

УДК 504.064

**РАСЧЁТ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИХЛОРДИБЕНЗО-n-
ДИОКСИНОВ ПРИ СЖИГАНИИ ТВЁРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД**

Николай Викторович Бучилин

кандидат технических наук, доцент

isk115599@rambler.ru

Аксеновский Алексей Васильевич

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент

noky2002@mail.ru

Сергей Юрьевич Щербаков

кандидат технических наук, доцент

Scherbakov78@yandex.ru

Мичуринский государственный аграрный университет

г. Мичуринск, Россия

Аннотация. Проблема безопасной утилизации твёрдых бытовых и промышленных отходов остаётся актуальной на сегодняшний день. При сжигании хлорсодержащих полимерных материалов, основу которых составляют поливинилхлориды (ПВХ), неизбежно образуются ядовитые диоксины. Настоящая работа посвящена расчётам количества выделившегося диоксина в зависимости от концентрации ПВХ температуры в зоне горения. Получаемые значения концентраций позволяют производить оценку количества выделяющегося диоксина в заданный период времени.

Ключевые слова: диоксин, сжигание мусора, дибензофуран, константа скорости реакции.

Диоксины – это полихлорпроизводные дибензодиоксины. Также к диоксинам относят хлорсодержащие соединения фуранов и бифенилов [1]. Диоксины являются кумулятивными ядами и относятся к группе ксенобиотиков [2-3]. Сходство всех диоксинов заключается в том, что они относятся к ароматическим соединениям, содержащим атомы хлора (рисунок 1). На сегодняшний день полное название трёх составляющих термина «диоксины» - это: полихлорированные дибензо-*para*-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ). Минимальная токсичная доза диоксинов для человека при однократном введении может быть в пределах 0,1-1,0 мкг/кг. Расчётная средняя смертельная доза (LD₅₀) при однократном поступлении в организм равна 60-70 мкг/кг массы тела [1].

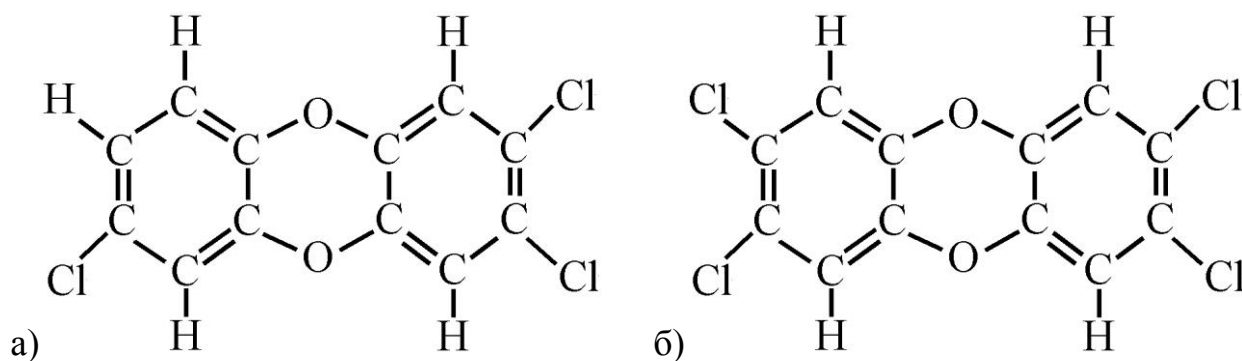
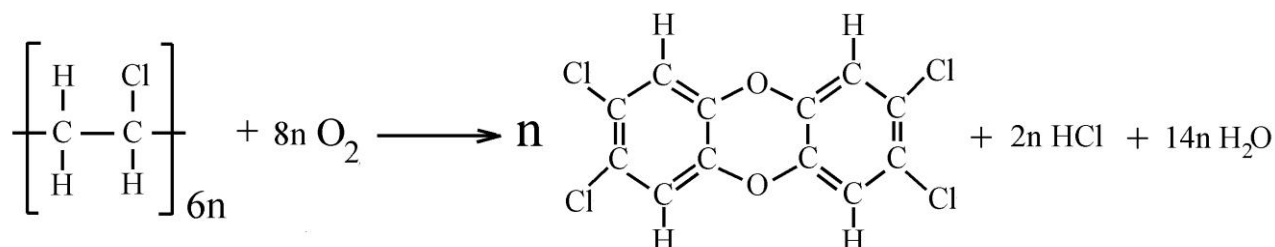


Рисунок 1 – Структурные формулы диоксинов. (а) – 2,3,7-трихлордibenzo-*para*-диоксин (2,3,7-ТХДД); (б) – 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*para*-диоксин (2,3,7,8-ТХДД)

Диоксины образуются при температурах в диапазоне 600-1000°C при сгорании органических соединений в присутствии атомов хлора. Поэтому основным источником выброса диоксинов являются мусоросжигательные заводы [4-7]. Основное загрязнение воздуха происходит в результате работы сжигателей твёрдых бытовых отходов. Особую опасность представляет сжигание древесины, пропитанной хлорсодержащими ароматическими полиэфирными смолами. Поэтому в Голландских нормах для мусоросжигательных заводов предусмотрено: горячие газы должны находиться не менее 2 секунд при температуре не менее 850 °C. При таких условиях сжигания образуется не более 4 г диоксинов в год.

Настоящая работа посвящена расчёту количества образующихся диоксинов в результате неполного сгорания хлорсодержащих полимеров. В качестве модельного хлорсодержащего полимера принят поливинилхлорид (ПВХ). Образование 2,3,7-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДД происходит по суммарному уравнению реакции:



Реакция является многостадийной. Каждая отдельная элементарная реакция протекает по своему механизму (радикальному, электрофильному либо нуклеофильному). Однако основное разложение полимерной молекулы протекает по радикальному механизму. Поэтому при расчётах парциальный порядок реакции по кислороду принимается равным парциальному порядку по ПВХ и составляет 1 [8-9]. В таком случае общий порядок реакции равен сумме парциальных порядков:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{ПВХ}} + P_{\text{O}_2} = 1 + 1 = 2 \quad (1)$$

По определению скорость реакции образования продукта (2,3,7,8-ТХДД) выражается через концентрацию самого продукта в данный момент времени t :

$$v = \frac{dc_{\text{ТХДД}}}{dt} = k \times c_{\text{ТХДД}} \quad (2)$$

v – скорость реакции, моль·(м³)⁻¹·с⁻¹;

$c_{\text{ТХДД}}$ – концентрация образующегося в зоне сжигания 2,3,7,8-ТХДД, моль/м³;

k – константа скорости реакции образования диоксина, (моль/(м³·с))⁻¹;

t – временная координата (время) реакции.

По закону действующих масс скорость данной реакции составляет:

$$v = k \times c_{\text{ПВХ}}^1 \times c_{\text{O}_2}^1 \quad (3)$$

$c_{\text{ПВХ}}$ – концентрация ПВХ в зоне сжигания, моль/м³;

c_{O_2} – концентрация кислорода в зоне сжигания, моль/м³.

Из уравнения (3) константа скорости реакции составляет:

$$k = \frac{v}{c_{\text{ПВХ}} \times c_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

Концентрация ПВХ в данный момент времени составляет:

$$c_{\text{ПВХ}} = c_{\text{ПВХ}}^0 - c_{\text{ТХДД}} \quad (5)$$

$c_{\text{ПВХ}}$ – концентрация ПВХ в зоне сжигания в данный момент времени, моль/м³;

$c_{\text{ПВХ}}^0$ – начальная концентрация ПВХ, моль/м³;

$c_{\text{ТХДД}}$ – концентрация 2,3,7,8-ТХДД в зоне сжигания в данный момент времени, моль/м³.

Решение уравнения (2) с проставлением в него уравнения (5) приводит к получению уравнения для определения концентрации 2,3,7,8-ТХДД:

$$c_{\text{ТХДД}} = c_{\text{ПВХ}}^0 \times (1 - e^{-k \times t}) \quad (6)$$

При расчётах концентрация ПВХ в сжигаемом пространстве принималась постоянной и равной 0,1 моль/м³ (условно 1 молекула – одно мономерное звено), а концентрация кислорода в воздухе – равной 20,9 объёмн.% или 8,70 моль/м³. Скорость образования диоксина также принималась как постоянная величина, равная 10 гр./год или 5,07·10⁻⁹ моль/сек. В таком случае из уравнения (4) константа реакции составляет: $k = 5,826 \cdot 10^{-9} (\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}))^{-1}$. Расчёт по уравнению (6) даёт схожую массу образующегося в год диоксина: 5,39 гр.

Таким образом, значения констант реакции и концентраций исходных веществ позволяют производить оценку массы образующегося диоксина при сжигании ПВХ. Расчётные формулы строго справедливы для описания поведения замкнутых систем. Реальная системы ПВХ-кислород является открытой, однако в виду того, что скорость образования диоксина является малой величиной, при расчётах предствляется возможным использовать это допущение. Результаты расчётов количества образованного в год диоксина от концентрации ПВХ в зоне сгорания и константы скорости реакции представлены в таблице 2. При расчётах концентрация кислорода принята равной 20,9 объёмн.% или 8,70 моль/м³.

Расчётные значения количества образующегося диоксина в зависимости от условий сжигания поливинилхлорида (ПВХ)

Концентрация ПВХ в зоне сгорания, моль/м ³	Температура сжигания ПВХ, °С	Константа скорости реакции, соответствующая температуре сжигания, моль/(м ³ ·с) ⁻¹	Масса образованного 2,3,7,8-ТХДД в год, гр.
0,01	750	$2,328 \cdot 10^{-7}$	3,21
0,10	750	$2,328 \cdot 10^{-7}$	32,2
1,00	750	$2,328 \cdot 10^{-7}$	321,8
0,01	850	$5,823 \cdot 10^{-9}$	0,54
0,10	850	$5,823 \cdot 10^{-9}$	5,36
1,00	850	$5,823 \cdot 10^{-9}$	53,6
0,01	950	$1,551 \cdot 10^{-10}$	0,015
0,10	950	$1,551 \cdot 10^{-10}$	0,146
1,00	950	$1,551 \cdot 10^{-10}$	1,46

Полученные данные показывают, что температура оказывает значительное влияние на разрушение диоксина в зоне сгорания ПВХ. При концентрации ПВХ в зоне сгорания, равной 1,0 моль/м³, увеличение температуры на с 750 до 950°С приводит к существенному уменьшению выбросов диоксина с 32 до 0,15 гр./год. Также степень разложения диоксина линейно уменьшается при уменьшении концентрации ПВХ в зоне сгорания: при уменьшении содержания ПВХ с 1 до 0,01 моль/м³ при 850°С количество образующегося диоксина снижается с 53 до 0,53 гр./год. Представленная методика расчёта может быть использована для прогнозирования последствий выбросов отходящих газов с мусоросжигательных заводов. Для более точных расчётов необходимо учитывать порядок реакции образования диоксина, а также механизм и порядок реакций разложения диоксинов.

Список литературы:

1. Юфит С.С. Яды вокруг нас. Вызов человечеству // М.: Классикс Стилль. 2002. 368 с.

2. Коломиец А.А., Манаенков К.А., Найденов А.А. Оценка показателей надежности автотранспортных средств // Наука и Образование. 2021. Т. 4. № 1. С. 47
3. Щербаков С.Ю., Криволапов И.П., Стрельников Д.И., Коробельников А.П. Характеристика методов проведения анализа риска // Наука и Образование. 2019. Т. 2. № 4. С. 253.
4. Клименко Н.Н., Нистратов А.В., Киселева К.И., Делицын Л.М., Сигаев В.Н. Применение вторичного углеродного волокна для армирования композиционного материала на основе щелочеактивированного доменного шлака // Стекло и керамика. 2020. № 11. С. 28-31.
5. Бучилин Н.В., Никитина В.Ю., Луговой А.А., Варрик Н.М., Бабашов В.Г. Получение высокопористых керамических материалов на основе алюмо-магнезиальной шпинели // Стекло и керамика. 2020. № 10. С. 7-14.
6. Картечина Н.В., Макова Н.Е., Шацкий В.А., Дорохова А.М. Информационная модель учета сельскохозяйственной техники // Наука и Образование. 2021. Т. 4. № 1. С. 40
7. Строкова Я.А., Клименко Н.Н. Комплексная щелочно-щелочноземельная активация гранулированного доменного шлака // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 4. С. 130-132.
8. Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Батраков В.В. Физическая химия / – М.: Издательский центр «Академия». 2005. 448 с.
9. Щербаков С.Ю., Аксеновский А.В., Криволапов И.П., Куденко В.Б. Оценка уровня обеспеченности и повышение пожарной безопасности на складах хранения нефтепродуктов предприятий АПК // Сб. научн. трудов, посвящённый 85-летию Мичуринского государственного аграрного университета. Мичуринск. 2016. Т. 4. С. 110-114.

UDC 504.064

**CALCULATION OF THE KINETICS OF THE FORMATION OF
POLYCHLORODIBENZO-n-DIOXINS DURING THE COMBUSTION OF
SOLID HOUSEHOLD WASTE, CONTAINING POLYVINYL CHLORIDE**

Nikolai V. Buchilin

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

isk115599@rambler.ru

Alexey V. Axenowskiy

Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor

noky2002@mail.ru

Sergey Yu. Sherbakov

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Scherbakov78@yandex.ru

Michurinsk State Agrarian University

Michurinsk, Russia

Abstract. The problem of safe disposal of solid household and industrial waste remains relevant today. Toxic dioxins will be inevitably formed if chlorine-containing polymer materials, that are based on polyvinyl chloride (PVC), are burned. The present work is devoted to the calculation of the amount of released dioxin depending on the concentration and temperature in the combustion zone. Obtained concentration values allow us to estimate the amount of released dioxin in a given period of time.

Keywords: dioxin, garbage incineration, dibenzofuran, reaction rate constant.

Статья поступила в редакцию 12.09.2022; одобрена после рецензирования 10.10.2022; принята к публикации 20.10.2022.

The article was submitted 12.09.2022; approved after reviewing 10.10.2022; accepted for publication 20.10.2022.

