

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ

*С. А. Воишин, А. В. Артемов, А. В. Переславцев, В. М. Кулыгин,
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

Сжигание в печах, чаще всего «в печах кипящего слоя» при температурах 700–900 °С не решает экологических проблем, т. к. кроме образования зольного остатка, содержащего водорастворимые токсичные соединения, добавляется образование диоксинов и фуранов. Альтернативой технологии сжигания отходов является их высокотемпературная переработка, позволяющая как решить проблему зольного остатка, так и в десятки раз снизить вероятность образования диоксинов и фуранов.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ

Сжигание является достаточно эффективным способом уменьшения объема утилизируемых отходов и при этом позволяет использовать отходы как топливо для выработки энергии.

Основным недостатком технологий сжигания являются значительные выбросы полихлорированных дибензор-диоксинов, полихлорированных дибензофуранов [1], полициклических ароматических углеводородов [2], тяжелых металлов [3] и аэрозолей [4].

Усилия по снижению количества опасных выбросов при мусоросжигании направлены в основном на совершенствование систем газоочистки. Рукавные и электростатические фильтры эффективны в плане уменьшения концентраций твердой дисперсной фазы (частиц) в выбросах, но это относится к улавливанию относительно больших по размеру частиц. Мелкие частицы (с аэродинамическим диаметром меньше 2,5 мкм), представляющие наибольшую опасность для здоровья человека и животных, не задерживаются большинством систем газоочистки.

Традиционно считается, что наибольшую экологическую угрозу пред-

ставляют собой твердые остатки (зола) от сжигания твердых отходов, которые содержат токсичные металлы (кадмий, свинец, хром и др.) в форме относительно легко растворимых соединений [5]. При этом иногда упускают из виду, что аэрозоли, образующиеся в результате сжигания отходов и проникающие сквозь барьеры газоочистительных систем, несут в адсорбированном состоянии множество токсичных компонентов – галогенпроизводных диоксинов, фуранов и др., что представляет собой отдельную и серьезную экологическую угрозу.

В результате исследований, проведенных в последние годы, было показано, что выбросы аэрозолей субмикронных частиц в окружающую среду оказывают чрезвычайно вредное воздействие на здоровье человека [6, 7]. Субмикронные частицы аэрозолей отходящих газов мусоросжигательных заводов содержат значительные количества сорбированных тяжелых металлов – свинца, ртути, кадмия, хрома, железа, никеля, меди и др. [8, 9].

В работе [10] изучались аэрозоли, выделенные из отходящих газов мусоросжигательного завода (с выработкой 22 МВт электроэнергии), их состав в зависимости от типа сжига-

емых отходов и условий сжигания. Содержание мелких частиц в отходящих газах было постоянным и лежало в диапазоне $PM_{2.5} = 252 \pm 21$ мг/м³, но значительно увеличивалось при сжигании автомобильных покрышек, пропитанной древесины, пищевых продуктов, содержащих поваренную соль ($PM_{2.5}$ составляет 313, 320 и 431 соответственно). Размер частиц аэрозолей подчинялся бимодальному распределению, при этом частицы с диаметром менее 2,5 мкм составляли 10 масс. % от общего количества твердых выбросов. Число частиц на единицу объема отходящих газов также варьировалось в зависимости от сжигаемых отходов (от 43 до 87 млн/см³). В основном субмикронные частицы аэрозолей состояли из хлоридов и сульфатов металлов. Во всех образцах было установлено повышенное содержание цинка и свинца. В частицах размерами менее 200 нм содержание токсичных элементов – меди, кадмия, ртути, свинца, цинка – было особенно высоким, оценивалась также проникающая способность отлетающих частиц по отношению к газоочистительным системам. Для частиц диаметром 500 нм проникающая способность была около 2 %, а для частиц диаметром 30 нм – уже 25 %.

Не меньшие проблемы обусловлены токсичностью золы мусоросжигательных заводов. Хорошо известно, что мусоросжигательные заводы позволяют уменьшить объем отходов на 80–85 % [11]. Остаток после сжигания (зола сжигания) содержит около 3–7 % так называемой легколетучей вольной пыли, а также значительное количество сконцентрировавшихся в нем тяжелых металлов (кадмий, свинец, медь, хром и др.) в форме оксидов, карбонатов, хлоридов и других солей. Химическое состояние, в которое переходят металлы в процессе сжигания отходов, способствует их последующему относительно легкому и перманентному выделению в окружающую среду в местах конечного захоронения (почвы, грунтовые воды и т. д.) или вторичного использования таких материалов.

Отходы содержат в себе как органические, так и неорганические вещества (включая воду). Органическая составляющая – это преимущественно лигноцеллюлоза, потенциальный источник энергии. Приблизительно 85 % свободных от влаги ТКО можно сжечь и/или переработать во вторичное сырье (пластики, металлы, стекло, органические жидкости). Поскольку зола от сжигания отходов производства и потребления (ОПП) содержит в себе высокотоксичные тяжелые элементы и некоторые другие опасные химические соединения в сконцентрированном состоянии, обычное полигонное ее захоронение или вторичное использование неприемлемы.

Во многих странах (Тайвань, Япония, США, Китай, Бразилия и др.) разрабатываются экологически безопасные и экономически эффективные технологии, которые помогут решить проблемы обращения с токсичной золой (ее плавление, спекание) [12, 13].

Как отмечалось, остатки (вольная пыль, пепел из циклонов и скрубберов, зола реактора) от сжигания мусора содержат биотоксичные компоненты, поэтому практически во всем мире они классифицируются как опасные отходы. Тем не менее, благодаря высокому содержанию кремния, алюминия, кальция, железа, магния, натрия и других элементов в некоторых странах они нашли распростра-

Элементный анализ золы мусоросжигательных заводов [15]

Элемент/ион	Источник золы		
	пепел из циклона	пепел из скруббера	зола из реактора
Свинец, мг/кг	650	1229	1230
Кадмий, мг/кг	53	130	93
Хром, мг/кг	274	26	248
Медь, м	850	740	1130
Цинк, мг/кг	5540	7780	8210
Нитрит, мг/л	542,6	1563,7	1041,3
Нитрат, мг/л	1168,1	24,5	210,5
Хлорид, мг/л	222,7	21050	32000

нение в качестве добавок к строительным материалам (бетону, цементу, граввию) [14].

Однако в подавляющем большинстве стран отсутствует законодательная база, затрагивающая вопросы контроля качества и оборота золы после сжигания ТКО, а также аккредитованные методики оценки ее биологической опасности и угрозы для окружающей среды в целом [15].

В таблице приводятся результаты элементного анализа различных составляющих золы мусороперерабатывающих заводов.

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Существует целый ряд описанных в литературе технологий плазменной переработки, разработчиками которых являются:

- Plasma Arc Technology [16];
- Pyrogenesis [17], SOLENA;
- EnviroArc [18], SIEMENS;
- Westinghouse Plasma Corporation [19], Nippon Steel;
- Europlasma [20], Thermoselect;
- Институт электрофизики и энергоэнергетики РАН (Россия) [21];
- ЗАО «ПЛАЗИС» (Россия) и др. [22].

В настоящее время все эти технологии активно развиваются в США, Канаде, Японии, Франции, Великобритании и Вьетнаме.

Кроме лабораторных и малоразмерных макетных установок плазменной переработки отходов существуют установки малой промышленной мощности для плазменной переработки мало- и среднерадиоактивных твердых отходов в Московской области (Сергиев Посад, МосНПО «Радон»), центром притяжения плазмен-

ных технологий для уничтожения отходов в последнее десятилетие стали страны АТР – Япония, Китай, Индия, Вьетнам, где проблеме отходов уделяется большое внимание со стороны руководства стран. К примеру, в 2017 году во Вьетнаме, в г. Хошими-не стартовало проектирование завода плазменной переработки отходов производительностью 2000 т в день, более того в планах инвестора проекта строительство еще 12 таких заводов по стране. [23].

Демонстрационная установка плазменной переработки ТКО запущена в опытную эксплуатацию в конце 2006 г. в Израиле. Проект этой установки разработан в НИЦ «Курчатовский институт» совместно с МосНПО «Радон» и с привлечением ОАО «ВАМИ».

Плазменные технологии переработки отходов практически исключают образование аэрозолей субмикронных частиц, а вся неорганическая составляющая отходов практически целиком переходит в стекловидный базальтоподобный шлак, находясь в неактивном и неопасном в экологическом отношении связанном состоянии. Конечным продуктом этой технологии является экологически безопасный стекловидный базальтоподобный шлак, практически нерастворимый в воде, с объемом, в 20–50 раз меньшим объема исходных отходов.

В работе [24] приведены результаты рентгено-флуоресцентной спектроскопии и рентгено-флуоресцентного анализа этого базальтоподобного шлака. Оба метода показали близкие результаты. Достоверность результатов РФА была проверена встречным лазерным масс-спектральным анализом на при-

боре «ЭМАЛ-2». Полученные данные свидетельствуют о достаточной достоверности проведенных аналитических исследований с учетом неоднородности исходного материала – остеклованного продукта (базальтоподобного шлака). Там же приведены результаты сравнительного анализа аналогичных материалов: материала стекловатного навивного цилиндра, выпущенного фирмой ODE (Турция); расплава каменного материала; двух проб базальта – сырья для производства базальтовой ваты и базальтов из месторождений на Украине и в Сибири.

Анализ показал, что продукт плазменной переработки ОПП – базальтоподобный шлак – можно использовать в качестве:

- компонента шихты для производства минераловатного волокна и изделий из него: плит, рулонных материалов, рулонированных матов из минеральной ваты (не прошивных или прошивных), навивных теплоизоляционных цилиндров;
- гравия при строительстве.

Пирогаз, получаемый в результате плазменного пиролиза при температуре не менее 1200 °С и выше, направляется в теплообменник, где его температура за время либо не более 2 – 3 с, либо порядка 2 – 3 снижается до 300 °С (производится «закалка» пирогаза). «Закалка» позволяет избежать образования сколь-нибудь заметных количеств фуранов и диоксинов.

Состав пирогаза и, соответственно, возможности его дальнейшей утилизации определяются составом отходов, составом и интенсивностью подачи рабочего тела в плазмотроны, температурным режимом на стадии переработки, а также подачи на этой стадии дополнительных компонентов, например водяного пара, обеспечивающих достижение требуемого состава пирогаза и твердого остеклованного продукта.

В [24] выполнено расчетное моделирование использования различных рабочих газов в плазмотронах при изменении температуры процесса переработки для фиксированного состава отходов. Результаты моделирования показали следующее:

- при температуре выше 1200 °С в составе пирогаза основными компонентами являются водород, оксид углерода и углеводороды;

- при использовании в качестве рабочего тела диоксида углерода содержание в пирогазе углеводородов существенно снижается;

- при использовании в качестве рабочего тела водяного пара помимо существенного снижения в пирогазе углеводородов происходит обогащение пирогаза водородом.

Таким образом, с точки зрения улучшения качественного состава пирогаза целесообразно использовать в качестве плазмообразующего газа в плазмотронах диоксид углерода с добавлением в зону пиролиза водяного пара (воды). После газоочистки пирогаз может быть использован как в качестве топлива для сжигания в газотурбинных электростанциях, так и в качестве сырья для синтеза моторного топлива и получения других продуктов.

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ

Распространение плазменных технологий высокотемпературной переработки отходов сдерживается экономическими факторами: высокими капитальными вложениями. При низком уровне платежей за утилизацию отходов это приводит к отсутствию окупаемости.

Вместе с тем экологической альтернативы высокотемпературной переработке, прежде всего плазменной, не существует. Выходом из экономического тупика может служить комплексный подход, объединяющий технологии переработки ОПП с технологиями использования продуктов этой переработки.

Под научным руководством НИЦ «Курчатовский институт» разработан проект такого комплекса (рис. 1). Основной аппаратный оформления описанного технологического процесса являются модули высокотемпературных плазменных конвертеров (ВТПК) с системой плазмотронов (использующих диоксид углерода в качестве плазмообразующего газа), котлами-утилизаторами, системой газоочистки, блоками выделения CO₂ и вспомогательным оборудованием производительностью по переработке отходов 12 500 т/г.

Основой энергообеспечения технологического процесса является энерге-

Алга-технологии – технологии, предусматривающие выращивание и последующую переработку водорослей в дизельное топливо

тический блок, построенный на базе двухтопливных блочно-модульных газотурбинных электростанций «Урал-6000» производства ОАО «Авиадвигатель» (г. Пермь). Энергетический блок обеспечивает удовлетворение потребностей в электроэнергии самого комплекса (завода) и может быть подключен к внешним сетям для обеспечения электрической и тепловой энергией сторонних потребителей.

Энергоблок оснащен собственной системой удаления CO₂ из выхлопа турбин. Эта система, как и аналогичная система удаления CO₂ из пирогаза, использует технологию поглощения и выделения CO₂ с помощью монодиэтаноламина (МДЭА). Извлеченный из выхлопа газовых турбин CO₂ подается в фотобиореакторы алга-блока как питательная среда для пресноводных микроводорослей хлореллы (*Chlorella Vulgaris*).

Топливом для газовых турбин энергоблока являются собственный синтез-газ от плазменных модулей и биодизельное топливо от алга-блока, входящего в состав комплекса.

Основой топливообеспечения энергоблока комплекса является фотобиореактор алга-блока, который потребляет от энергоблока электроэнергию для постоянного освещения, тепла для поддержания постоянной температуры и углекислый газ для питания микро-водорослей.

Процесс непрерывного производства биомассы и биодизельного топлива из водорослей состоит из трех этапов – разведения и выращивания водорослей, сбора урожая, получения биомассы и биодизельного топлива – и заключается в следующем:

- в специальных емкостях (инкубаторах-рассаdnиках) готовится семенной материал микроводорослей, который в процессе роста питается углекислым газом из воздуха;
- полученный семенной материал направляется в основные фотобиореакторы, наполненные пресной водой, хими-

ческий состав которой обеспечивает максимальный темп роста водорослей;

- в процессе роста водорослей полученная водно-водорослевая суспензия насыщается углекислым газом, что при наличии постоянного освещения и поддержания постоянной положительной температуры способствует ускоренному фотосинтезу и размножению микроводорослей, поглощающих углекислый газ и одновременно выделяющих в атмосферу кислород.

После достижения водорослями максимального прироста по массе (30–50 раз) вся водно-водорослевая суспензия автоматически отгружается в сепаратор, где происходит отделение от нее воды, которая вместе с питательными веществами через систему восстановления воды возвращается в фотобиореактор.

Полученная в результате сепарации алга-биомасса поступает на пресс, где под давлением разрушаются стенки клеток водорослей и из них выделяется жидкость (масло с остатками воды), а балластная алга-биомасса (отжим, жмых) удаляется. Жидкая масляно-водяная смесь подается на центрифугу, где происходит окончательное отделение алга-масла от воды. Эта остаточная вода, содержащая питательные вещества, также возвращается через систему восстановления воды в фотобиореактор. Жмых алга-биомассы влажностью до 50 % отправляется в специальный расходно-накопительный резервуар, откуда он отгружается либо в ВТПК, либо внешним потребителям как удобрение, корм для скота и домашней птицы.

Полученное алга-масло поступает в расходно-накопительный резервуар, из которого оно как реализуется внешним потребителям, так и подается на устройство выработки биодизельного топлива. Биодизельное топливо поступает в резервуар-накопитель, из которого подается в топливную систему энергоблока.

На рис. 2 приведена компоновка завода плазменной переработки ОПП производительностью 50 тыс. т отходов в год, реализующего описанную комплексную технологию.

При реализации комплексной технологии плазменной переработки отходов окупаемость проекта обес-

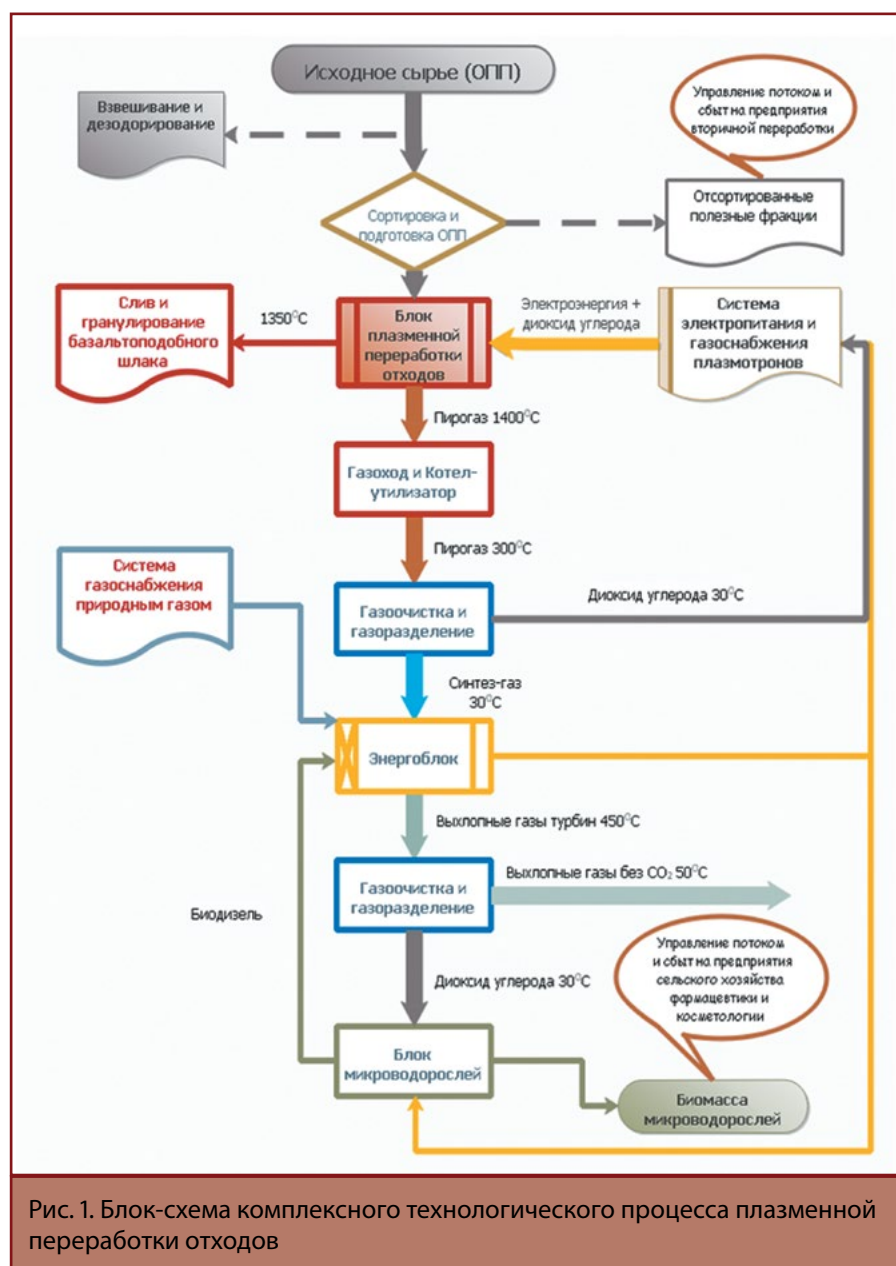


Рис. 1. Блок-схема комплексного технологического процесса плазменной переработки отходов

печивается за счет продажи производимой продукции, а именно:

- экологически чистого базальтоподобного шлака, который может использоваться для различных целей и последующих переделов в базальтовое волокно, термозащитные и кислотоупорные материалы, наполнитель для бетона в строительстве и для асфальтовой массы при прокладке дорог;
- электроэнергии;
- низкопотенциального тепла, которое может использоваться для горячего водоснабжения и/или отопления;
- отжима алга-биомассы, используемого как удобрение, корм для ско-

та и домашней птицы, биологически активная добавка в пищу;

- синтетического топлива.

Как показывают экономические расчеты, сроки окупаемости таких проектов составляют от 3 до 7 лет в зависимости от мощности предприятия, состава ОПП, местных условий и др. Следует отметить, что при проведении экономических расчетов нужно также учитывать прекращение платы за размещение отходов.

ВЫВОДЫ

Сравнение технологий сжигания ОПП и плазменной переработки показывает безусловное преимущество технологии плазменной перера-

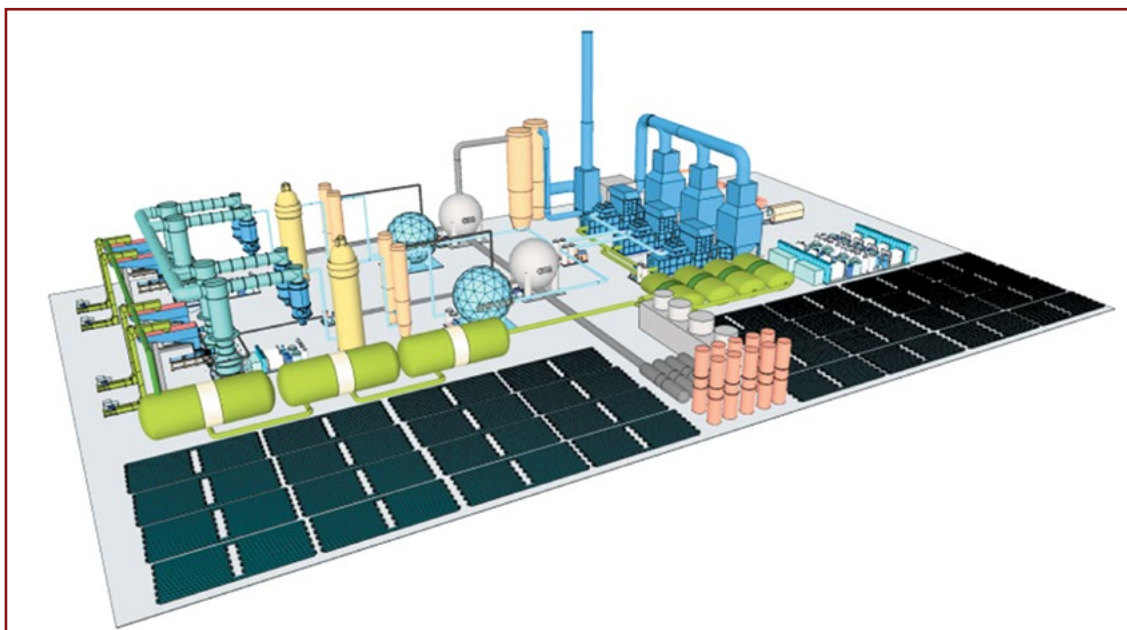


Рис. 2. Компонировка завода плазменной переработки отходов

ботки по основным экологическим показателям:

- практическое отсутствие загрязнений атмосферы фуранами и диоксинами. Уровень эмиссии фуранов и диоксинов для плазменной переработки ОПП составляет 0,01 нг/м³ против 40000 нг/м³ в случае сжигательной технологии;
- полное отсутствие загрязнений окружающей среды химически активным зольным остатком. Стекловидный базальтоподобный шлак практически нерастворим в воде, и окислы химически активных металлов, входящие в состав шлака, не могут попасть в окружающую среду;
- минимизация выбросов парниковых газов (диоксида углерода). Для сжигательной технологии подобное ограничение просто невозможно;
- проблема высоких эксплуатационных затрат при реализации технологии плазменной переработки ОПП решается при комплексном подходе и совмещении ее с газотурбинной технологией и алга-технологией. ♻️

ЛИТЕРАТУРА

1. Oh J. E., Choi S. D., Lee S. J., Chang Y. S. Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels. // *Chemosphere*, 2006. 64. PP. 579–587.

2. Zimmermann R., Heger H. J., Kettrup A., Nikolai U. Direct observation of the formation of aromatic pollutants in waste incineration flue gases by on-line REMPI-TOFMS laser mass spectrometry. // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000. 366. PP. 368–374.

3. Riber C., Fredriksen G. S., Christensen T. H. Heavy metal content of combustible municipal solid waste in Denmark. // *Waste Manage. Res.*, 2005. 23. PP. 126–132.

4. Maguhn J., Karg E., Kettrup A., Zimmermann R. On-line analysis of the size distribution of fine and ultrafine aerosol particles in flue and stack gas of a municipal waste incineration plant: effects of dynamic process control measures and emission reduction devices. // *Environ. Sci. Technol.*, 2003. 37. PP. 761–770.

5. Zhao L., Zhang F., Wang K., Zhu J. Chemical properties of heavy metals in typical hospital waste incinerator ashes in China. // *Waste Management*, 2008. 29. PP. 1114–1121.

6. Dockery D. W., Pope C. A., Xu X., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris Jr, B. G., Speizer F. E. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. // *New Engl. J. Med.*, 1993. 329. 1753–1759.

7. Delfino R. J., Sioutas C., Malik S. Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health. // *Environ. Health Perspect.*, 2005. 113. PP. 934–946.

8. Lighty J. S., Veranth J. M., Sarofim, A. F. Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health. // *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2000. 50. PP. 565–1618.

9. Yoo J. I., Kim K. H., Jang H. N., Seo Y. C., Seok K. S., Hong J. H., Jang M. Emission characteristics of particulate matter and heavy metals from small incinerators and boilers. // *Atmos. Environ.*, 2002. 36. PP. 5057–5066.

13. Zeuthen J. H., Pedersen A. J., Hansen J., Frandsen F. J., Livbjerg H., Riber C. T. Astrup Combustion aerosols from municipal waste incineration – effect of fuel feedstock and plant operation. // *Combustion Science and Technology*, 2007. 179. 10. PP. 2171–2198.

14. Jean P., Assefa W., Michel C. Hydraulic activity of slags obtained by vitrification of wastes. // *ACI Mater.*, 1996. 93. PP. 112–131.

15. Lin K. L. The influence of municipal solid waste incinerator fly ash slag blended in cement pastes. // *Cem. Concr. Res.*, 2005, 35(4), 979–986.

16. <http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/plarctech.htm>.

17. <http://www.pyrogenesis.com>.

18. <http://www.enviroarc.com>.

19. <http://www.westinghouse-plasma.com>.

20. <http://www.europlasma.com>.

21. <http://iperas.nw.ru>.

22. Воицинин С. А., Бульба В. А., Острый И. И. и др. Проблема утилизации твердых отходов производства и потребления. Плазменная переработка твердых отходов. // *Российский химический журнал*, Т. LIV. С. 3–8.

23. Dmitriev S. A., Gorbunov V. A., Knyazev I. A., Kobelev A. P., Kornev V. I., Lifanov F. A., Polkanov M. A., Popkov V. N., Savkin A. E., Sobolev I. A., Tolstov I. D., Vitik N. V. High Temperature Treatment of Radioactive Waste at Moscow SIA RADON. – *Proc. ENS Topseal'99 RAWM: Commitment to the Future Environment*. Antwerp, Belgium, 1999. V. 1, p. 193–200.

24. Артемов А. В., Бульба В. А., Воицинин С. А. и др. Продукты высокотемпературной плазменной конверсии твердых отходов производства и потребления. Сравнительная оценка продуктов плазменной технологии и традиционной технологии сжигания. // *Российский химический журнал*, Т. LIV. С. 19–25.