



УДК 544.3:504.054:628.477

© 2009

В. К. Безуглий, академик НАН Украины Б. И. Бондаренко

### Термодинамический анализ образования диоксинов и фуранов (ТХДД и ТХДФ) в газообразной смеси O—C—H—Cl

*Здійснено термодинамічні розрахунки значень вуглецевого потенціалу і складу газових сумішей [C] : [H] : [Cl] = 12 : 4 : 4 з варійованою кількістю кисню ([O] = 8...26 молей) при атмосферному тиску ( $p = 1$  бар) і трьох значеннях температури ( $t = 300, 700$  та  $1200$  °C). Термодинамічні розрахунки засвідчили, що ТХДД і ТХДФ, можливо, присутні лише в області нерівноваги суміші газів відносно процесу сажеутворення. Випадіння твердого вуглецю із нерівноважної суміші приводить до зникнення в ній зазначених речовин.*

Принято считать, что особую опасность для биосферы представляют полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), образующиеся, в частности, в реакторах утилизации отходов [1]. Анализ газовых смесей на присутствие и количества указанных классов органических веществ является сложной и дорогостоящей процедурой. Поэтому представляется естественным использовать термодинамические расчеты состава газовых смесей для оценки зависимостей концентраций полихлористых углеводородов в смеси газов от параметров рабочего тела реактора и режима проведения процесса.

Такого рода расчеты были выполнены в ИВТАН (Москва) в 1993 г. [2]. В 1997 г. в этом же институте были получены уточненные данные для вычисления энергии Гиббса ПХДД и ПХДФ [3]. В связи с этим мы решили произвести собственные расчеты равновесных составов для газовых смесей O—C—H—Cl. Кроме того, мы поставили задачей выяснить связь относительно высоких концентраций ПХДД и ПХДФ в низкокислородной области с возможностью выпадения твердого углерода (графита) из газовой смеси в этой области, а также выяснить, как влияет на концентрации ПХДД и ПХДФ выход смеси из области сажевыделения. Для анализа углеродообмена в термодинамической системе мы используем разработанный нами метод потенциалов химических элементов [4].

В наших расчетах гипотетический состав смеси O—C—H—Cl включал 86 веществ, среди которых были девять ПХДД и девять ПХДФ. Термодинамические свойства, необходимые для расчетов, заимствованы из справочника [5] и работы [3].

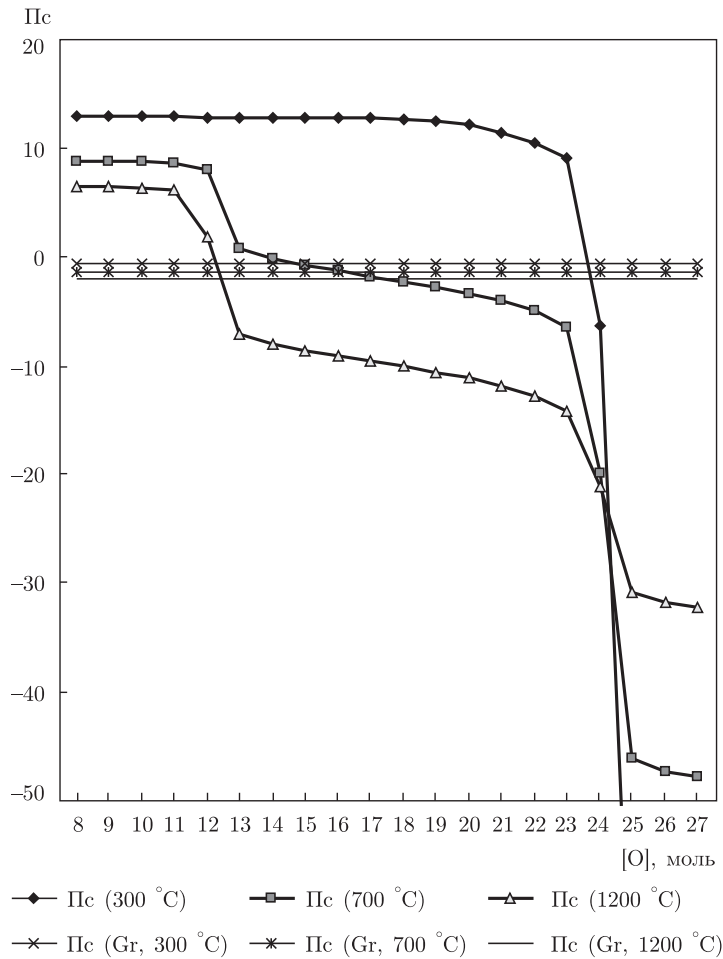


Рис. 1. Зависимости углеродного потенциала от содержания кислорода в смеси газов для трех температур

В качестве опорной системы была принята газовая смесь состава  $[C] : [H] : [Cl] = 12 : 4 : 4$  с варьируемым количеством кислорода ( $[O] = 8 \dots 26$  молей) при атмосферном давлении ( $p = 1$  бар) и трех значениях температуры ( $t = 300, 700$  и  $1200$  С).

Для выяснения возможности выпадения твердого углерода (графита) из наших газовых смесей мы рассчитали значения углеродного потенциала газовой смеси (рис. 1) и сравнили полученные значения с углеродным потенциалом графита (Gr). Как оказалось, состояния наших смесей в выбранном диапазоне изменения  $[O]$  распределяются по двум областям — с недостатком кислорода и с его избытком. Там, где кислорода недостает для химического связывания углерода, действует термодинамическая сила, вызывающая выпадение углерода из газовой смеси; в области с избытком кислорода смесь может газифицировать твердый углерод. Равновесие смеси газов с графитом относительно переноса между ними углерода при некотором значении температуры  $t$  определяется следующим условием:

$$\Pi_C^{г.с.}(t) = \Pi_C^{Gr}(t),$$

где  $\Pi_C^{г.с.}$  и  $\Pi_C^{Gr}$  — углеродные потенциалы газовой смеси (г.с.) и графита [4]. Углеродный потенциал графита (им является просто мольная свободная энергия графита, измеренная

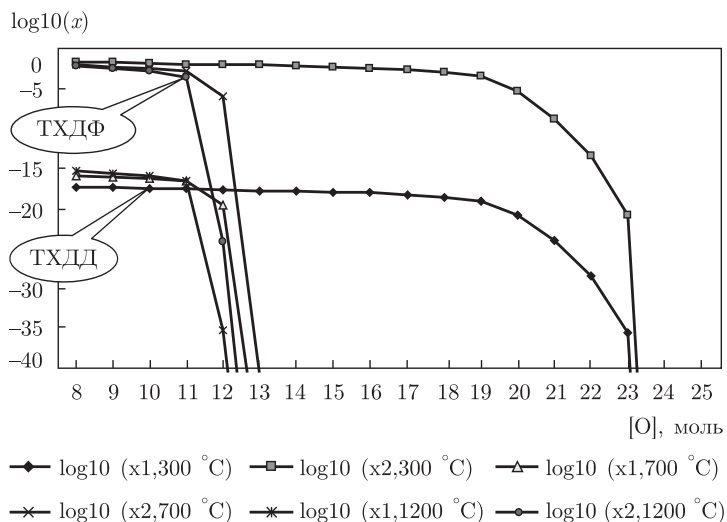


Рис. 2. Графики зависимостей  $\log_{10}(x_i([O]))$  для ТХДД ( $x_1$ ) и ТХДФ ( $x_2$ ) при 300, 700 и 1200 °С

в единицах  $R \cdot T$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная, а  $T$  — абсолютная температура) для принятых к рассмотрению температур имеет следующие значения:

$$P_C^{\text{Gr}}(300 \text{ C}) = -0,71, \quad P_C^{\text{Gr}}(700 \text{ C}) = -1,365, \quad P_C^{\text{Gr}}(1200 \text{ C}) = -2,083$$

(соответствующие уровни представлены на рис. 1 тонкими линиями).

Из рис. 1 видно, что при переходе из зоны выделения графита в зону его газификации уровень углеродного потенциала смеси газов испытывает относительно резкое падение. Ввиду большой чувствительности углеродного потенциала к содержанию  $[O]$  (в области указанного перехода), можно ожидать существенных флуктуаций (по объему смеси) знака разности  $P_C^{\text{c}}(t) - P_C^{\text{Gr}}(t)$ , вызванных флуктуациями состава, т.е. ожидать, что в реальных условиях выделение графита в некотором объеме может начаться и до достижения средними по объему значениями  $[O]$  тех значений, которые дает термодинамический расчет.

Наибольший интерес вызывают группы изомеров 2,3,7,8-тетрахлордibenзо- $n$ -диоксина (ТХДД) и тетрахлордibenзофурана (ТХДФ) ввиду их высокой токсичности. Наши расчеты показывают, что зависимости концентраций ТХДД и ТХДФ в равновесной газообразной смеси от количества в ней кислорода испытывают скачки как раз при переходе из области выделения графита в область его газификации.

Как вытекает из рис. 2, значения концентрации ТХДД и ТХДФ являются заметными в областях с недостатком кислорода (в данной смеси), т.е. в тех областях, где смесь “готова” к выделению твердого углерода (графита) при данной температуре (в указанной области выполняется условие  $P_C^{\text{c}} > P_C^{\text{Gr}}$ ). В той области состояний термодинамической системы, где графит может быть газифицированной смесью ( $P_C^{\text{c}} < P_C^{\text{Gr}}$ ), диоксины и фураны практически отсутствуют (точки перехода между указанными областями легко установить из пересечения соответствующих графиков на рис. 1). Заметим, что переход газовой смеси из области выделения углерода в область его газификации (при заданной температуре и других параметрах состояния) определяется отношением  $[O]/[C]$ . Поэтому выпадение из смеси твердого углерода (и соответствующего уменьшения  $[C]$ ) влияет на концентрации в ней ТХДД и ТХДФ подобно увеличению  $[O]$ . Следовательно, с выпадением избыточного угле-

Таблиця 1

$t$ C/[O] моль	$x_1(\Delta_f H_0^0)$	$x_1(\Delta_f H_0^0 - 50)$	$x_1(\Delta_f H_0^0 - 100)$
300/23,992	1,0e-80	3,7e-76	1,3e-71
700/16,05	4,3e-59	2,1e-56	1,0e-53
1200/12,008	6,5e-51	3,9e-49	2,3e-47

рода исчезают термодинамические условия для образования ТХДД и ТХДФ в газообразной фазе. В связи этим есть основания предполагать возможность адсорбции диоксина (если он образовался до того, как избыточный углерод перешел в дисперсную фазу) на поверхности образующихся частиц твердого углерода.

Нам интересно было выяснить степень влияния на концентрации ТХДД возможных неточностей в определении энтальпии их образования. В связи с этим мы провели расчеты равновесия газовых смесей, находящихся в зоне перехода между областями выделения и газификации твердого углерода ( $[O] = 23,992$  моль для  $t = 300$  С,  $[O] = 16,05$  моль для  $t = 700$  С и  $[O] = 12,008$  моль для  $t = 1200$  С), варьируя значения энтальпии образования (при  $T = 0$  К) ТХДД, точнее, уменьшая  $\Delta_f H_0^0$  с шагом 50 кДж/моль ( $\Delta_f H_0^0 = -163,545$  кДж/моль [5]). Результаты (% моль) представлены в табл. 1. Хотя взятый нами шаг и привел к заметным увеличениям (на несколько десятичных порядков) значений концентрации ТХДД, тем не менее, эти концентрации не стали измеряемыми даже при кратном уменьшении  $\Delta_f H_0^0$ .

В заключение отметим, что принятое к расчету отношение  $[Cl] : [C] = 4 : 12$  можно характеризовать как “большое”; как показывают результаты наших расчетов, с уменьшением отношения  $[Cl]/[C]$  концентрации ПХДД и ПХДФ уменьшаются.

Таким образом, можна сделать следующие выводы.

1. Термодинамические расчеты показали, что ТХДД и ТХДФ (при взятом к рассмотрению соотношению  $[C] : [H] : [O] : [Cl]$  и во всем технологически интересном диапазоне температур) присутствуют только в области неравновесия смеси газов относительно процесса сажеобразования.

2. Выпадение углерода из неравновесной смеси приводит к исчезновению в ней указанных веществ.

3. Полученные результаты могут быть использованы для выбора способа утилизации твердых отходов (сжигание, пиролиз или газификация) и путей его реализации.

1. <http://www.dioxin.ru/dioxin.htm>.
2. Гурвич Л. В., Дорофеева О. В., Иорши В. С. Термодинамическое моделирование образования 2, 3, 7, 8-тетрахлордibenzo-*n*-диоксина в процессах горения // Журн. физ. химии. – 1993. – **67**, № 10. – С. 2030. – 2032.
3. Иорши В. С., Дорофеева О. В., Моисеева Н. Ф. Термодинамические свойства изомерных групп газообразных полихлорированных dibenzo-*n*-диоксинов и dibenzoфуранов // Там же. – 1997. – **71**, № 7. – С. 1159–1164.
4. Бондаренко Б. И., Безуглий В. К. Потенціали компонентів фізико-хімічних систем. – Київ: ВД “Академперіодика”, 2002. – 125 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.: Справочник, 3-е изд. – Москва: Наука, 1978. – 1982 с.

**Thermodynamical analysis of the formation of dioxins and furans  
(TCDD and TCDF) in gaseous mixture O–C–H–Cl**

*Thermodynamical calculations of the carbon potential as well as compositions of gas mixtures  $[C] : [H] : [Cl] = 12 : 4 : 4$  with  $[O] = \{8..26\}$  mol at  $p = 1$  bar and  $t = \{300, 700, 1200\}^{\circ}C$  are made. As the results show, the gas mixture includes TCDD and TCDF only if there is nonequilibrium states with respect to the transfer of solid carbon (graphite) from a gas mixture. The conditions for the formation of TCDD and TCDF have disappeared, if graphite has precipitated from the inequilibrium gas mixture.*