

Г. В. Харина

G. V. Kharina

gvkharina32@yandex.ru

С. В. Анахов

S. V. Anakhov

sergej.anahov@rsvpu.ru

ФГАОУ ВО «Российский государственный
профессионально-педагогический университет», г. Екатеринбург
Russian State Vocational Pedagogical University, Ekaterinburg

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ И СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ ДИОКСИНОВ

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE DECOMPOSITION AND SYNTHESIS OF SOME DIOXINS

Аннотация: Представлены схемы разложения диоксинов и их повторного синтеза из прекурсоров на примере хлорбензола. Рассчитаны термодинамические параметры этих процессов. Показано, что устойчивость диоксинов при повышении температуры уменьшается. Найдены температуры термодинамического равновесия, выше которых самопроизвольное протекание процессов образования хлорбензола и диоксина, невозможны. Доказано, что в зоне охлаждения отходящих газов необходимо повышение температуры. Обосновано применение плазменных методов нагрева в зоне охлаждения отходящих газов.

Abstract: Schemes of decomposition of dioxins and their re-synthesis from precursors on the example of chlorobenzene are presented. The thermodynamic parameters of these processes are calculated. It is shown that the stability of dioxins decreases with increasing temperature. The thermodynamic equilibrium temperatures above which the spontaneous formation of chlorobenzene and dioxin is impossible are found. It is noted that in the cooling zone of the exhaust gases, an increase in temperature is necessary. The application of plasma heating methods in the cooling zone of the exhaust gases is justified.

Ключевые слова: диоксин, хлорбензол, сжигание отходов, отходящие газы, плазменный нагрев

Keywords: dioxins, chlorobenzene, waste incineration, exhaust gases, plasma heating

Известно [4, 5], что при сжигании промышленных, бытовых, медицинских отходов, содержащих как моно-, так и высокомолекулярные хлорорганические соединения, образуются диоксины (дибензодиоксины и дибензофураны), обладающие высокой термической устойчивостью. Доказана чрезвычайно высокая токсичность этих соединений [2, с. 107]. ПДК диоксинов для воздуха составляет $0,5 \cdot 10^{-9}$ мг/м³. Целью данной работы является определение термодинамической вероятности самопроизвольного разложения диоксинов в зависимости от температуры.

Образование диоксинов происходит не только при сжигании отходов, но и в зоне охлаждения отходящих газов. В этой связи повторный синтез диоксинов в установках по сжиганию отходов представляет собой еще один источник загрязнения окружающей среды. В зоне нагрева исходных веществ, а также в зоне горения при недостатке кислорода и в зоне охлаждения возможен синтез диоксинов из их прекурсоров – бензола, хлорбензола, дифенила и др.

При максимально высоких температурах (выше 1500⁰С) происходит полное разложение полихлорированных дибензодиоксинов с образованием углекислого газа, воды и молекулярного хлора:



В условиях недостатка кислорода продуктами окисления диоксинов могут быть монооксид углерода, водород и хлор:



В этой связи представляет интерес определение зависимости термодинамической вероятности самопроизвольного разложения указанных диоксинов от температуры:

$$\Delta G_{\Gamma} = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298}, \quad (4)$$

где ΔH^0_{298} – изменение стандартной энтальпии реакции, ΔS^0_{298} – изменение стандартной энтропии реакции.

Стандартные значения термодинамических функций ($\Delta H^0_{f,298}$ и ΔS^0_{298}) тетрахлордибензо-п-диоксина ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$) и октахлордибензо-п-диоксина ($\text{C}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_8$) были взяты из работы [3].

Изменение энтальпии и энтропии реакции при стандартных условиях рассчитывали по следствию из закона Гесса:

$$\Delta H^0_{298} = \sum \nu \Delta H^0_{f,298} \text{ (продукты реакции)} - \sum \nu' \Delta H^0_{f,298} \text{ (исходные вещества)} \quad (5)$$

$$\Delta S^0_{298} = \sum v S^0_{298} \text{ (продукты реакции)} - \sum v' S^0_{298} \text{ (исходные вещества)} \quad (6)$$

$\Delta H^0_{f,298}$ – стандартная энтальпия образования вещества или теплота образования вещества, кДж/моль;

ΔS^0_{298} – изменение энтропии реакции при стандартных условиях, Дж/моль;
 v и v' – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Судя по значениям стандартных энтальпий, реакции (1) и (2) являются экзотермическими, т.е. протекают с выделением большого количества тепла. Стандартные энтропии при этом весьма незначительны, следовательно, значения энергии Гиббса этих реакций будут практически полностью определяться энтальпийным фактором. Из табл. 1 следует, что устойчивость диоксинов при повышении температуры резко уменьшается.

Таблица 1. Термодинамические параметры для реакций окисления полихлорированных дибензодиоксинов в соответствии с реакциями 1, 2, 3.

| Реакция | $\Delta H^0_{298 \text{ р-ии}}$, кДж | $\Delta S^0_{298 \text{ р-ии}}$, кДж/К | ΔG_T , кДж | | | | |
|---------|--|--|--------------------|----------|----------|----------|-----------|
| | | | T=500K | T=1000K | T=2000 | T=3000K | T=4000K |
| 1 | -5109,6 | 0,48 | -5349,6 | -5589,6 | -6069,6 | -6549,6 | -7029,6 |
| 2 | -4509,72 | 0,63 | -4824,72 | -5139,72 | -5769,72 | -6399,72 | -7029,72 |
| 3 | -1157,88 | 2,6 | -2457,88 | -3757,88 | -6357,88 | -8957,88 | -11557,88 |

Характер изменения зависимости $\Delta G_T = f(T)$ (рис. 1) свидетельствует об увеличении термодинамической вероятности самопроизвольного разложения диоксинов по реакциям (1) и (2) с ростом температуры.

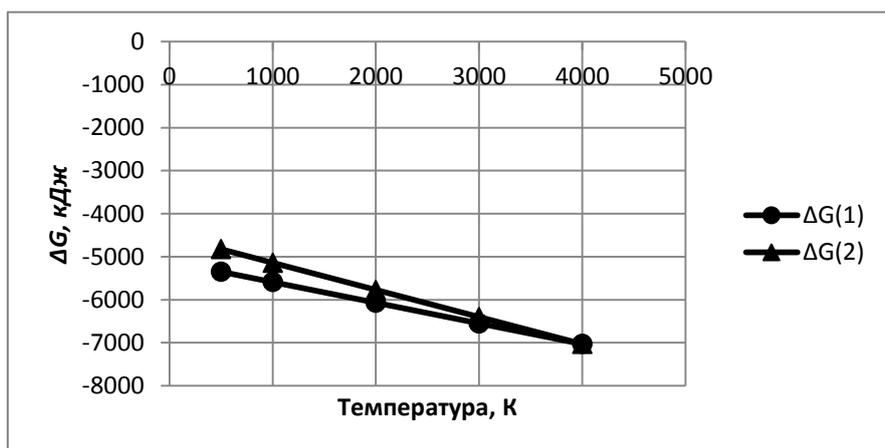


Рис.2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций (1) и (2)

Для реакции (3) также характерно уменьшение значений энергии Гиббса с ростом температуры (табл. 1).

В зоне охлаждения отходящих газов между продуктами сгорания диоксинов возможен их повторный многостадийный синтез за счет образования прекурсоров диоксинов с последующей их трансформацией в полихлорированные дибензодиоксины. Учитывая наличие в продуктах сгорания сажи, металлов и их оксидов, обладающих каталитическими свойствами [6], вероятность синтеза прекурсоров диоксинов довольно высока. Одним из таких прекурсоров является хлорбензол, образование которого в зоне охлаждения, минуя промежуточные стадии, можно представить следующими схемами реакций:



Превращение хлорбензола в тетрахлордibenзо-п-диоксин (2,3,7,8 ТХДД) описывается следующей схемой:



Все три реакции (7, 8, 9) протекают с выделением большого количества тепла: значения энтальпий реакций отрицательны (табл. 2).

Таблица 2. Значения теплового эффекта и энергий Гиббса для реакций (7) и (8)

| Реакция | $\Delta H^0_{298 \text{ р-ии}}$, кДж | ΔG_T , кДж | | | | |
|---------|--|--------------------|----------|---------|---------|---------|
| | | T=500K | T=1000K | T=2000 | T=2500K | T=3000K |
| 7 | -1126,12 | -26,1 | 1073,9 | | | |
| 8 | -2155,26 | -1690,26 | -1225,26 | -295,26 | 169,74 | |
| 9 | -997,2 | | -647,2 | -297,2 | | 52,8 |

Из табл. 2 следует, что с ростом температуры значения энергий Гиббса возрастают, следовательно, термодинамическая вероятность протекания реакций уменьшается, а при $\Delta G_T > 0$ реакции в прямом направлении самопроизвольно протекать не могут.

Учитывая, что в состоянии термодинамического равновесия $\Delta G_T = 0$, можно определить температуру, соответствующую этому состоянию:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (10)$$

Значения температур, соответствующих состоянию термодинамического равновесия для реакций 7 – 9, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения энтальпийного и энтропийного факторов и температур в состоянии термодинамического равновесия реакций 7, 8, 9

| Реакция | $\Delta H^0_{298 \text{ р-ии}}$, кДж | $\Delta S^0_{298 \text{ р-ии}}$, кДж/К | T, К |
|---------|---------------------------------------|---|---------|
| 7 | -1126,12 | -2,2 | 511,87 |
| 8 | -2155,26 | -0,93 | 2317,48 |
| 9 | -997,2 | -0,35 | 2849,14 |

Из табл. 3 видно, что синтез хлорбензола по реакции (7) становится невозможным при температуре выше 511,87 К, а образование диоксина 2,3,7,8 ТХДД из его прекурсора хлорбензола (9) – при температуре выше 2849,14 К. Как было показано ранее [1], подобные температуры можно обеспечить, применяя плазменные методы дожигания отходящих газов. Помимо высоких температур (2000-7000 К) плазменный нагрев обеспечивает высокие скорости соответствующих реакций, обеспечивающие эффективность обезвреживания образующихся токсичных газов.

Таким образом, на основании термодинамических расчетов показано, что устойчивость диоксинов при повышении температуры уменьшается. Для предотвращения образования прекурсоров диоксинов и последующей их трансформации в полихлорированные дибензодиоксины в зоне охлаждения отходящих газов необходимо повышение температуры, которое можно обеспечить применением плазменных методов нагрева.

*Статья опубликована при поддержке гранта РФФИ №19-08-00190

Список литературы

1. *Анахов, С. В.* Обоснование способа плазменного дожигания газообразных продуктов переработки опасных отходов / Анахов С. В., Матушкин А. В., Пыкин Ю. А. – Текст : электронный // Техносферная безопасность. – 2020. – № 4 (29). – С. 23–36. – URL: <https://www.уригпс.рф/userfls/ufiles/nauka/journals/ttb/ТВ%2029/3.pdf>.
2. *Гарин, В. М.* Экология для технических вузов / В. М. Гарин, И. А. Кленова, В. И. Колесников ; под общ. ред. В. М. Гарина. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2001. – 383 с. – Текст : непосредственный.
3. *Корепанов, М. А.* Термодинамические свойства некоторых индивидуальных полихлорированных дibenзо-п-диоксинов / Корепанов М. А., Петров В. Г. – Текст : непосредственный // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 222–227.
4. Dioxin-like Compounds from An Incineration Plant of Normal Municipal Solid Waste / Kawakami I., Sase E., Yagi Y., Sakai S. – Text : direct / Organohalogen Compounds. – 2000. – Vol. 46. – P. 197–200.
5. *Федоров, Л. А.* Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспектива / Л. А. Федоров. – Москва : Наука, 1993. – 266 с. – Текст : непосредственный.
6. *Юфит, С. С.* Европейские нормы для мусоросжигательных заводов / С. С. Юфит. – Москва : Джеймс, 2001. – 48 с. – Текст : непосредственный.