

Обезвреживание стойких органических загрязнителей в расплаве солей щелочных металлов

Россоха А.В.

Институт газа НАН Украины, Киев

Описан перспективный метод обезвреживания стойких органических загрязнителей в расплаве солей щелочных металлов. Рассмотрен наиболее технологически эффективный способ реализации процесса обезвреживания. Отмечены экологические и экономические преимущества по сравнению с методом высокотемпературного сжигания.

Ключевые слова: стойкие органические загрязнители, соли щелочных металлов, утилизация, окисление.

Описано перспективный метод знешкодження органічних забруднювачів у розплаві солей лужних металів. Розглянуто найбільш технологічно ефективний спосіб реалізації процесу знешкодження. Відмічено екологічні та економічні переваги у порівнянні з методом високотемпературного спалювання.

Ключові слова: стійкі органічні забруднювачі, солі лужних металів, знешкодження, окислення.

В Украине накоплено большое количество запрещенных и непригодных к использованию химических средств защиты растений, подавляющая часть которых хранится в условиях, не исключающих возможности загрязнения ими окружающей среды. Такие токсичные вещества техногенного происхождения, попадая в окружающую среду, становятся очень опасными стойкими органическими загрязнителями (СОЗ). Переходя в грунт или воду, эти ядохимикаты перемещаются по трофическим цепям, накапливаясь в растениях и организмах животных. В результате они попадают в организм человека, что является причиной многих заболеваний.

Признавая чрезвычайную актуальность проблемы СОЗ для человечества, Стокгольмскую конвенцию о СОЗ подписали более 150 стран, в том числе Украина. Конвенция направлена на сокращение использования и последующую ликвидацию СОЗ. В связи с этим одной из наиболее острых для Украины является проблема обезвреживания СОЗ: запрещенных и непригодных к использованию пестицидов, других ядохимикатов.

На сегодняшний день в Украине наиболее распространенным методом обезвреживания отходов, в том числе содержащих СОЗ, является их сжигание. При сжигании происходит газификация, термическая деструкция органической составляющей отходов с последующим высокотемпературным окислением продуктов деструкции [1]. В большинстве случаев органические отходы и отходы с большой долей органических

компонентов могут эффективно обезвреживаться в процессе сжигания. Однако сжигание отходов, которые содержат хлорорганическую и другие опасные составляющие, нуждается в специальном технологическом режиме и оборудовании.

При сжигании содержащиеся в отходах углерод и водород образуют CO , CO_2 и H_2O . Азот, сера, фосфор, галогены в зависимости от температуры и коэффициента избытка окислителя в определенном соотношении образуют соответствующие вторичные токсичные соединения $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}/\text{NO}_2$, SO_2/SO_3 , $\text{P}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ и X_2/HX (где X — галоген), диоксины и фураны (рис.1).

Таким образом, выбросы, образовавшиеся при сжигании, нуждаются в дополнительной очистке от вредных веществ и отвода избыточного тепла, что осложняет технологию и увеличивает стоимость процесса обезвреживания.

Перспективной альтернативой сжиганию является технология обезвреживания СОЗ методом окисления в расплаве солей (ОРС). При ис-

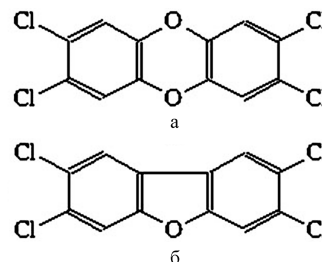


Рис.1. Структурные формулы высокотоксичных соединений: а — 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-п-диоксин; б — 2,3,7,8-тетрахлордibenзофуран.

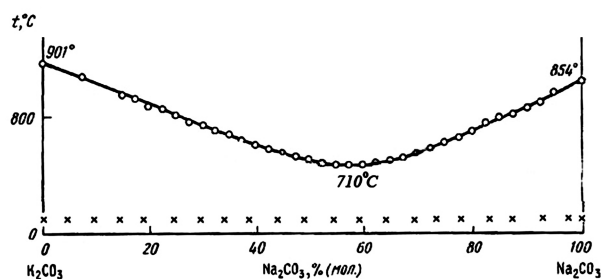
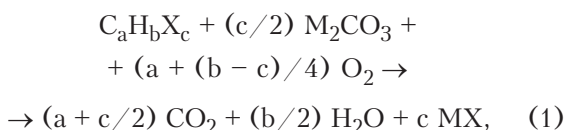


Рис.2. Диаграмма плавкости солевой системы $K_2CO_3 - Na_2CO_3$.

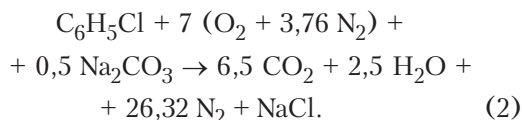
пользовании этого метода органические соединения, в том числе содержащие галогены, серу, фосфор, полностью окисляются в расплавах карбонатов щелочных металлов. В отличие от высокотемпературного сжигания, такое окисление идет без образования летучих вредных соединений типа диоксинов [2].

Общий вид химической реакции, протекающей при деструкции галогенсодержащих органических соединений в расплаве карбонатов щелочных металлов:



где X — галоген; M — щелочной металл.

Предпочтительным является использование в качестве рабочей соли расплава карбоната натрия. Например, процесс обезвреживания хлорбензола в расплаве Na_2CO_3 проходит по следующей реакции:

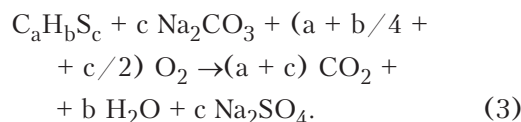


Температуры плавления смесей на основе карбонатов щелочных металлов

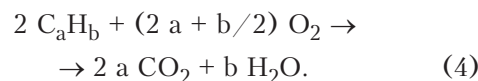
Температура плавления, °C	Компоненты смеси, мас. доля				
	Na_2CO_3	K_2CO_3	Li_2CO_3	K_2SO_3	KCl
890	—	1,000	—	—	—
850	1,000	—	—	—	—
723	—	—	1,000	—	—
710	0,525	0,475	—	—	—
680	0,782	—	0,218	—	—
680	0,450	0,506	0,044	—	—
680	0,501	0,304	—	0,195	—
680	0,455	0,479	—	—	0,066
580	0,664	—	0,336	—	—
580	0,375	0,503	0,122	—	—
580	0,414	0,359	—	—	0,227

Процесс протекает при 900–950 °C. Такой температурный режим позволяет избежать образования вторичных токсичных загрязнителей [3]. В качестве окислителя подается воздух. В результате окисления образуются углекислый газ, водяной пар и азот из воздуха. Другие продукты деструкции остаются в расплаве.

Процесс для серосодержащих газов представлен следующей реакцией:



Для присутствующей в отходах органической составляющей процесс разложения происходит согласно такой реакции:



Если в перерабатываемых материалах присутствуют радионуклиды, металлы и другие неорганические компоненты, то они остаются в солевом расплаве и могут быть легко отделены для последующего удаления.

Наиболее эффективной реализацией процесса ОРС является использование в качестве рабочего расплава не одного компонента, а смеси солей (эвтектики), состоящей из $Na_2CO_3 - K_2CO_3$ [4]. Как видно из рис.2, температура плавления такой смеси более низкая, чем индивидуальная у каждого из двух компонентов.

Понижение начальной границы рабочего интервала температур позволяет уменьшить энергозатраты в случаях, когда реализация процесса обезвреживания возможна при более низких температурах, например, обезвреживание пластиковой, бумажной и другой тары из-под пестицидов.

В таблице представлены температуры плавления смесей на основе карбонатов щелочных металлов, которые можно использовать, если необходимы более низкие начальные температуры процесса.

Комбинирование карбонатов солей и других соединений позволяет не только менять температуру плавления, но и интенсифицировать процесс окисления в расплаве. Так, помимо кислорода воздуха, который попадает в зону реакции вместе с отходами, и кислорода, вводимого в объем расплава вместе с теплоносителем через погружные го-

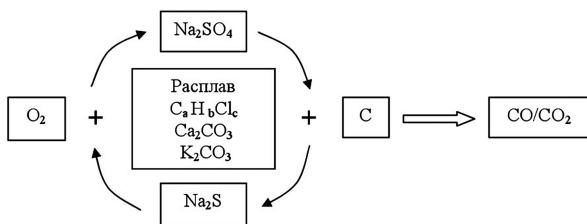


Рис.3. Схема переноса кислорода из атмосферы печи в расплав.

релки [5], добавление Na_2SO_4 увеличивает количество переносимого в расплав кислорода (рис.3).

Добавляемый сульфат натрия (1–20 мас. доли общего количества Na_2CO_3 , K_2CO_3 или их смеси), взаимодействуя с углеродом, образующимся при разложении хлорорганических соединений, восстанавливается до Na_2S , а при контакте с атмосферой печи сульфид снова окисляется до сульфата.

Выводы

Перспективным направлением переработки хлорорганических отходов и других стойких органических загрязнителей является метод их утилизации в расплаве солей щелочных металлов. Экологическая и экономическая целесообразность использования этого метода может быть достигнута на основе представленных технологических решений. Такой подход имеет существенные экологические и технологические преимущества: а)

полная деструкция сложных органических соединений при 800–950 °С в результате каталитического эффекта от присутствия солей щелочных металлов; б) время взаимодействия с теплоносителем в расплаве значительно больше, чем при газофазной деструкции; в) возможность дополнительной гибкой регуляции степени окисления продуктов деструкции изменением соотношения отходы : соль; г) значительное упрощение системы очистки газообразных продуктов.

Список литературы

1. Гринченко Н.Н., Орлик В.Н., Россоха А.В., Четвериков В.В. Выбор технологий обезвреживания полихлорированных дифенилов // Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов. — Одесса : ЦНТЭПИ, 2003. — 156 с.
2. Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С.Ю., Россоха А.В. Термодинамический анализ процессов образования диоксинов // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 12. — С. 78–82.
3. Buckley S.G., Pandeti S. Molten Salt Oxidation of Chlorobenzene // Comb. Sci. Technol. — 2004. — Vol. 176, № 2. — P. 257–276.
4. Диаграммы плавкости солевых систем / Под ред. В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеевой. — М. : Металлургия, 1977. — Т. 2. — 34 с.
5. Chang H.Oh. Hazardous and radioactive waste treatment technologies handbook // CRC Press. — 2001. — P. 47–52.

Поступила в редакцию 22.07.10

Persistent Organic Pollutants Neutralization in Alkaline Metals Molten Salts

Rossokha A.A.

The Gas Institute of NASU, Kiev

The perspective method of persistent organic pollutants neutralization in alkaline metals molten salts is described. The most technologically efficient method of the process realization is conducted. The method ecological and economic advantages in comparison with high-temperature combustion method are noticed.

Key words: persistent organic pollutants, alkaline metals molten salts, recycling, oxidation.

Received July 22, 2010