отходов. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений 27.02.1998 г.
3. Патент RU2224178С1 Плазмохимический способ обезвреживания газообразных и жидких галогенорганических их отходов. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений 20.02.2004 г.
4. Максимов Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др. Промышленные фторорганические продукты: Справочное изд. Изд. 2-е, пер. и доп. СПб: Химия. 1996. 544с.
5. Федоров И.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука. 1993. 266 с.

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2009 г.