

УДК 541.64:547.84

## ОБРАЗОВАНИЕ ДИОКСИНОВ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2003 г. В. Т. Липик\*, В. Н. Марцуль\*, М. Ж. М. Абади\*\*

\*Белорусский государственный технологический университет  
220050 Минск, ул. Свердлова, 13-а

\*\*Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon  
34095, Montpellier, Cedex 05, France

Поступила в редакцию 27.11.2002 г.  
Принята в печать 06.07.2003 г.

Представлены результаты исследований по влиянию состава композиции ПВХ на состав газовых продуктов горения. Определены условия термодеструкции чистого ПВХ, при которых происходит разграничение термоокисления и пиролиза. Исследован состав продуктов термодеструкции пластификатора дибутилфталата. Произведены термодинамические расчеты реакций образования дibenзодиоксинов и дibenзофуранов из фталатов.

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы горения отходов являются основными источниками поступления полихлорированных дibenзодиоксинов (ПХДД) и дibenзофуранов (ПХДФ) в окружающую среду [1]. Наибольшую опасность при сжигании представляют хлорсодержащие вещества и материалы, в частности композиции на основе ПВХ. Полагают, что около 60% от общего количества ПХДД и ПХДФ, попадающих в окружающую среду, связано с горением отходов, а около 80% ПХДД и ПХДФ от общего количества, выделяющегося при горении, образуется по причине термической деструкции отходов ПВХ [2].

Процессы образования ПХДД и ПХДФ при горении и пиролизе ПВХ зависят от целого ряда факторов: температуры, состава газовой среды, условий тепло- и массообмена, наличия некоторых веществ, катализирующих их образование. Концентрация кислорода в газовой фазе определяет качественный и количественный состав продуктов сжигания ПВХ и направляет термодеструкцию в сторону протекания окислительных процессов (горение) или пиролиза, влияя тем самым на образование ПХДД и ПХДФ. Так, например, количество ПХДД и ПХДФ в золе, выдерживаемой в течение 1 ч при 300°C в среде с содержанием кислорода 10%, увеличивается в 8 раз, а в среде азота уменьшается [3]. ПВХ относится к не-

горючим материалам, и при термодеструкции в среде воздуха не поддерживает горения. Температуры воспламенения и самовоспламенения чистого ПВХ равны соответственно 391 и 454°C [4]. Поэтому совокупность деструктивных окислительных процессов, протекающих при термическом воздействии на ПВХ, будем называть термодеструкцией.

Процесс термодеструкции ПВХ включает дегидрохлорирование, разложение и окисление углеводородной части, графитизацию [5]. В реальных условиях при снижении отходов в печах, несанкционированном горении в местах складирования термодеструкция характеризуется сложным распределением температур, составом газовой среды по объему отходов, что затрудняет прогнозирование состава газовых выбросов и содержание ПХДД и ПХДФ в отходящих газах. Имеющаяся информация о влиянии ПВХ на процесс эмиссии ПХДД и ПХДФ противоречива. В работе [6] показано, что при термодеструкции ПВХ образуется большое количество ПХДД и ПХДФ. В противоположность этому приводятся данные, что наличие ПВХ существенно не влияет на выход ПХДД и ПХДФ при сжигании твердых бытовых отходов [7].

Известно, что наибольшее количество ПХДД и ПХДФ выделяется при сжигании медицинских отходов и при горении медного кабеля с изоляцией из ПВХ [8]. В случае с медицинскими отхода-

E-mail: lipikv@yahoo.com (Липик Виталий Тадеушевич).



**Рис. 1.** Зависимость температуры начала термоокисления ПВХ при различном содержании кислорода в газовой фазе. Кратность газообмена 2 (1), 1.5 (2) и 1 (3).

ми, вероятно, в смеси присутствуют вещества, непосредственно принимающие участие в образовании ПХДД и ПХДФ. В медицине широко используют "мягкий" ПВХ, содержащий до 40–50% пластификатора. Одними из самых распространенных пластификаторов, применяемых при производстве ПВХ, являются эфиры фталевой кислоты – фталаты [9]. Авторы [10] исследовали эмиссию ПХДД и ПХДФ при горении различных полимерных материалов и установили, что горение ПЭТФ дает больше ПХДД и ПХДФ, чем горение ПЭ или ПС. Очевидно, ароматическая составляющая фталатов способствует синтезу ПХДД и ПХДФ при термодеструкции. Поэтому мы исследовали влияние фталатов в полимерной композиции ПВХ на выход ПХДД и ПХДФ при термодеструкции. Предполагали, что фталаты, добавляемые к ПВХ в значительных количествах, влияют на образование ПХДД и ПХДФ при термическом воздействии на композит.

Цель настоящей работы – изучение влияния газовой среды и состава полимерной композиции, в частности фталатов, на состав продуктов термодеструкции ПВХ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве предмета исследований использовали чистый ПВХ с размером частиц 140–170 мкм, приготовленный суспензионным методом, и модельные полимерные композиции, содержащие 50 мас. % дибутилфталата, приготовленные методом вальцевания. Изучали влияние содержания кислорода в газовой среде и температуры на термодеструкцию чистого ПВХ, что позволило раз-

граничить условия, при которых преобладает термоокислительная деструкция (горение) или пиролиз полимера. Термодеструкцию ПВХ проводили в трубчатой печи с регулируемой температурой и подачей газа. О преобладании окислительных процессов судили по появлению диоксида углерода в газообразных продуктах, который определяли методом ИК-спектроскопии.

Продукты горения композиций на основе ПВХ поглощали толуолом и анализировали на масс-спектрометре с использованием SIM-режима для обнаружения дibenзодиоксинов и дibenзофуранов, содержащих до восьми атомов хлора, а также веществ, способных послужить основой для их образования. Твердый остаток после термодеструкции подвергали экстракции толуолом в аппарате Сокслета в течение 4 ч. Пробы для анализа на ПХДД и ПХДФ очищали на колонках с активированным силикагелем и оксидом алюминия, а затем упаривали на ротационном испарителе.

Для исследования состава продуктов термодеструкции использовали газовый хроматограф "Цвет-800" с насыпной колонкой (4 м, SE-30), оснащенный пиролитической ячейкой с регулируемой температурой нагревания до 1000°C, встроенной в газовый тракт, а также хроматограф с капиллярной колонкой (25 м, SE-30) HP 5890A series 2 с масс-спектрометром в качестве детектора. Идентификацию соединений осуществляли с использованием масс-детектора с разделением продуктов термодеструкции на капиллярной колонке, а количественный расчет проводили с использованием метода внутреннего стандарта при трехкратном повторении каждого анализа с подключением капиллярной колонки на пламенно-ионизационный детектор.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На процесс термодеструкции ПВХ влияет состав газовой среды. Как показали исследования, режим окислительного горения или пиролиза ПВХ зависит от содержания кислорода в газовой среде и кратности газообмена (рис. 1). Последнюю рассчитывали как отношение объема газа, пропускаемого через печь в единицу времени к объему печи.

На рис. 1 линии отражают условия, при которых концентрация CO<sub>2</sub> в газовой фазе увеличива-

лась (т.е. начинали происходить окислительные процессы) на 0.1 об. % и более по сравнению с исходной. Для каждой кратности газообмена слева от линий находится область пиролиза, справа — термоокислительной деструкции.

Установлено, что с повышением концентрации кислорода больший вклад в термодеструкцию ПВХ вносят окислительные превращения, увеличивающиеся с ростом кратности газообмена. При термодеструкции в среде воздуха (23 об. % кислорода) кратность газообмена влияет на окислительные процессы, протекающие в ПВХ, изменяя температуру начала их возникновения в диапазоне 25–30°C.

Исследовали состав газовой фазы и твердого остатка термодеструкции чистого и пластифицированного ПВХ. В продуктах термодеструкции чистого и пластифицированного ПВХ обнаружены дibenзодиоксины, дibenзофураны, а также вещества, способные быть источником их образования. Содержание бифенила и его гомологов в отходящих газах при термодеструкции пластифицированного дубилфталатом ПВХ больше в 1.4 раза, чем при термодеструкции чистого ПВХ (табл. 1).

В газовой фазе при термодеструкции пластифицированного ПВХ обнаружены дibenзофуран и 2,7-дихлордibenзодиоксин, которые не были идентифицированы в продуктах термодеструкции чистого ПВХ. Количество 1-хлордibenзодиоксина в газовой фазе при горении пластифицированного ПВХ в 3.2 раза превысило его содержание в термодеструкции чистого ПВХ.

Хлорированные дibenзодиоксины и дibenзофураны, а также некоторые вещества, способные послужить основой для их синтеза, обнаружены в твердом остатке термодеструкции чистого и пластифицированного ПВХ (табл. 2).

Таким образом, в газовых продуктах и в твердом остатке термодеструкции пластифицированного ПВХ содержание ПХДД и ПХДФ, а также некоторых поликлинических углеводородов, способных участвовать в реакциях с их образованием, больше, чем в продуктах термодеструкции чистого ПВХ. Значит, в случае с пластифицированными образцами ПВХ источником образования ПХДД и ПХДФ, кроме полимерной матрицы,

**Таблица 1.** Содержание ряда опасных соединений в газовой фазе при термодеструкции чистого и пластифицированного ПВХ в среде воздуха при 700°C

Соединение	Содержание соединения (% от массы ПВХ) при термодеструкции*	
	чистый ПВХ	ПВХ + 50 мас. % дубилфталата
1,1-Бифенил	1.023 (80)	0.435 (78)
2-Хлорфенол	0.117 (73)	—
3-Метил-1,1-бифенил	Следы	—
Дibenзофуран	Следы	0.410 (78)
1-Хлордibenзофуран	—	0.003 (64)
2-Хлордibenзодиоксин	0.004 (65)	—
1-Хлордibenзодиоксин	0.002 (45)	0.009 (58)
2,7-Дихлордibenзодиоксин	—	0.001 (58)

\* Здесь и в табл. 2 в скобках — достоверность анализа (%), ее определяли соответственно библиотечными масс-спектрометрами и спектров исследуемого соединения.

**Таблица 2.** Содержание ряда опасных соединений в твердом остатке термодеструкции чистого и пластифицированного ПВХ в среде воздуха при 700°C

Соединение	Содержание соединения (% от массы ПВХ) при термодеструкции	
	ПВХ чистый	ПВХ + 50 мас. % дубилфталата
1,1-Бифенил	0.110 (94)	0.169 (95)
3-Метил-1,1-бифенил	0.003 (92)	1.165 (65)
4-Метил-1,1-бифенил	0.006 (58)	0.971 (95)
2,2-Диметил-1,1-бифенил	—	4.376 (42)
3,3-Диметил-1,1-бифенил	—	6.312 (27)
Дibenзофуран	0.027 (68)	1.910 (72)
Бифенилен	—	0.053 (65)
Трифенилен	0.001 (98)	0.038 (98)
2-Хлордibenзодиоксин	0.002 (34)	0.006 (85)
1-Хлордibenзодиоксин	0.001 (26)	0.017 (21)
1,6-Дихлордibenзодиоксин	Следы	0.003 (30)
2,3-Дихлордibenзодиоксин	—	0.075 (64)
2,7-Дихлордibenзодиоксин	—	0.008 (75)

служит либо дубилфталат, либо продукты его распада, взаимодействующие с продуктами термодеструкции ПВХ. Это подтверждается составом продуктов термодеструкции дубилфталата (табл. 3).

**Таблица 3.** Состав продуктов термодеструкции дибутилфталата при 700°C в среде воздуха

Соединение	Содержание соединений (мас. %) при температуре термодеструкции, °C					
	350	450	550	650	750	850
Бутен	1.0	3.5	6.1	7.3	8.3	11.2
Бутанол	1.4	5.0	8.9	9.2	11.1	14.0
Дибензофуран	—	—	Следы	0.1	0.3	0.6
Масляная кислота	—	Следы	Следы	0.1	0.2	0.6
Дибутиловый эфир		Следы	0.7	1.4	1.3	1.0
Оксид углерода	Следы	0.4	0.8	3.4	3.0	2.1
Дибутилфталат	89.8	78.0	56.5	44.1	40.1	34.5
Бутилбензоат	Следы	Следы	5.7	4.1	3.1	2.2
Фталевый ангидрид	2.5	3.6	6.3	8.8	9.7	9.2
Бензол	—	—	—	Следы	1.8	3.5
Бензальдегид	—	—	—	Следы	0.1	0.1
Бензойная кислота	1.4	5.5	11.3	16.1	13.2	12.6
Бифенил	—	—	Следы	1.2	2.6	3.8
Антрахинон	—	—	—	Следы	1.3	0.3
<i>o</i> -Терфенил	—	—	—	1.4	1.3	1.2
Трифенилметан	—	—	—	Следы	Следы	0.1
Не идентифицировано	3.9	4.0	3.7	2.8	2.6	3.0

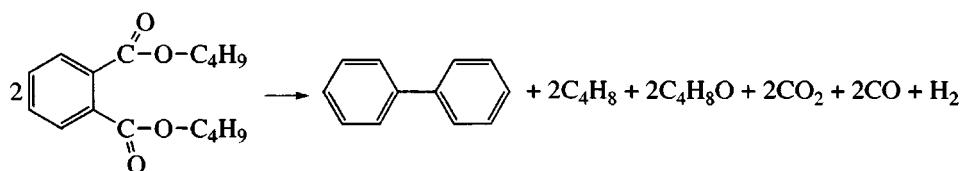
Очевидно, что при термодеструкции дибутилфталата образуется значительное количество ароматических и полициклических ароматических соединений, способных послужить источником образования ПХДД и ПХДФ.

Для уменьшения выбросов ПХДД и ПХДФ путем управления процессом термодеструкции необходимо 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 с учетом влияния температуры. Расчеты проводили для реакций образования бифенила, бифенилена, дибензофурана, дибензодиоксина из дибутилфталата, для реакций окисления бифенила, бифенилена с получением дибензодиоксина и дибензофурана, и окисления дибензофурана в дибензодиоксин. Энталпия образования для дибензодиоксина и дибензофурана были рассчитаны с применением программы для

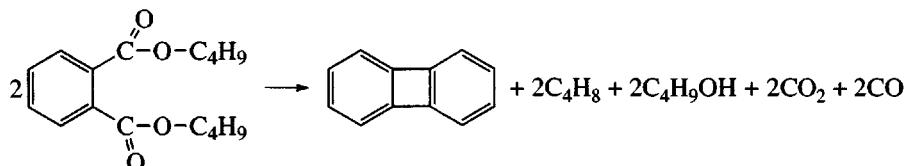
ЭВМ Hypercube HyperChem версии 6.03. Значения стандартной мольной энталпии образования для 2,3-дихлордибензодиоксина, определенное расчетным путем и равное  $-108.5 \text{ кДж/моль}$ , совпадает с экспериментально установленной исследователями в работе [11] и равной  $-111.9 \pm 6.9 \text{ кДж/моль}$ . Значения стандартной энталпии и энтропии для ряда веществ приняты по работе [12] или определены методом замещения с использованием энкрементов по методике [13].

При термодеструкции дибутилфталата могут синтезироваться полициклические ароматические соединения, которые впоследствии трансформируются в ПХДД и ПХДФ – это бифенил, бифенилен, дибензодиоксин, дибензофуран.

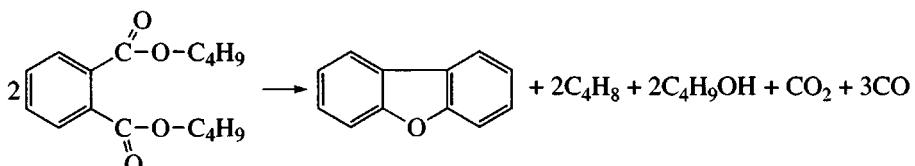
Энергия Гиббса для реакции образования бифенила из дибутилфталата для температуры  $25^\circ\text{C}$  положительна и становится отрицательной лишь после  $290^\circ\text{C}$ .



Для синтеза бифенилена в процессе термодеструкции дибутилфталата энергия Гиббса становится отрицательной после 110°C.



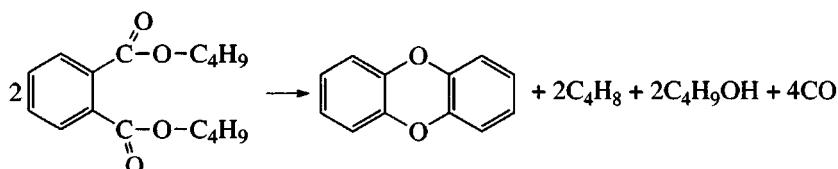
В процессе термодеструкции дибутилфталата возможно получение дibenзофурана.



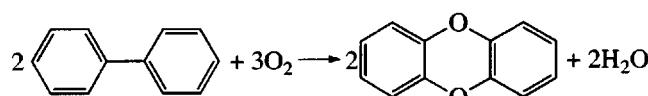
Согласно термодинамическим расчетам, для данной реакции

$$\Delta G_{298}^0 = -97.33 \text{ кДж/моль.}$$

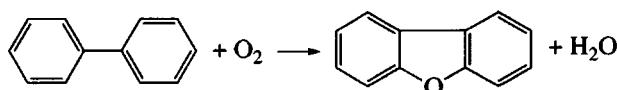
Получение дibenзодиоксина в результате термораспада дибутилфталата, вероятно, возможно лишь при нагревании, поскольку значение энергии Гиббса для данной реакции в стандартных условиях равно 147.78 кДж/моль и становится отрицательным только после 130°C.



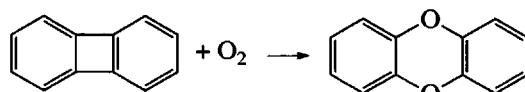
Как показали расчеты, появление дibenзодиоксинов и дibenзофуранов в газовой фазе теоретически возможно в результате окисления бифенила, бифенилена и других продуктов термодеструкции дибутилфталата:



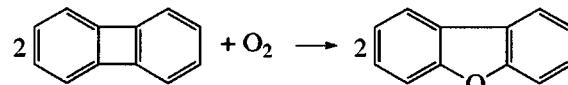
$$\Delta G_{298}^0 = -798.47 \text{ кДж/моль}$$



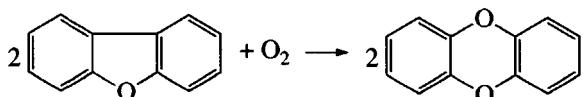
$$\Delta G_{298}^0 = -386.54 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{298}^0 = -462.5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{298}^0 = -935.77 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{298}^0 = -114.38 \text{ кДж/моль}$$

Состав и опасность продуктов термодеструкции ПВХ зависит от условий проведения процесса. Результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что содержание кислорода и кратность газообмена влияют на состав и токсичность продуктов термодеструкции ПВХ. Регулируя температуру, расход газового потока в камере сжигания, можно добиться превалирования процессов пиролиза над горением при термодеструкции ПВХ и уменьшить таким образом содержание опасных веществ в газовой фазе.

Вещества, входящие в качестве модифицирующих добавок в композицию ПВХ, существенно влияют на состав продуктов термодеструкции. Особенно сильно изменяется состав газовой фазы при термодеструкции пластифицированного фталатами ПВХ. Термодеструкция фталата приводит к увеличению содержания в газовой фазе бифенилов, бифенилена, терфенилов, трифенилена, трифенилметана, окисление и хлорирование которых в дальнейшем может привести к эмиссии ПХДД и ПХДФ. Согласно термодинамическим расчетам, при термодеструкции дибутилфталата выход дибензофурана более предпочтителен, чем образование дibenзодиоксина. Поэтому при сжигании отходов пластифицированного ПВХ в газовой фазе преобладают полихлорированные дибензофураны, а при сжигании твердого ПВХ – полихлорированные дibenзодиоксины. Исходя из приведенного выше, очевидно, что сжигание пластифицированного фталатами ПВХ может привести к образованию ПХДД и ПХДФ, а также опасных полициклических ароматических соединений в больших количествах, чем сжигание чистого ПВХ. Этот факт необходимо учитывать при сжигании отходов в установках по термической утилизации.

С целью предохранения окружающей среды от загрязнения ПХДД и ПХДФ из отходов перед сжиганием целесообразно удалять пластифицированный фталатами ПВХ и перерабатывать его другими известными методами, а также заменять фталаты на альтернативные материалы при производстве изделий из ПВХ.

Авторы выражают благодарность В.П. Глыбину (Белорусский государственный технологический университет) за оказанную помощь в термодинамических расчетах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. Geneva. Prepared by UNEP Chemicals. January, 2001.
2. Петросян В.С. // Экология и пром-сть России. 1999. № 11. С. 33.
3. Huang H., Buekens A. // The Science of the Total Environment. 1996. № 193. P. 121.
4. Асеева В.К., Заиков Д.Т. Горение полимерных материалов. М.: Химия, 1994.
5. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979.
6. Ian C., Mc Neill, Livia Memetea, Willam J. Cole // Polym. Degrad. Stab. 1995. № 49. P. 181.
7. Сыркина И.Г., Трегер Ю.А. // Экология и пром-сть России. 2000. № 3. С. 15.
8. Inventory of Sources of Dioxin in the United States. Report EPA/600/P-98/002Aa. April, 1998.
9. Экологическая химия. М.: Мир, 1997.
10. Katami T., Yasuhara A., Okuda T., Shibamoto T. // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. № 3. P. 1320.
11. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.K., Golovkov V.F., Chernov C.A. // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 4. № 30. P. 431.
12. Стол Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
13. Справочник химика / Под ред. Зонис С.А., Симонова Г.А. Л.: Госхимиздат. 1963. Т. 1.

## Formation of Dioxins in Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)-Based Polymer Composites

V. T. Lipik\*, V. N. Martsul<sup>\*</sup>, and M. J. M. Abadi\*\*

\*Belarussian State Technological University,  
ul. Sverdlova 13-a, Minsk, 220050 Belarus

\*\*Université Montpellier 2, Place Eugéne Bataillon  
34095, Montpellier, Cedex 05, France

**Abstract**—It was shown that the composition of PVC-based composites influences the composition of combustion gas products. For the pure PVC, the conditions of thermal degradation that allow thermal oxidation and pyrolysis to be distinguished were determined. The composition of products arising from the thermal degradation of a plasticizer, dibutyl phthalate, was examined. Thermodynamic functions for the formation of dibenzodioxins and dibenzofurans from phthalates were calculated.