

Лулева О.В. (ДонНТУ), Горда В.И. (УкрНТЭК), Матлак Е.С. (ДонНТУ)

ОСНОВЫ ПРАКТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

В статье изложены основы практической теории предотвращения образования токсичных продуктов при термической утилизации твердых бытовых отходов. Обоснованы принципы работы пиролизной установки, механизм ликвидации диоксинов, предложена принципиальная схема работы реактора.

В настоящее время известен ряд способов огневого (прямого) обезвреживания твердых бытовых отходов (ТБО) [1, 2, 3]. Они разработаны с учетом экологических, технико-экономических, стоимостных и социальных критериев. Без сомнения, первым из них по значимости является критерий обеспечения экологической чистоты всего процесса термической переработки ТБО.

Анализ перечисленных публикаций позволяет сделать однозначный вывод, а именно: главной проблемой способа является загрязнение окружающей природной среды (ОПС) выбросами диоксиноподобных соединений, а также полиароматических углеводородов (ПАУ) и оксидов тяжелых металлов (ТМ).

Именно возможность решения проблемы диоксиноподобных соединений определяет уровень конкурентоспособности той или иной технологии обезвреживания ТБО на мировом рынке.

Эта проблема определяется следующими отличительными признаками, которые можно одновременно назвать требованиями для ее решения:

1. Все хлор-, броморганические соединения независимо от исходных свойств и назначения в диапазоне температур 500–1200°C распадаются с попутным образованием диоксинов

2. Гарантированное разрушение образовавшейся диоксиновой решетки происходит при нагреве продуктов обработки при температуре свыше 1250°C и выдержке материала в этих условиях не менее 2с (правило 2-х секунд)

3. Разрушенная диоксиновая решетка способна к повторному синтезу при температуре 200–450°C в случае невыполнения условия п.2.

Отсюда следует, что экологическая эффективность технологического агрегата (печи, реактора) определяется его способностью реализовать п.1 и п.2 приведенных выше положений. Простота этих требований кажущаяся, и ни в одном из действующих сегодня промышленных агрегатов перечисленные условия в полной мере не выполняются. Особенно непростым в практическом осуществлении оказывается правило 2-х секунд .

В качестве альтернативы прямому (огневому) сжиганию во многих странах разрабатываются технологии пиролиза ТБО термического разложения (деструкции) их органической части без доступа кислорода и расплавления неорганических компонентов [4, 5].

Применение технологии пиролиза имеет определенные преимущества по сравнению с мусоросжиганием:

- существенное снижение загрязнения воздушной и водных сред

- практически полная утилизация потенциальных энергетических и материальных ресурсов ТБО
- произведенный пиролизный газ, кроме теплового потенциала, имеет высокую химическую ценность.

Сегодня в мире существует большое разнообразие вариантов технологического оформления процесса пиролиза: низко-, средне- и высокотемпературного. Однако все они имеют недостатки. В частности, четко проявились две проблемы. При низкотемпературном пиролизе пиролизные масла имеют сложный химический состав, содержат большое количество воды, являются термически нестабильными и по этим причинам непригодны для использования в качестве химического сырья. При высокотемпературном пиролизе сложным оказывается поддержание стабильно высокой температуры (1500–1600°C) в нижней части реактора из-за недодачи кислорода и колебаний в морфологическом составе ТБО. Вследствие этого возникают затруднения с расплавлением минеральных компонентов ТБО и выпуском шлака.

Наконец, самым серьезным недостатком является нерешенность проблемы диоксиноподобных соединений, токсичных углеводородов и оксидов тяжелых металлов внутри реактора. Единичные, внедренные в развитых странах проекты пиролиза ТБО, не обеспечивают соблюдение перечисленных выше требований решения проблемы предотвращения повторного синтеза диоксиновой решетки (на основе правила 2-х секунд).

Решение проблемы перенесено из реактора во внешние аппараты газоочистки. Однако последние лишь частично снижают содержание диоксинов (например, с помощью угольных фильтров).

Наиболее экобезопасными сегодня считаются установки высокотемпературного пиролиза, однако при их использовании диоксины все-таки образуются, а их подавление также производится вне реактора, с помощью малоэффективных аппаратов газоочистки.

Причина образования диоксинов заключается в том, что применяемые в настоящее время реакторы пиролиза работают по принципу доменного процесса (идеального с точки зрения теплообмена). Процесс сопровождается как окислением (сжиганием), так и восстановлением элементов.

В применяемых сегодня пиролизных реакторах зона теплогенерации (фурменная зона) находится внизу и формируется путем сжигания остатков неразложившейся органики (углеродистого остатка), которые опускаются сверху вниз. При этом горение поддерживается вдуванием воздуха (кислорода), образуются горячие продукты (их температура 1500–1600°C) двух видов: газообразные (летучие) и жидкие (шлак).

Газообразные продукты, поднимаясь вверх навстречу движущейся массе отходов, отдают им свое тепло, что обеспечивается протеканием реакций пиролиза, и отводятся в верхней зоне реактора при температуре 150–200°C.

По данным С.С. Юфита даже если в таком реакторе будет соблюдено правило 2-х секунд, оно не означает полного уничтожения диоксинов, а лишь подразумевает, что концентрация диоксинов в отходящих газах будет приемлемой для их очистки до нормативных значений. Но даже наиболее надежные угольные фильтры решают эту проблему лишь частично. Кроме того, некоторая часть диоксинов уносится в атмосферу вместе с летучей золой, на которых они прекрасно сорбируются.

Наконец, еще большим недостатком таких технологий и аппаратуры (реакторов) является обеспечение возможности диоксинов к новому синтезу в

холодной зоне в диапазоне температур от 250–750°C (наиболее благоприятные условия в интервале 300–400°C).

Кроме того, под действием оксида углерода (CO) восстанавливаются из оксидов некоторые ТМ, в частности легкоплавкие (типа ртути (Hg), кадмия (Cd)). Вместо того чтобы попасть в шлак, они парят, становятся летучими, попадая в пиролизный газ.

Образующийся пиролизный газ – это смесь газовых фаз всех продуктов полученных последовательно на разных уровнях по высоте реактора. Он содержит вредные тяжелые углеводороды (например, C₂₀H₁₂ бензапирен), полуразрушенные галогенорганические соединения (диоксины), пары восстановленных тяжелых легкоплавких металлов (Hg, Cd). Таким образом, проблема диоксинов и других токсичных загрязнителей не решена.

Она является нерешенной, даже если имеются выбросы диоксинов после газоочистных сооружений в пределах требуемых нормативов, ибо для диоксинов (из-за их особых свойств: устойчивости и способности к накоплению, наподобие реактивных веществ) критерии ПДК совершенно неприемлемы, т.е. нет столь малой дозы диоксинов, которая была бы безопасной.

Полностью обезвреженным при таком процессе может считаться только минеральный остаток – шлак, полученный при расплавлении минеральных составляющих ТБО, который содержит свыше 50 диоксида кремния (SiO₂) и после охлаждения представляет собой инертную, остеклованную массу.

В связи с изложенными недостатками классических вариантов пиролиза актуальным является разработка экологичного способа и технологии высокотемпературного разложения ТБО, базовые принципы которых обеспечивают гарантированное обезвреживание диоксинов, ПАУ, оксидов тяжелых металлов внутри реактора.

Необходима разработка специальной практической теории термообезвреживания ТБО. На актуальность такой разработки указывают также, например, в работах [6, 7].

Работа пиролизного реактора должна быть, образно говоря, всепогодной т.е. она должна быть направлена на переработку неразделенного потока ТБО. Опыт эксплуатации сортировочных линий показывает, что степень извлечения определенных (конкретных) составляющих ТБО весьма невелика. Это практически сохраняет прежнюю (до сортировки) многокомпонентность отходов. Из-за большого разнообразия компонентов не все выделяющиеся при пиролизе вредные вещества могут быть уловлены газоочистными устройствами, располагаемыми за пределами реактора. Создание универсальных устройств для очистки газов от всех возможных вредных веществ – сложная задача, а её решение дорого.

Следовательно, теория термообезвреживания ТБО, должна указывать путь максимального предотвращения появления в пиролизном газе опасных (токсичных) вредных веществ при обязательной очистке этих газов от менее вредных (нетоксичных) газообразных и пылевых компонентов с помощью обычных и дешевых газоочистных устройств.

Принципы работы такой пиролизной установки, по нашему мнению, должны быть следующие:

1. Использование повышенных температур в интервале, обоснованном экологически и технологически. Так при температуре выше 1427°C исключается образование одного из наиболее стойких органических токсинов бензапирена (C₂₀H₁₂), однако, указанная температура еще не обеспечивает устойчивого плавления тугоплавких минеральных компонентов ТБО. Для стабильного плавления шлаковых составляющих отходов целесообразно

поддерживать температуру в диапазоне 1600–1700°C. Очевидно, что такой уровень температуры обеспечит не только устойчивое плавление минеральных компонентов ТБО, но и гарантированное разложение всех органических токсинов, в том числе диоксиновой решетки (рис.1).

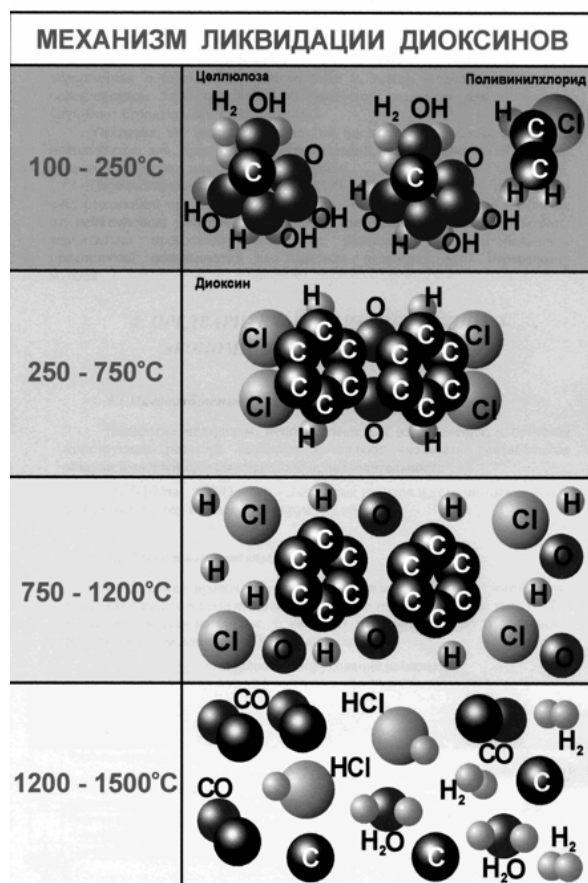


Рис. . Механизм ликвидации диоксинов

вдуваемого воздуха. Благодаря этому энергетический ресурс отходов реализуется с максимально высоким КПД, процесс энергетически сам себя обеспечивает (автотермический режим), а избыток химической энергии утилизируется сжиганием газа за пределами реактора. Расход электроэнергии, определяется лишь потреблением на стабилизацию заданного теплового режима.

3. Создание в реакторе восстановительной атмосферы (при упомянутых высоких температурах 1600–1700°C) избытком углерода, содержащегося во многих компонентах неразделенных ТБО.

Восстановительная атмосфера реактора с избытком углерода исключает возможность нового синтеза диоксинов, поскольку освобожденный из диоксиновой решетки кислород при указанных выше температурах в силу термодинамических закономерностей (минималистского принципа энергии) соединится прежде с углеродом, образуя CO, нежели с хлором, а хлор, в свою очередь, соединится с водородом, образуя хлористый водород (HCl). Кроме того, кислород при высоких температурах (более 1200°C) в присутствии углерода связывается серой, образуя диоксид серы (SO₂).

Поскольку CO, HCl, SO₂ и другие вещества представляют собой устойчивые соединения, то материальная база для повторного создания

2. Обеспечение стабильного теплового режима и поддержание упомянутых высоких температур в зоне теплогенерации независимо от морфологического и элементного составов ТБО. Только в условиях стабильности может достигаться как полнота деструкции всех сложных органических компонентов ТБО на молекулярные составляющие, так и надежность плавления всех минеральных составляющих, ритмичность их удаления из реактора.

Анализ вариантов нагрева показывает, что требуемая стабильность может быть гарантирована с помощью электронагрева, поскольку выделяющаяся Джоулева теплота не зависит ни от морфологического, ни от элементного состава ТБО.

Наличие стабилизирующего электроподогрева определяет очень существенное достоинство предлагаемого метода, которое заключается в возможности гибкого управления процессом высвобождения теплового потенциала отходов непосредственно в реакторе пиролиза путем дозирования

диоксиновой решетки при охлаждении газового потока вне реактора ликвидируется (рис. 1). Следует добавить, что надежное связывание хлора водородом в указанном интервале температур обеспечивается при 10 -м избытке водяных паров над стехиометрическим расходом, чем гарантируется полный вывод хлора из реактора в виде хлористого водорода и исключает его участие в других соединениях.

Одновременно восстановительная атмосфера с избытком углерода и поддержание температуры 1600–1700°C являются идеальными условиями для восстановления всех представляющих опасность тяжелых металлов из сложных токсичных соединений до чистых (элементных) металлов, которые не представляют экологической опасности. Восстановленные металлы вкрапляются в шлак и выводятся из реактора. После охлаждения шлака в остеклованном виде они не только не являются вредными примесями, но улучшают строительное качество шлака.

4. Фильтрация пиролизного газа перед выпуском из реактора через слой раскаленного углерода. Эта мера необходима для страховки на случай проскока из реактора диоксинов и соединений тяжелых металлов.

Следует отметить, что такая своеобразная страховочная операция для обезвреживания диоксинов является значительно эффективней, нежели фильтрация газа через слой активированного угля в сорбционных газоочистных аппаратах.

В процессах термической утилизации ТБО неизбежно образуется тонкодисперсная летучая зола (ЛЗ), которая является высокоактивным сорбентом диоксинов, ПАУ, соединений тяжелых металлов. Она извлекается из газового потока с помощью внешних аппаратов газоочистки (электрофильтрами). В процессе работы электрофильтров последние разогреваются, что может вызвать десорбцию вредностей с поверхности частиц золы. Такое явление имеет место при использовании традиционных аппаратов пиролиза. Однако, в данном случае такой опасности (выноса сорбированных молекул диоксинов, ПАУ, тяжелых металлов вместе с золой за пределы реактора и их десорбции) нет, поскольку теоретически нами прогнозируется отсутствие перечисленных вредностей в составе пиролизного газа, т.е. материальных сорбирующихся веществ.

На основании рассмотренных теоретических предпосылок

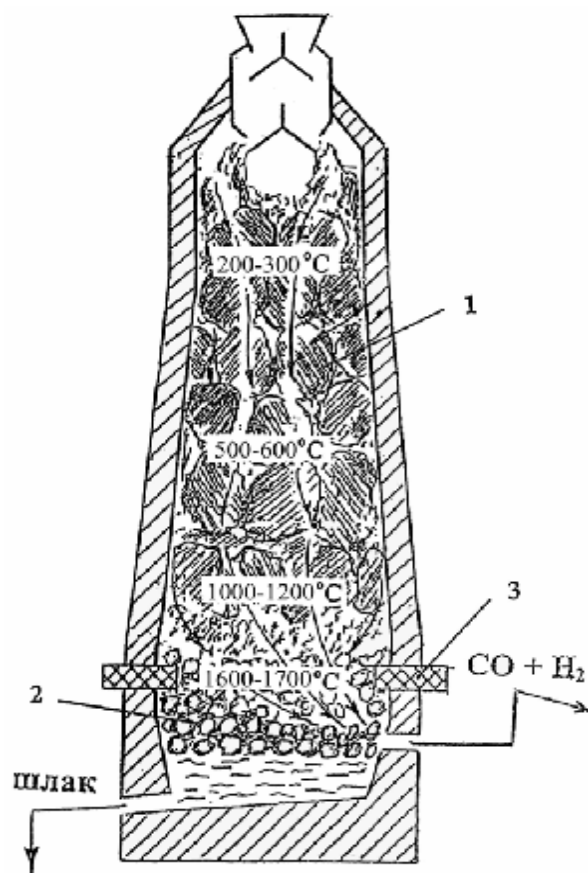


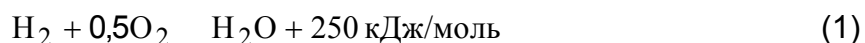
Рис. . Принципиальная схема работы реактора:

- 1 смесь ТБО
- 2 кусковый электропроводный слой
- 3 электроды

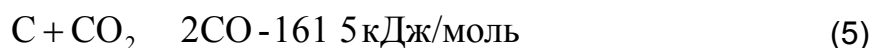
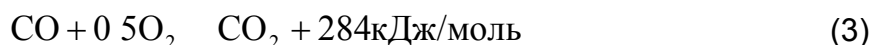
предложена следующая принципиальная схема работы реактора для обеспечения высокотемпературного пиролиза, рис. 2.

В верхней части реактора формируется зона сушки загружаемых отходов (температура 100°C). Термическая деструкция органической части ТБО происходит в зоне пиролиза без доступа воздуха и начинается при температуре 200°C за счет теплоты, поступающей из зоны теплогенерации. Во время деструкции происходит выделение органических летучих веществ (газ) и тяжелых углеводородов (жидкости). Они движутся в реакторе (в прямотоке с твердым материалом, т.е. сверху вниз), проходя последовательно в течение расчетного времени участки с монотонно повышающейся температурой, постепенно нагреваясь до 1500–1750°C, и подвергаются вторичному пиролизу на все более простые составляющие. Процесс полного разложения органики на молекулярные составляющие, в основном, заканчивается при температуре около 1200°C с получением водорода (H₂), кислорода (O₂), азота (N₂), хлора (Cl₂), серы (S) и твердого углеродистого остатка (C).

Полученные молекулы на данном тепловом уровне, в соответствии с законами термодинамики, начинают образовывать новые соединения. В частности, наиболее активный восстановитель – водород соединяется с высвобожденным кислородом отходов по реакции



Следует отметить, что в основном, соотношение содержащихся в отходах H₂ и O₂, как правило, близко к стехиометрическому по реакции (1). При температуре более 1200°C начинается активное взаимодействие (газификация) твердого углеродистого остатка с кислородом отходов и парами влаги с получением H₂ и CO



Видно, (реакция 4), что в реакторе происходит активная нейтрализация влаги в качестве активного агента газификации углерода. Благодаря этому повышается энергетическая ценность пиролизного газа. Наличие в системе комплекса эндо- и экзотермических реакций указывает на то, что при определенных условиях процесс может протекать автогенно, т.е. за счет высвобождения внутренней энергии ТБО.

Наконец, как показано выше, молекулярный хлор реагирует с водородом, образуя пары HCl, а сера с кислородом, образует SO₂.

Получение экологически чистого, практически без балластных примесей газа, а также безвредного шлака, утилизируемых в народном хозяйстве, отвечает критериям безотходного производства.

Приведенные теоретические представления положены в основу разработанного промышленного способа и устройства (реактора), защищенных патентами Украины № 35779 А и № 44079 А [8, 9].

Литература

1. **Систер В.Г., Мирный А.Н.** и др. Твердые бытовые отходы (сбор, транспорт и обезвреживание). Справочник. Академия коммун. хоз. им. К.Д. Памфилова. М., 2001. 319 с.
2. **Беньямовский Д.Н.** Термические методы обезвреживания твердых бытовых отходов. М.: Стройиздат, 1979. 192 с.
3. **Сметанин В.И.** Защита окружающей среды от отходов производства и потребления. М.: Колос, 2000. 232 с.
4. **Алексеев Г.М.** и др. Индустриальные методы санитарной очистки городов. Л.: Стройиздат, 1983. 96 с.
5. **Стародубцева О.В.** Об особенностях утилизации твердых бытовых отходов на основе высокотемпературного пиролиза // Экологические проблемы индустриальных мегаполисов: Материалы международной научно-практической конференции. г.Донецк, г.Авдеевка, 01–04 июня 2004 г., Донецк, ДонНТУ. С. 466–470.
6. **Пурим В.Р.** О практической теории сжигания бытового мусора // Промышленная энергетика, 1999. № 10. С. 51–53.
7. **Росляков П.В., Изюмов М.А.** и др. О выборе оптимальной технологии термической переработки твердых бытовых отходов // Энергетик, 1996. № 9. С. 6–11.
8. **Патент № А**, Украина, на изобретение. Горда В.И. Способ утилизации бытовых отходов, заявлен 16.06.99г., опубликован 16.04.2001г., бюл. №3, 2001.
9. **Патент № А**, Украина, на изобретение. Горда В.И. Установка для термической переработки твердых отходов., заявлен 18.04.2001., опубликован 15.01.2002г., бюл. №1, 2002.

© Лунева О В Горда В И Матлак Е С

УДК 666.924

Посторонко А.И., Попов В.В. (Украинская инженерно-педагогическая академия)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО МЕЛА

Исследована возможность переработки отходов гидроксида кальция в высококачественный химически осажденный мел. Установлено что утилизируя известь после аппарата гашения можно получать карбонат кальция сорта А

Важнейшими путями повышения производительности труда являются интенсификация технологических процессов и улучшение качества готовой продукции. Это в полной мере относится и к производству гидроксида кальция, широко используемого в народном хозяйстве [1].

Объем производства Ca(OH)₂ в мировом масштабе исчисляется миллионами тонн. Продукт используется в различных технологических