

УДК 678.7:678.029

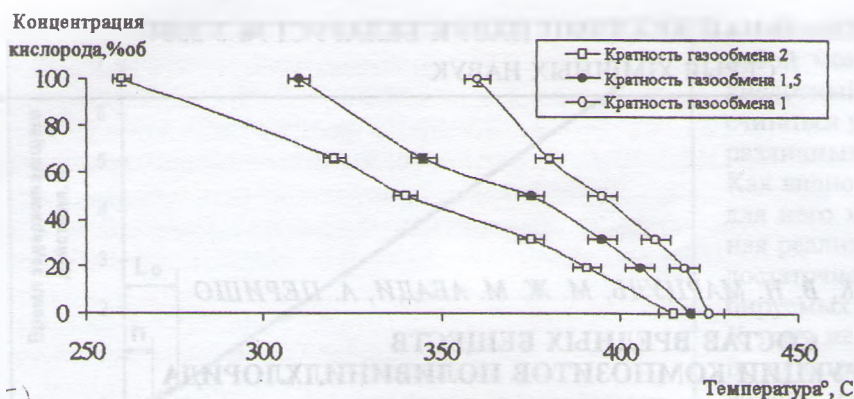
В. Т. ЛИПИК, В. Н. МАРЦУЛЬ, М. Ж. М. АБАДИ, А. ПЕРИШО

**СОСТАВ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ  
ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА***Белорусский государственный технологический университет**(Поступила в редакцию 10.09.2003)*

Процессы горения и сжигания отходов являются основными источниками поступления полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов (ПХДД и ПХДФ) в окружающую среду. Среди веществ, подлежащих сжиганию, наибольшую опасность в плане эмиссии представляют хлорсодержащие вещества и материалы, в частности полимерные композиции на основе поливинилхлорида (ПВХ). Считается, что некоторые виды отходов, используемые для получения энергии путем сжигания или пиролиза, в сильной мере способствуют образованию ПХДД и ПХДФ. Предполагают, что 80% ПХДД и ПХДФ при сжигании отходов обязано своим происхождением ПВХ и 60% ПХДД и ПХДФ поступает в окружающую среду по причине сжигания отходов [1].

Процесс термодеструкции ПВХ зависит от целого ряда факторов: температуры, состава газа, условий тепло- и массообмена, состава полимерной композиции ПВХ, наличия некоторых сопутствующих веществ в газовой фазе. Концентрация кислорода в газовой фазе определяет качественный и количественный состав продуктов термодеструкции ПВХ и направляет термодеструкцию на протекание в режиме окисления или пиролиза. Известно, что содержание кислорода влияет на образование ПХДД и ПХДФ. Увеличение концентрации кислорода в газовой фазе при термодеструкции ПВХ с 1 до 4% приводит к увеличению содержания ПХДД и ПХДФ в выбросах в 4 раза. Увеличение содержания кислорода в газовой смеси до 10% приводит к росту содержания ПХДД и ПХДФ в 8 раз [2]. ПВХ относится к негорючим материалам и при термодеструкции в среде воздуха не поддерживает горения, главным образом вследствие выделения хлористого водорода. Температуры воспламенения и самовоспламенения чистого ПВХ равны соответственно 391 и 454 °С [3].

Установлено, что процесс термодеструкции ПВХ многостадийный, включающий дегидрохлорирование, разложение и окисление углеводородной части, графитизацию. В реальных условиях при сжигании отходов в печах, несанкционированном горении в местах складирования процесс термодеструкции характеризуется сложным распределением температур, состава газовой среды по объему отходов, что затрудняет прогнозирование состава газовых выбросов и содержание в отходящих газах ПХДД и ПХДФ. ПХДД и ПХДФ могут содержаться как в летучей золе, так и в твердом остатке после горения ПВХ. На выход ПХДД и ПХДФ при сжигании оказывает влияние состав полимерной композиции на основе ПВХ. Известно, что наибольшее количество ПХДД и ПХДФ образуется при сжигании медицинских отходов и при горении медного кабеля с изоляцией из ПВХ [4]. В случае с медицинскими отходами, вероятно, в смеси присутствуют вещества, непосредственно принимающие участие в образовании ПХДД и ПХДФ. В медицине широко используется «мягкий» ПВХ, содержащий до 40–50% пластификатора. Одними из самых распространенных пластификаторов, применяемых при производстве ПВХ, являются эфиры фталевой кислоты — фталаты [5]. Поэтому можно предположить, что состав полимерной композиции ПВХ, а именно пластификаторы, добавляемые к полимеру в больших количествах и содержащие ароматические кольца, в значительной степени ответственны за присутствие в выбросах мусоросжигательных печей ПХДД и ПХДФ. Имеющаяся информация о влиянии ПВХ на процесс образования ПХДД и ПХДФ противоречива. В работе [6] авторы приводят результаты исследований в которых показано, что при термодеструкции ПВХ образуются ПХДД и ПХДФ. В противоположность этому приводятся данные, что наличие ПВХ не влияет на процесс образования ПХДД и ПХДФ при сжигании бытовых отходов [7].



Влияние температуры и содержания кислорода на начало окислительной термодеструкции полимера

Поэтому цель работы — изучение влияния газовой среды и состава полимерной композиции на состав продуктов термодеструкции ПВХ для выявления закономерностей образования ПХДД и ПХДФ при термодеструкции ПВХ.

Исследования проводили в температурном диапазоне 500—1000 °С, при изменении состава газовой фазы для различных полимерных композиций ПВХ.

Термодеструкцию ПВХ проводили в трубчатой печи из кварца. О начале окисления судили по появлению диоксида углерода в газообразных продуктах, который определяли методом ИК-спектроскопии. Для исследования состава продуктов термодеструкции использовали газовый хроматограф с насыпной колонкой (4м SE-30) и пиролитической ячейкой с регулируемой температурой нагрева до 1000 °С, встроенной в газовый тракт; хроматограф с капиллярной колонкой (25 м SE-30) HP 5890 A series II с масс-спектрометром в качестве детектора. В качестве газа-носителя использовали азот.

Для прогнозирования состава выбросов, в том числе и в части содержания ПХДД и ПХДФ, при термодеструкции ПВХ имеет значение состав газовой среды, в которой проходит процесс. Как показали исследования, степень окисления, т. е. режим окислительного горения или пиролиза ПВХ зависит от содержания кислорода в газовой среде, кратности газобмена. В работе определено влияние температуры и расхода кислорода на термодеструкцию полимера, что позволило определить условия, при которых происходит процесс горения и пиролиза ПВХ. Такие условия имеют место при слоевом горении отходов. В результате эксперимента были получены следующие результаты (рисунок).

На рисунке представлены результаты исследований и показаны линии для разных кратностей газобмена, соответствующие условиям, при которых концентрация  $\text{CO}_2$  в газовой фазе увеличивалась на 0,01 об.% по сравнению с исходной при повышении температуры и увеличении содержания кислорода в газовой среде. Для этих условий слева от линий находится область, в которой происходит пиролиз ПВХ, а справа — окислительная термодеструкция. В результате исследований можно заключить, что с повышением концентрации кислорода процесс термоокисления в сильной мере зависит от кратности воздухообмена, при низких концентрациях кислорода кратность воздухообмена не имеет такого выраженного влияния на процесс окисления ПВХ. При термодеструкции в воздухе (23 об.% кислорода) кратность воздухообмена также влияет на температуру воспламенения, изменяя ее в диапазоне 25—30 °С. Кратность газобмена для условий эксперимента рассчитывалась как соотношение объема газа, пропускаемого через печь в единицу времени к объему печи.

Результаты исследований свидетельствуют о том что, регулируя температуру, расход газового потока, кратность газобмена в топке, можно добиться превалирования процессов пиролиза над горением и тем самым уменьшить выделение ПХДД и ПХДФ. Известно, что состав полимерной композиции ПВХ влияет на состав выбросов и присутствие в отходящих газах ПХДД и ПХДФ [4]. Нами установлено, что на состав газовых выбросов и наличие в них ПХДД и ПХДФ существенно влияет присутствие в полимерной композиции ПВХ пластификаторов группы фталатов, добавляемых к ПВХ в количествах до 40—50 мас.%. Поэтому в работе детально исследовалось влияние фталатов на образование ПХДД и ПХДФ в процессах термодеструкции ПВХ.

Исследуемые образцы сжигались в трубчатой кварцевой печи с регулируемой температурой и подачей газа. Твердый остаток после термодеструкции подвергали экстракции, а продукты горения поглощались толуолом, и анализировали на масс-спектрометре с использованием SIM-режима, настроенного на поиск дибензодиоксинов и дибензофуранов, содержащих от нуля до восьми атомов хлора, а также веществ, способных послужить основой для их синтеза. Исследования проводили для пластифицированного (50% дибутилфталата) и чистого ПВХ.

Расчеты производили на основании величины отклика детектора при трехкратном повторении каждого анализа. Известно, что ПХДД и ПХДФ не являются летучими веществами и содержатся преимущественно на частичках летучей золы и в твердом остатке после термодеструкции ПВХ. В газообразных выбросах окисления ПВХ обнаружен бифенил и некоторые его гомологи, содержание которых в отходящих газах при горении пластифицированного дибутилфталатом ПВХ превысило содержание в выбросах при горении чистого ПВХ в 1,4 раза. В газовой фазе при горении пластифицированного ПВХ были обнаружены дибензофуран и 2,7-дихлордибензодиоксин, которые не были идентифицированы при горении чистого ПВХ. Количество 1-хлордибензодиоксина в выбросах при горении пластифицированного ПВХ превысило его содержание в выбросах при горении чистого ПВХ в 3,2 раза. В продуктах горения чистого ПВХ был идентифицирован 2-хлордибензодиоксин, который не был обнаружен при горении пластифицированного ПВХ.

Таким образом, в газовых продуктах термодеструкции пластифицированного ПВХ содержание ПХДД и ПХДФ, а также некоторых полициклических углеводородов, способных участвовать в реакциях с их образованием, оказалось больше чем в газовой фазе при горении чистого ПВХ.

Хлорированные дибензодиоксины, а также некоторые вещества, способные послужить основой для их синтеза, обнаруженные в твердом остатке после горения чистого и пластифицированного ПВХ, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав твердого остатка после горения чистого и пластифицированного ПВХ

Вещество	ПВХ чистый		ПВХ+ фталат	
	Отклик детектора, нА	Достоверность, %	Отклик детектора, нА	Достоверность, %
1,1-бифенил	11000	94	17200	95
3-метил 1,1-бифенил	300	92	120000	65
4-метил 1,1-бифенил	650	58	100000	95
Дибензофуран	2000	68	140000	72
2,2-диметил 1,1-бифенил	—	—	450000	42
3,3-диметил 1,1-бифенил	—	—	650000	27
Бифенилен	—	—	420000	65
2-хлордибензодиоксин	1700	34	5200	85
1-хлордибензодиоксин	1300	26	15000	21
1,6-дихлордибензодиоксин	550	25	3000	30
Трифенилен	12100	98	310000	98
2,3-дихлордибензодиоксин	—	—	90000	64
2,7-дихлордибензодиоксин	—	—	10000	75

Как видно из результатов исследования, количество ПХДД и ПХДФ, а также родственных им некоторых полициклических ароматических веществ, остающихся в твердом остатке после горения ПВХ, в 3—5 раз превышает эмиссию аналогичных соединений с газовой фазой.

Значит, в случае с пластифицированными образцами источником ПХДД и ПХДФ служит либо дибутилфталат, либо продукты его распада, взаимодействующие с макромолекулами ПВХ. Это подтверждается составом продуктов термодеструкции дибутилфталата (по результатам газовой хроматографии) который представлен в табл. 2.

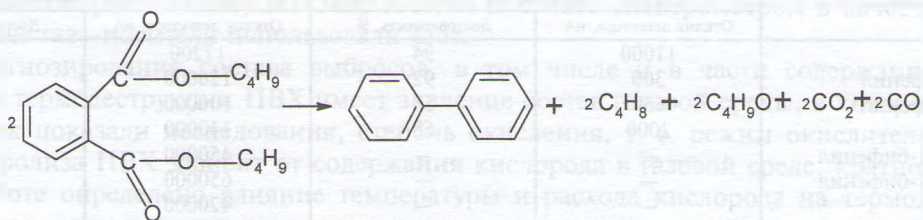
Таблица 2. Состав продуктов деструкции дибутилфталата, мас.%

Идентифицируемые вещества	Температура, °С					
	350	450	550	650	750	850
Бутен	1,02	3,54	6,11	7,35	8,32	11,24
Бутанол	1,37	4,97	8,91	9,24	11,11	14,02
Дибензофуран	—	—	Следы	0,15	0,32	0,57
Масляная кислота	—	Следы	Следы	0,13	0,25	0,64
Дибутиловый эфир	—	Следы	0,75	1,45	1,27	1,02
Оксид углерода	Следы	0,44	0,83	3,41	3,01	2,12
Дибутилфталат	89,82	77,96	56,51	44,15	40,13	34,51
Бутилбензоат	Следы	Следы	5,72	4,12	3,1	2,22
Фталевый ангидрид	2,55	3,62	6,31	8,85	9,72	9,19
Бензол	—	—	—	Следы	1,83	3,54
Бензальдегид	—	—	—	Следы	0,12	0,12
Бензойная кислота	1,37	5,54	11,29	16,14	13,2	12,58
Бифенил	—	—	Следы	1,22	2,62	3,76
Антрахинон	—	—	—	Следы	1,28	0,32
о-Терфенил	—	—	—	1,39	1,3	1,23
Трифенилметан	—	—	—	Следы	Следы	0,1
Не идентифицировано	3,87	3,93	3,57	2,4	2,42	2,73

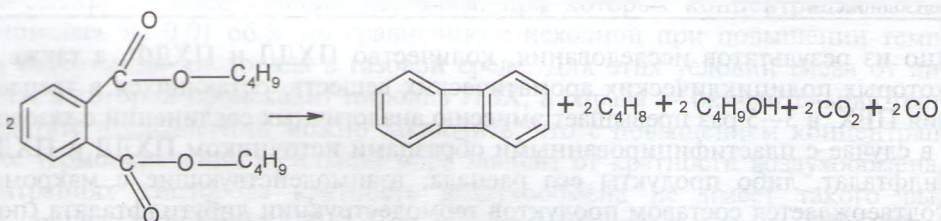
Для снижения выбросов ПХДД и ПХДФ путем управления процессом термодеструкции с целью необходимости располагать информацией о механизме их образования. В работе сделана попытка на основе термодинамических расчетов энергии Гиббса для возможных реакций, приводящих к образованию ПХДД и ПХДФ выбрать наиболее вероятные из них. Расчеты проводили для реакций образования бифенила, бифенилена, дибензофурана, дибензодиоксина из дибутилфталата, реакции окисления бифенила, бифенилена с получением дибензодиоксина и дибензофурана, окисления хлорированных бифенилов в дибензофуран, окисления дибензофурана в дибензодиоксин.

Поскольку экспериментальные данные о стандартной энтальпии образования для дибензодиоксина и дибензофурана отсутствуют, за исключением энтальпии 2,3-дихлордибензодиоксина, определенной авторами [8], то они были рассчитаны с применением программы для ЭВМ NuregsuB NuregChem версии 6.03. Значения стандартной молярной энтальпии образования, определенное расчетным путем и равное  $-108,5$  кДж/моль, совпадает с экспериментально определенной в работе [8] для 2,3-дихлордибензодиоксина, которая оказалась равной  $-111,9 \pm 6,9$  кДж/моль. Значение стандартной энтальпии и энтропии для ряда веществ приняты по [9] и определены методом расчета по принципу замещения с использованием энкрементов по методике [10].

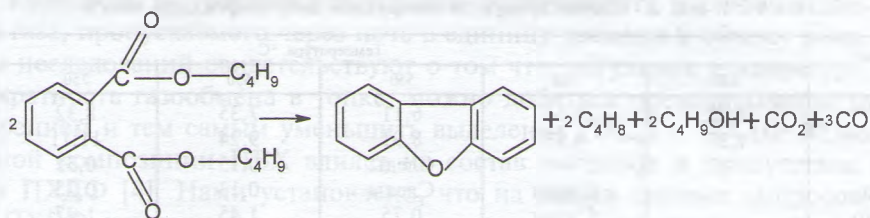
При термодеструкции дибутилфталата образуются полициклические ароматические соединения, которые могут участвовать в образовании полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов. Это бифенил, бифенилен, дибензодиоксин, дибензофуран.



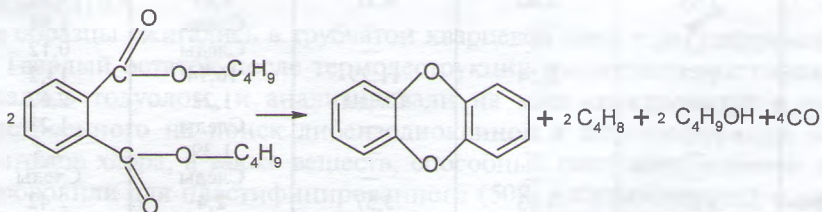
Энергия Гиббса для данной реакции при температуре  $20$  °С положительна и становится отрицательной лишь после  $290$  °С. Для реакции образования бифенилена в процессе термодеструкции дибутилфталата энергия Гиббса становится отрицательной только после  $110$  °С.



В процессе термодеструкции дибутилфталата возможно образование дибензофурана.

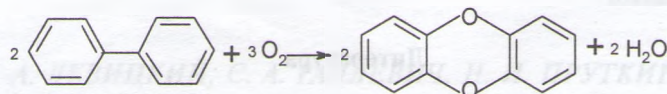


Согласно термодинамическим расчетам, данная реакция возможна, поскольку  $\Delta G_{298}^0 = -97,33$  кДж/моль. Образование дибензодиоксина в результате термораспада дибутилфталата,

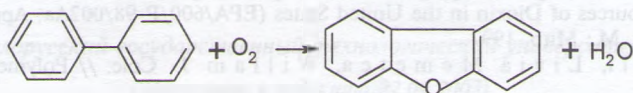


вероятно, может проходить лишь при повышенных температурах, поскольку значение энергии Гиббса для данного процесса в стандартных условиях равно 147,78 кДж/моль и становится отрицательной только после 130 °С.

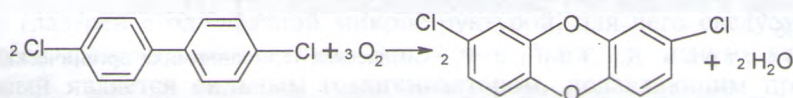
Как показали расчеты, образование дибензодиоксинов и дибензофуранов теоретически возможно в результате окисления бифенила, бифенилена и других продуктов термодеструкции дибутилфталата.



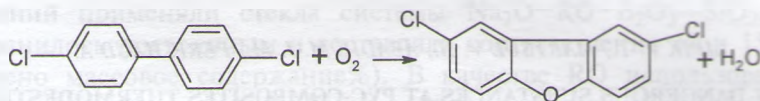
$$\Delta G_{298}^0 = -798,47 \text{ кДж/моль}$$



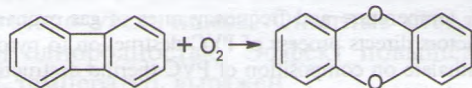
$$\Delta G_{298}^0 = -386,54 \text{ кДж/моль}$$



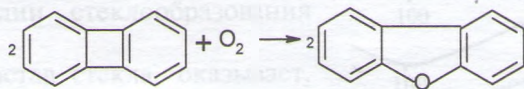
$$\Delta G_{298}^0 = -799,36 \text{ кДж/моль}$$



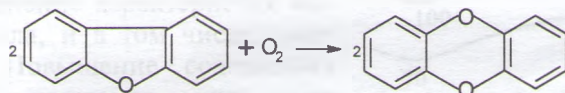
$$\Delta G_{298}^0 = -387,04 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{298}^0 = -462,5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{298}^0 = -935,77 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{298}^0 = -114,38 \text{ кДж/моль}$$

Известно, что при термодеструкции фталата образуется фталевый ангидрид [11]. Основываясь на данных термодинамических расчетов и результатах экспериментальных исследований, можно сделать вывод, что при термодеструкции фталатов при температурах порядка 400–600 °С, кроме фталевого ангидрида, возможно образование дибензофурана, который был обнаружен в продуктах распада методом газовой хроматографии. При более высоких температурах деструкция фталата может протекать с образованием других полициклических ароматических углеводородов: бифенила, бифенилена, дибензодиоксина. Дибензодиоксин и дибензофуран могут образовываться также из бифенила и бифенилена. При наличии хлорсодержащих веществ происходит их окисление и хлорирование с получением ПХДД и ПХДФ. В продуктах термодеструкции пластифицированного ПВХ количество ПХДФ будет больше, чем ПХДД, тогда как в выбросах непластифицированного полимера будет наблюдаться обратная зависимость.

Исходя из вышеприведенного, очевидно, что содержание кислорода и кратность воздухообмена влияет на состав и токсичность выбросов термодеструкции ПВХ. Термодеструкция

пластифицированного фталатами ПВХ может привести к появлению в продуктах горения ПХДД и ПХДФ, а также опасных полициклических ароматических соединений в больших количествах, чем при горении чистого ПВХ. Данный факт нужно учитывать при сжигании отходов в установках, не оснащенных устройствами улавливания ПХДД и ПХДФ. С целью предохранения окружающей среды от загрязнения ПХДД и ПХДФ из отходов перед сжиганием необходимо удалять пластифицированный фталатами ПВХ и перерабатывать его другими известными методами.

### Литература

1. Ю ф и т С. Близок ли конец света ПВХ // Энергия: экономика, технология, экология. 1997. № 5. С. 20—21.
2. Chemistry of dioxin formation: <http://www.ping.be/chlorophiles/Eng/ClorinrDiChem.html>.
3. А с е е в а В. К., З а и к о в Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Химия, 1994.
4. Report, Inventory of Sources of Dioxin in the United States (EPA/600/P-98/002Aa, April. 1998.
5. Экологическая химия. М.: Мир, 1997.
6. I a n С., M e N e i l l, L i v i a M e m e t e a, W i l l a m J. C o l e. // Polymer Degradation and Stability. 1995. N 49. P. 181—191.
7. Сыркина И. Г., Трегер Ю. А. // Экология и промышленность России. Март 2000 г. С. 15—16.
8. Рапина Т. С., Колесов В. Р., Лукьянова В. К., Головков В. Ф., Чернов С. А. The standard molar enthalpy of formation of 2,3-dichlorodibenzo-p-dioxin. // J. of Chemical Thermodynamics. 1998 Apr. Vol. 4, N 30. P. 431—436
9. Стол Д., Вестрам Д., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
10. Справ. химика / Под ред. С. А. Зонис, Г. А. Симонова. Изд. 2-ое перераб. Т. 1. Л.: Госхимиздат, 1963.
11. Барштайн Р. С., Кириллович Е. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982.

*L I P I K V. T., M A R T S U L V. N., A B A D I E M. J. M., P E R I C H A U D A.*

### EMISION OF DANGEROUS SUBSTANCES AT PVC COMPOSITES THERMOCOMBUSTION

#### Summary

Influence of gas phase composition, temperature and frequency rates of gas exchange during PVC thermo destruction has been determined. Change of given factors directs process of PVC destruction to pyrolysis or combustion and defines the composition of emission. Influence of phthalate on composition of PVC thermo destruction products has been established. It is in increasing of output of aromatic hydrocarbons and some polycyclic aromatic hydrocarbons including polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofurans (PCDD and PCDF). PCDD and PCDF will dominate in emissions at burning of plasticized PVC according to thermodynamic calculation of possible reactions.