

ОБРАЗОВАНИЕ ДИОКСИНОВ ПРИ СЖИГАНИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ

Г. Я. Герасимов

Институт механики МГУ, 119899 Москва

На основе анализа имеющихся кинетических данных по высокотемпературному превращению ароматических и хлорсодержащих соединений построена кинетическая модель процесса, позволяющая качественно описывать динамику процесса образования диоксина и делать количественные оценки. Проведено сравнение результатов численных расчетов с экспериментальными данными.

Введение. Современный уровень использования органических топлив в различных сферах жизнедеятельности человека вызывает значительное загрязнение окружающей среды вредными веществами. В последние годы все возрастающее общественное внимание привлечено к опасности отравления биосферы диоксинами [1].

Полихлорированные дибензо-*пара*-диоксины (PCDD) и родственные им полихлорированные дибензофураны (PCDF) относятся к наиболее токсичным химическим веществам. Заметное их количество было обнаружено в продуктах сжигания твердых бытовых отходов [2]. Эти соединения образуются также практически во всех технологических процессах, связанных с сжиганием органических топлив в присутствии различных соединений хлора (теплоэнергетика, коксохимическое производство, цементная промышленность, производство черных и цветных металлов, автомобильный транспорт и т. д.) [3].

Исследование механизма образования PCDD и PCDF проводилось как с модельными веществами, так и применительно к действующим установкам по сжиганию твердых бытовых отходов [4]. Следует отметить, что процесс образования PCDD и PCDF при всех условиях является лишь незначительной побочной реакцией в общем механизме высокотемпературного превращения органических соединений. Поэтому интерпретация экспериментальных результатов по образованию PCDD и PCDF более сложная процедура, чем исследование основного процесса. Серьезным

препятствием для проведения экспериментальных работ в этом направлении является высокая стоимость измерения концентраций рассматриваемых соединений [2].

Полученные экспериментальные данные позволили выявить основные механизмы рассматриваемого процесса и определить условия его протекания [4, 5]. И тем не менее имеющиеся кинетические модели (см., например, [6]) привязаны к конкретным условиям эксперимента и не описывают все закономерности процесса.

В настоящей работе сделана попытка построения обобщенной кинетической модели процесса на основе анализа имеющихся кинетических данных по высокотемпературному превращению ароматических и хлорсодержащих соединений.

Механизмы образования PCDD и PCDF. Как показывают результаты экспериментов [2], PCDD и PCDF образуются как в процессе горения топлива, так и при движении продуктов сгорания по теплообменникам и устройствам очистки. В [7] разработан механизм газофазного образования PCDD и PCDF в зоне горения топлива. В качестве исходных веществ были выбраны хлорфенолы. Проведенные расчеты показали, что с использованием имеющихся данных по константам скорости химических реакций рассматриваемый механизм не может объяснить высокие концентрации PCDD и PCDF, измеряемые на выходе из реальных установок.

Результаты более поздних исследований свидетельствуют о том, что образование PCDD и PCDF происходит в основном в низкотемпературной области за камерой сгорания в результате гетерогенных каталитических ре-

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Джона Д. и Кэтрин Т. МакАртуров (грант № 96-41100A-FSU).

акций на поверхности частиц летучей золы [4, 5]. Предложены два механизма процесса образования PCDD и PCDF: 1) из структурных элементов несгоревшей органической массы топлива в частицах золы (механизм *de novo*); 2) из небольших органических молекул-предвестников, которые адсорбируются на поверхности частиц и затем реагируют друг с другом (механизм *precursors*).

Процесс *de novo* протекает в достаточно узком температурном интервале (550 ÷ 650 К) при содержании кислорода в газовом потоке порядка нескольких процентов. В качестве катализаторов реакций хлорирования образующихся диоксинов и дибензофуранов выступают различные соединения на основе Cu, Fe, Al и Si, присутствующие в золе. Концентрация кислорода является важным параметром процесса: при низких (менее 1%) и высоких (более 12%) концентрациях O₂ образование диоксинов и дибензофуранов не происходит. Это позволяет предположить, что процесс *de novo* является одной из стадий процесса гетерогенного окисления различных конденсированных углеродных структур, остающихся в частицах золы в результате механического недожога исходного топлива [4].

Основной «строительный» материал диоксинов и дибензофуранов в механизме *precursors* — ароматические углеводороды, хлорбензолы и хлорфенолы [6]. Эти вещества образуются на начальной стадии горения твердых топлив в результате выхода в газовую фазу различных ароматических соединений (смола) при термической деструкции органической массы топлива. Они формируются также в процессе сажеобразования из ацетилена, который является одним из промежуточных продуктов горения любых углеводородных топлив. В условиях, способствующих химическому недожогу (торможение реакций окисления углеводородов топлива холодными стенками камеры сгорания, неудовлетворительное смешение топлива с окислителем и продуктами сгорания), остаточная концентрация этих соединений в продуктах сгорания велика. Присутствие в реагирующей системе различных соединений хлора приводит к хлорированию как молекул-предвестников, так и продуктов реакции. Реакции протекают при температуре 600 ÷ 700 К. Эффективность процесса примерно равна эффективности процесса *de novo* [8].

Кинетическая модель процесса. Анализ имеющихся экспериментальных данных позволяет выделить следующие особенности процесса образования хлорированных диоксинов и дибензофуранов:

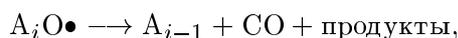
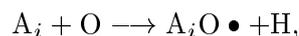
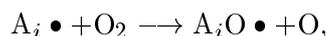
а) PCDD и PCDF образуются по механизму *de novo* либо по механизму *precursors*;

б) кислород оказывает существенное влияние на ход процесса образования PCDD и PCDF, откуда следует, что рассматриваемый механизм — составная часть процесса догорания углеводородных структур в частицах золы;

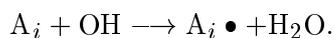
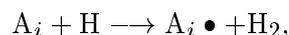
в) процесс является каталитическим, причем катализаторы (в основном ионы Cu и Fe), по-видимому, оказывают наиболее существенное влияние на хлорирование образующихся PCDD и PCDF.

Таким образом, для построения кинетической модели процесса необходимо рассмотреть основные стадии гетерогенного окисления конденсированных ароматических соединений. Модель должна также включать газофазные химические реакции взаимодействия образующихся атомов и радикалов с компонентами газового потока, а также реакции с участием хлорсодержащих компонентов.

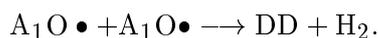
Кинетическая схема окисления ароматических соединений в газовой фазе имеет вид [9]



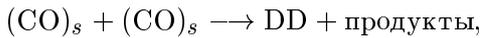
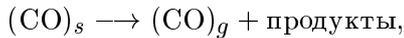
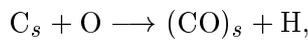
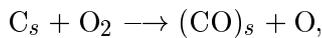
где A_i — ароматическая молекула, содержащая i конденсированных бензольных колец; $A_i \bullet$ — ароматический радикал, образующийся в результате отрыва атома H от молекулы A_i ; $A_iO \bullet$ — ароматический радикал, образующийся в результате замещения атома H атомом O в молекуле A_i . Активация ароматических молекул в зоне горения происходит при их взаимодействии с атомами H и радикалами OH:



Образование дибензодиоксина (DD) по аналогии с образованием бифенила может происходить при взаимодействии двух радикалов $A_1O \bullet$:



Кинетический механизм гетерогенного реагирования конденсированного углерода с O_2 более сложен и включает стадии образования активных центров на поверхности углеродных частиц, адсорбции и десорбции реагентов и продуктов реакции с образованием промежуточных соединений. В упрощенном виде окисление конденсированного углерода C_s и образование диоксида DD по аналогии с газофазной кинетической схемой можно представить в виде



$(CO)_s$ — конденсированная ароматическая структура с одной свободной валентностью, содержащая группу $\text{>C—O}\bullet$ (аналог ароматического радикала $A_1O\bullet$ в газовой фазе).

Основная особенность гетерогенного реагирования C_s с O_2 состоит в том, что большое влияние на скорость реакции оказывает диффузия реагентов и продуктов реакции к внешней реагирующей поверхности через пограничный слой, окружающий частицы, и внутренняя диффузия через поры. В области низких температур, наиболее благоприятной для образования DD, скорость окисления углерода C_s мала и реакция протекает в кинетическом режиме. При этом градиенты концентраций компонентов газовой фазы в пограничном слое частицы и по радиусу частицы отсутствуют, а энергия активации близка к «истинной» энергии активации процесса. Реакция идет во всем объеме частицы [10].

Кинетическое уравнение, описывающее изменение концентрации углерода в системе, в рассматриваемом случае имеет вид

$$\frac{dy_C}{dt} = -2kS_r\mu_C y_C y_{O_2},$$

где y_i — концентрация компонента i в системе, кмоль/м³; k — константа скорости гетерогенного окисления C_s молекулярным кислородом при чисто кинетическом режиме реагирования, м/с; S_r — реакционная поверхность углеродных частиц, м²/кг; μ_C — молекулярная масса углерода, кг/кмоль. Внутренняя удельная

поверхность углеродных частиц S , измеренная методом ВЕТ (Брунауэра, Эммета, Теллера), составляет $\approx 10^4$ м²/кг, реакционная поверхность S_r равна примерно 3 ÷ 5% поверхности S [11].

Константа скорости реакции k в обобщенном виде описывают всю совокупность элементарных стадий сложного химического процесса взаимодействия C_s с O_2 , ее определению посвящено большое количество работ. В [12] приведены кинетические параметры реакции для различных угольных и коксовых частиц, полученные на основе анализа многочисленных экспериментальных исследований. В частности, для пылевидных коксовых частиц подмосковного угля предэкспоненциальный множитель A составляет $3 \cdot 10^4$ м/с, энергия активации $E = 18,0$ ккал/моль.

Кинетическая схема газофазных химических реакций построена на основе анализа упрощенных кинетических схем с участием атомов C, O, H, Cl [13, 14] и выбора ведущих стадий в соответствии с процедурой, описанной в [15]. В схему добавлено несколько реакций с участием хлорсодержащих компонентов, играющих важную роль в процессе хлорирования образующихся диоксинов. Независимо от баланса соединений хлора в исходном топливе в продуктах сгорания доминирует хлор в виде HCl [16]. Поэтому основным источником атомов хлора в системе считаются молекулы HCl.

Кинетическая модель процесса приведена в таблице. В качестве основных переменных выбраны мольно-массовые концентрации y_i газофазных и конденсированных компонентов. Это позволяет записать систему кинетических уравнений в единообразной форме. Хлорирование диоксинов представлено в упрощенном виде как процесс образования монохлордиоксида. Данные экспериментальных исследований показывают, что в реальных условиях предпочтительнее образование более хлорированных соединений [17], что связано, вероятнее всего, с каталитическим характером данного процесса. Разрушение диоксинов происходит при их взаимодействии с молекулами O_2 , атомами O и радикалами OH.

Результаты расчета. Как отмечалось выше, хлорированные диоксины образуются во всех высокотемпературных процессах, включающих углерод и любые соединения хлора. Поэтому сжигание углей с повышенным содержанием хлора в топках парогенераторов тепловых

Кинетическая модель образования хлорированных диоксинов

№ п/п	Реакция	lg A	n	E, ккал/моль	Источник
1	$C_s + O_2 \rightarrow (CO)_s + O$	11,30	—	18,00	—
2	$C_s + O \rightarrow (CO)_s + H$	13,34	—	4,53	[9]
3	$(CO)_s \rightarrow CO + \text{продукты}$	11,40	—	43,90	[9]
4	$(CO)_s + (CO)_s \rightarrow DD + \text{продукты}$	23,04	-2,92	15,89	[9]
5	$DD + O_2 \rightarrow \text{продукты}$	11,30	—	18,00	—
6	$DD + O \rightarrow \text{продукты}$	13,34	—	4,53	[9]
7	$DD + OH \rightarrow \text{продукты}$	13,11	—	10,60	[9]
8	$H + O_2 \rightarrow O + OH$	14,30	—	16,79	[13]
9	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	10,17	1,14	16,98	[13]
10	$HCl + H \rightarrow Cl + H_2$	13,45	—	4,08	[14]
11	$HCl + O \rightarrow Cl + OH$	12,72	—	6,40	[14]
12	$Cl + OH \rightarrow HCl + O$	12,59	—	5,4	[14]
13	$HCl + OH \rightarrow Cl + H_2O$	12,34	—	1,00	[14]
14	$Cl + H_2O \rightarrow OH + HCl$	13,21	—	16,88	[14]
15	$Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$	15,10	—	-1,63	[18]
16	$Cl_2 + H \rightarrow HCl + Cl$	13,93	—	1,17	[18]
17	$DD + Cl \rightarrow PCDD + H$	13,67	—	26,73	[18]
18	$PCDD + O_2 \rightarrow \text{продукты}$	11,30	—	18,00	—
19	$PCDD + O \rightarrow \text{продукты}$	13,34	—	4,53	[9]
20	$PCDD + OH \rightarrow \text{продукты}$	13,11	—	10,60	[9]

Примечание. Константа скорости $k = AT^n \exp(-E/RT)$ измеряется в $(\text{см}^3/\text{моль})^{m-1} \cdot \text{с}^{-1}$, m — порядок реакции.

электростанций является одним из источников поступления этих соединений в биосферу.

Для типичного состава дымового газа тепловой электростанции ($[N_2] = 66\%$, $[O_2] = 3\%$, $[CO_2] = 13\%$, $[H_2O] = 18\%$ — продукты сгорания подмосковного угля с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 1,2$) при среднем содержании Cl в исходном топливе 1000 г/т концентрация HCl в газе равна ≈ 100 ppm (1 ppm = $1 \text{ см}^3/\text{м}^3$). При механической неполноте сгорания $q = 0,1\%$ мольная доля углерода в несущем газе порядка 10^{-4} . Предполагается, что процесс изотермический и протекает при давлении $p = 1$ атм.

Результаты расчета динамики образования PCDD в зависимости от температуры процесса показаны на рис. 1. В качестве исходных данных приняты концентрации компонентов, приведенные выше. Начальная концентрация PCDD при всех температурах равна нулю. Анализ рис. 1 показывает, что характерное время процесса порядка нескольких секунд. При низких температурах (600 ÷ 700 К) основную роль играют реакции образования PCDD (концентрация этих соединений растет по мере протекания процесса). При более высоких температурах включается механизм разрушения,

что приводит к быстрому уменьшению концентрации образующихся PCDD.

Сравним поведение расчетной концентрации PCDD в зависимости от основных параметров процесса с экспериментальными данными. Для этого воспользуемся результатами,

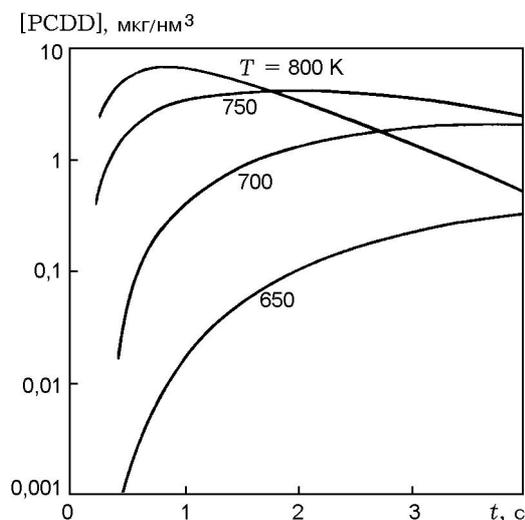


Рис. 1. Динамика образования PCDD при различных значениях температуры:

$[O_2] = 3\%$, $[HCl] = 100$ ppm

полученными на пилотной установке, имитирующей область образования PCDD и PCDF за зоной горения [19]. В результате статистической обработки данных по измерению концентрации PCDD предложена следующая аппроксимирующая зависимость:

$$\begin{aligned}
 [\text{PCDD}] = & -185,273 + 2,816 \ln [\text{O}_2] + \\
 & + 0,002536 [\text{HCl}] - 0,1174 T + \\
 & + 38,526 \ln T - 0,00174 [\text{O}_2] T,
 \end{aligned}$$

где концентрации $[\text{PCDD}]$ измеряется в $\text{мкг}/\text{нм}^3$, концентрация $[\text{O}_2]$ — в процентах, концентрация $[\text{HCl}]$ — в ppm, температура T — в $^\circ\text{C}$. Характерное время процесса $2 \div 4$ с.

На рис. 2,а показана зависимость концентрации PCDD от температуры. Отчетливо наблюдается пик расчетной концентрации в интервале ≈ 100 К с максимумом при 650 К, что является наиболее характерной особенностью процесса. Зависимость концентрации PCDD от содержания кислорода в несущем газе приведена на рис. 2,б. Видно, что максимум концентрации достигается при $[\text{O}_2] = 3 \div 4\%$, что соответствует экспериментальным данным [4].

Как показывает расчет, увеличение $[\text{HCl}]$ от 100 до 1000 ppm приводит к увеличению концентрации PCDD в 1,5 раза. Соответствующая экспериментально установленная величина равна примерно 2–3. Варьирование концентрации H_2O в пределах $1 \div 18\%$ не влияет на протекание процесса, что наблюдается в экспериментах по образованию PCDD [4].

Как видно из рис. 1, концентрация PCDD составляет ≈ 1 $\text{мкг}/\text{нм}^3$. Концентрацию любой смеси PCDD принято приводить к концентрации наиболее токсичного 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*para*-диоксина (диоксин I) с помощью коэффициентов токсичности (TEQ) [20]. При этом токсичность диоксина I принимается равной единице. Как правило, максимум концентрации в смеси PCDD приходится на гекса-, гепта- и октахлорзамещенные соединения, токсичность которых по отношению к диоксину I на несколько порядков выше. Поэтому в токсическом эквиваленте полученную концентрацию PCDD можно оценить в $(1 - \text{TEQ})(10^{-3} \div 10^{-4})$ $\text{мкг}/\text{нм}^3$. Порядок этой величины совпадает с данными измерений концентрации PCDD и PCDF в продуктах сгорания лигнита с содержанием хлора в исходном угле 300 г/т [21].

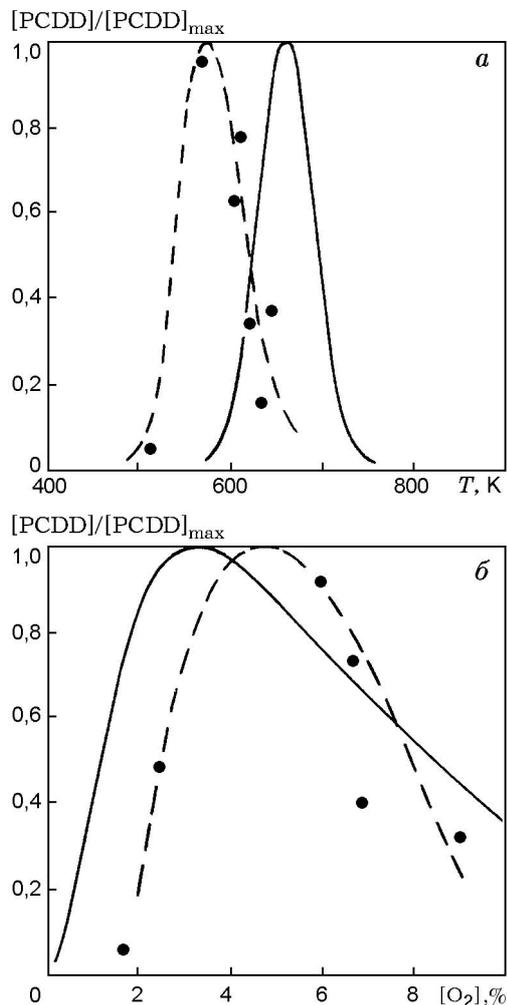


Рис. 2. Сравнение расчетной (сплошная линия) и экспериментальной (точки и штриховая линия) зависимостей концентрации PCDD от температуры (а) и концентрации O_2 (б):

время процесса $t = 4$ с; а — $[\text{O}_2] = 6\%$, $[\text{HCl}] = 10$ ppm, б — $T = 660$ К, $[\text{HCl}] = 10$ ppm

Таким образом, результаты численных расчетов, проведенных с помощью построенной кинетической модели процесса, подтверждают тот факт, что образование диоксинов является составной частью процесса догорания конденсированных углеводородных структур в продуктах сгорания твердого топлива. Наблюдаемые концентрации диоксинов являются результатом конкуренции процессов их образования и разрушения при взаимодействии с кислородом. Качественное совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей, описывающих динамику процесса, создает предпосылки для практического использования модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Федоров Л. А.** Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993.
2. **Винг Цанг.** Распад и образование диоксида при горении отходов // Хим. физика. 1994. Т. 13, № 2. С. 17–33.
3. **Douben P. E. T.** PCDD/F emissions to atmosphere in the UK and future trends // Chemosphere. 1997. V. 34, N 5-7. P. 1181–1189.
4. **Addink R., Olie K.** Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29, N 6. P. 1423–1435.
5. **Turpurainen K., Halonen I., Ruokojarvi P., et al.** Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review // Chemosphere. 1998. V. 36, N 7. P. 1493–1511.
6. **Milligan M. S., Altwicker E. R.** Chlorophenol reactions on fly ash. 2. Equilibrium surface coverage and global kinetics // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30, N 1. P. 230–236.
7. **Shaub W. M., Tsang W.** Dioxin formation in incinerators // Environ. Sci. Technol. 1983. V. 17, N 12. P. 721–730.
8. **Altwicker E. R.** Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursor and *de novo* reactions // Chemosphere. 1996. V. 33, N 10. P. 1897–1904.
9. **Wang H., Frenclach M.** A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // Combust. Flame. 1997. V. 110, N 1/2. P. 173–221.
10. **Prado G., Froelich D., Lahaye J.** Heterogeneous combustion of residual coke particle // Fundamentals of the Physical-Chemistry of Pulverized Coal Combustion. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1987. P. 413–423.
11. **Головина Е. С.** Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983.
12. **Виленский Т. В., Хзмалян Д. М.** Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1978.
13. **Wang W., Rogg B.** Reduced kinetic mechanisms and their numerical treatment I: Wet CO flames // Combust. Flame. 1993. V. 94, N 3. P. 271–292.
14. **Lee K. Y., Puri I. K.** A reduced kinetic mechanism for premixed CH₃Cl/CH₄ /air mixtures // Combust. Flame. 1993. V. 94, N 1/2. P. 191–204.
15. **Макаров В. Н., Герасимов Г. Я.** Кинетическая модель среды для процесса образования топливных оксидов азота в пылеугольном факеле // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 2. С. 23–29.
16. **Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В.** Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985.
17. **Horaguchi M., Ogama H., Ose K., et al.** PCDD and PCDF from MWS incinerator // Chemosphere. 1989. V. 18, N 9-10. P. 1785–1797.
18. **Westley F., Herron J. T., Cvetanovic R. J., et al.** NIST Chemical Kinetics Database. Gaithersburg: NIST, 1990.
19. **Guiett B. K., Lemleux P. M.** Role of combustion and sorbent parameters in prevention of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and polychlorinated dibenzofuran formation during waste combustion // Environ. Sci. Technol. 1994. V. 28, N 1. P. 107–118.
20. **Barnes D. G.** Toxicity equivalents and EPA's risk assessment of 2,3,7,7-TCDD // Sci. Total Environ. 1991. V. 104. N 1. P. 73–86.
21. **Thuss U., Herzschuh R., Popp P., et al.** PCDD/F in flue gas and in bottom ash of lignite domestic combustion and the role of the salt content of the burned briquettes // Chemosphere. 1997. V. 34, N 5-7. P. 1091–1103.

*Поступила в редакцию 20/IV 1999 г.,
в окончательном варианте — 2/VI 2000 г.*