

Российская академия наук. Сибирское отделение  
Государственная публичная научно-техническая библиотека

**Серия "Экология"**  
**Издается с 1989 г.**  
**Выпуск 39**

**МУНИЦИПАЛЬНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ  
ОТХОДЫ: СПОСОБЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ  
И ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

**Аналитические обзоры**

**Новосибирск, 1995**

ББК Ж69

**Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки = Industrial and Residential Wastes: Ways of Treatment and Recycling: Аналит. обзоры / Отв. ред. канд. хим. наук В.С. Кобрин; ГПНТБ, НИОХ, ИХКиГ, Ин-т теплофизики СО РАН; Гидроцветмет; НПО "Техэнергохимпром". - Новосибирск, 1995. - 156 с. - (Сер. "Экология". Вып. 39.)**

В обзоре сопоставлены основные отечественные и зарубежные технологии переработки муниципальных и промышленных отходов.

Рассмотрены вопросы совершенствования технологий промышленного производства с целью резкого сокращения образования отходов, создания экологически приемлемых способов переработки и обезвреживания отходов и безопасных методов захоронения остатков, использования отходов в качестве исходного сырья для производства промышленной продукции, энергоносителей и удобрений.

Материал сборника представит несомненный интерес для инженерно-технических работников экологических служб промышленных предприятий и муниципальных управлений, а также специалистов, занимающихся разработкой способов переработки отходов.

Ответственный редактор к.х.н. В.С. Кобрин

Обзор подготовлен к печати к.п.н. О.Л. Лаврик  
Н.И. Кофяваловой  
к.х.н. Л.И. Кузубовой  
Т.А. Калюжной

ISBN 5-7623-0863-4

© Государственная публичная научно-техническая библиотека  
Сибирского отделения Российской академии наук  
(ГПНТБ СО РАН), 1995.

## ВВЕДЕНИЕ

В вопросах экологической безопасности не бывает узких проблем. Любое загрязнение пагубно влияет на окружающую среду.

Особое место в проблеме загрязнения биосферы занимают источники, располагающиеся в городах и других населенных пунктах. Поскольку в крупных промышленных регионах спектр производственной и хозяйственной деятельности широк и многообразен, то качественно-количественное содержание отходов также разнообразно, однако полная и объективная информация о них, как правило, отсутствует.

Определение "муниципальные отходы" следует относить в чистом виде к непромышленным отходам. Однако разделительная грань между определениями бытовые и промышленные отходы является достаточно условной: в промышленные отходы попадают остатки резины, бумаги, других органических веществ, полимерные материалы. В частности, полимерные отходы составляют до 15% от общего числа бытовых и промышленных отходов городов. Из-за низкой культуры сбора в бытовые отходы попадают батарейки, краски, люминесцентные лампы и многое другое. По различным оценкам 1 т бытовых отходов содержит до 50 нанограмм диоксинов.

Мелкие и средние предприятия, не имея достаточных средств, а зачастую и желания, для организации работ по утилизации, переработке и уничтожению отходов, используют возможности городских свалок для размещения отходов производства. Отсутствие действенного контроля за процессами образования, накопления, транспортирования и уничтожения отходов, с одной стороны, и недостаток "экологического сознания", с другой, приводит во многих случаях к объединению промышленных и бытовых отходов и размещению их на полигонах и свалках. Переработке промышленным способом в России пока подвергается не более 3,5% отходов.

Наличие в населенных пунктах медицинских и учебных заведений, деятельность которых связана с генерированием небольших по объему, но чрезвычайно сложных по составу опасных отходов, выпадало из поля зрения специалистов, занимающихся переработкой отходов. Эти задачи, по их оценкам, могли решаться неспецифическими путями. Однако исследования последних лет показывают, что медицинские отходы представляют особую опасность, поскольку наряду с огромным числом химических соединений различной структуры, они содержат биологические объекты, в том числе, инфекционные. Эти обстоятельства не позволяют заниматься сортировкой отходов, а их уничтожение, например, при неорганизованном сжигании на свалках, приводит к образованию вторичных токсикантов, зачастую более опасных, чем исходные соединения (полихлорированные бифенилы, диоксины, бензофураны и др.).

Технический прогресс, способствуя загрязнению природной среды,

одновременно создает возможность ее защиты, не только за счет создания малоотходных и безотходных технологических процессов, но и путем переработки (утилизации), обезвреживания и захоронения образуемых отходов.

Для крупнотоннажных, особенно нефтехимических и металлургических производств, удаление опасных отходов предусматривается непосредственно на этих производствах как их неотъемлемая часть. Это и рециркуляция, т.е. многократное использование отходов для производственных целей, и обезвреживание, и утилизация. Обезвреживание - технологическая операция (операции), в результате которой первичное токсичное вещество (группа веществ) превращается в нейтральные нетоксичные и не разлагающиеся соединения. Утилизация - более широкое понятие, чем переработка отходов, так как включает все виды их использования.

Отдельные отрасли промышленного производства являются несомненными лидерами генерирования отходов. К этой группе относятся производства, связанные с выпуском и переработкой хлорорганических соединений (полимеров, растворителей, фармацевтических препаратов, средств защиты растений и т.п.), подотрасль тонкого органического синтеза и др. Возможно наиболее опасными являются галоидорганические отходы, поскольку основное производство крупномасштабное, а токсичность отходов и особенно продуктов их некачественной переработки чрезвычайно высока. Именно эти обстоятельства определили возможность предложения вниманию читателя краткого обзора по обращению с хлорорганическими отходами.

Использование отходов как вторичного сырья, либо их временная изоляция на полигонах-хранилищах, а также внедрение малоотходных технологий, является одной из главных и первоочередных экологических проблем в промышленных регионах. Вопросы вовлечения отходов в производство сталкиваются с трудностями, преодоление которых возможно, но пока затруднено из-за отсутствия действенных экономических рычагов. Некоторые страны являют собой примеры решаемости этих проблем и рачительного использования вторичного сырья и отходов (Германия, Швеция, Дания и др.).

Создание банков данных по отходам, увеличение затрат на поиск путей их применения в качестве сырья или для извлечения ценных составляющих, широкое рекламирование объемов и составов отходов - это, по-видимому, задачи, решение которых необходимо для нормального экологического и экономического развития страны. Особое место в решении такого рода задач должны занять отрасли тонкого органического синтеза, производство конечных продуктов в которых сопряжено с образованием значительных количеств отходов: стоков, шламов, кубовых остатков и т.д. Именно в этих отраслях, связанных с переработкой большого ассортимента химической продукции, следует искать объекты возможного применения отходов (или их составляющих) в качестве сырья.

Несмотря на наши желания и уверения некоторых исследователей, создание полностью безотходных технологий - утопия. Современные

технологии различных отраслей производства должны стремиться к минимизации отходов, возможности их использования, однако, целесообразность этого определяется экологическими, экономическими, техническими или иными обстоятельствами. Сказанное подтверждает актуальность и важность работ по поиску новых способов обезвреживания (уничтожения) не утилизируемых отходов и совершенствованию существующих технологий их переработки.

Термическое (огневое) обезвреживание является одним из наиболее распространенных методов переработки отходов. В разных странах сжигают от 80 (Швейцария) до 10% (Италия) муниципальных отходов. Практически все мусороперерабатывающие заводы оснащены схемами огневого обезвреживания отходов. По оценке американского Агентства по защите объектов окружающей среды, метод термической переработки - сжигание при высокой температуре - один из наиболее перспективных. В нашей стране развитием технологий термической переработки и созданием специального оборудования занимались учреждения объединения "Тех-энергохимпром" (в настоящее время - их правопреемники).

По многочисленным оценкам специалистов весьма перспективным представляется развитие плазмохимических технологий для уничтожения отходов. Это универсальный метод обезвреживания наиболее токсичных и опасных отходов. Так, метод плазменной газификации твердых бытовых отходов позволяет проводить глубокую их переработку с получением высококалорийного ( $11 - 13 \text{ кДж/нм}^3$ ) синтез-газа для выработки тепловой энергии в виде пара или горячей воды (на  $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$  затраченной электроэнергии получают  $4 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$  тепловой). Полученный твердый продукт (шлак) может быть использован в строительстве, поскольку уровень температуры в реакционной зоне достигает  $3000 \text{ K}$ , и химически сложные токсичные соединения полностью разлагаются на простейшие, обезвреживаемые обычными приемами. Краткий анализ состояния разработки новых подходов, технологий и оборудования представит, по нашему мнению, интерес для специалистов, занимающихся отходами.

Решение многих актуальных задач находится зачастую на стыках разных научных или инженерных областей. Именно поэтому может представить интерес метод сжигания в кипящем слое гранулированного топлива. Пример использования в энергетике, некоторые основные положения, необходимые для проектирования установок при работе на высокосольных углях, как нам представляется, может помочь в поиске практического применения данной разработки с целью обезвреживания зараженных грунтов, ликвидации непригодных и запрещенных химических средств защиты растений и т.п.

Таким образом, в сборнике представлены весьма разные по характеру материалы, объединенные единой целью - показать, что проблема обезвреживания отходов также многогранна как наша жизнь, что простых и дешевых решений не бывает, что научные и технические возможности позволяют надеяться на успех в борьбе за нормальные экологические условия нашей жизни.

*В.С. Кобрин*

## СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКОЗАЩИТНЫХ СИСТЕМ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

### ВВЕДЕНИЕ

Отходы производства и потребления являются источником антропогенного загрязнения окружающей природной среды (ОПС) в глобальном масштабе. Проблема отходов возникла как неизбежный результат потребительского отношения к природным ресурсам и непозволительно низкого коэффициента использования минерального сырья. Отходы в больших количествах образуются во всех базовых отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, энергетике, строительстве, транспорте. В нашей стране так или иначе переходят в отходы 90 - 95% добываемого из недр сырья.

В частности, цветная металлургия бывшего СССР ежегодно добывала до 2 млрд т горной массы, а в товарную продукцию извлекала из них лишь 1% [1]. В 1990 г. в отрасли образовалось около 100 млн т токсичных промотходов (ТПО), а было обезврежено и захоронено из них лишь 6,7% [2]. Экологический ущерб от загрязнений ОПС за счет эрозийного пылеуноса (50 - 200 тыс. т) с отвалов составил 2,2 - 4,4 млн руб. (здесь и ниже цифры даются по ценам 1991 г.).

В странах ЕЭС ежегодно образуется 2,2 млрд т отходов, в том числе 90 млн т бытовых [3], в мире - 338 млн т потенциально опасных отходов в год [4]. На конференции ООН в Рио-де-Жанейро (июнь 1992 г.) задача снижения количества опасных отходов отнесена к 10 наиболее важным проблемам глобальной экологии [5]. За 10 лет к 2000 г. количество вновь образующихся вредных отходов должно быть уменьшено на 30%.

В Программе-21, именуемой Повесткой дня на XXI век, три главы из 40 посвящены проблеме токсичных промышленных, твердых (ТБО) и радиоактивных (РАО) отходов. Ежегодно образуется около 200 тыс. м<sup>3</sup> мало- и среднеактивных и 10 тыс. м<sup>3</sup> высокоактивных РАО. (Проблема РАО имеет свою специфику и здесь не рассматривается.)

Порядок обезвреживания, переработки, утилизации, складирования и захоронения производственных и бытовых отходов в Российской Федерации регламентируется ст. 54 Закона РСФСР "Об охране ОПС", действующего с 03.03.92 г.

Настоящий обзор составлен на основе опыта работы Новосибирского института гидрометаллургии цветных металлов (Гидроцветмета) в области утилизации, обезвреживания и захоронения мышьяк-содержащих и других токсичных промышленных отходов в 1973 - 1993 гг.

## Глава 1. ОБЩАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЛЕМ ОТХОДОВ

Понятие "отходы" кратко и емко дано в словаре С.И. Ожегова как "остатки производства, годные для какой-нибудь иной цели". В США отходами считают "ненужные материалы", образующиеся в результате деятельности предприятий или людей [6]. Действительно, границы между понятиями "сырье - отходы - вторичные ресурсы" условны и они раздвигаются в зависимости от технико-экономических задач производства, экономической целесообразности и технологической возможности комплексной переработки и использования исходного природного сырья [7]. Широкий спектр промотходов образуется в различных отраслях народного хозяйства. В частности, в химической промышленности насчитывается около 800 наименований отходов [8 - 9].

Экологическое влияние отходов зависит от их качественного и количественного состава. Зачастую промотходы представляют собой неоднородные по химическому составу, сложные поликомпонентные смеси веществ, обладающих разнообразными физико-химическими свойствами. Значительные неопределенности в химическом и вещественном составе промотходов вносят процессы взаимодействия компонентов между собой и объектами ОПС, биологического разложения и ассимиляции веществ.

Вредными, опасными для биосферы являются те отходы, которые обладают токсичностью, химической, биологической, коррозионной активностью, огне- и взрывоопасностью.

Экологическая опасность отходов усиливается свойствами, которые способствуют их миграции в объектах окружающей среды: водорастворимостью, нестабильностью, летучестью и склонностью к пылеобразованию. Например, отходы титаномagneйного производства выводятся в отвалы в виде высокопрочных глыб массой до 5 т [10], которые гидролизуются под воздействием влаги атмосферного воздуха и постепенно рассыпаются. Возможность хранения газообразных и жидких отходов зависит от эффективности их упаковки и затаривания. На свалках отходы зачастую складываются преимущественно в твердом виде или в виде шламов.

Известна классификация отходов в зависимости от их химической природы и специфических свойств, технологических признаков образования, возможностей дальнейшей переработки и использования [8, 11]. В нашей стране вредные вещества классифицируются по 4 классам опасности [12]. Класс опасности промотходов определяется следующими методами [13]: по классификатору ГПО, расчетным путем, если известны гигиенические параметры вещества (ЛД<sub>50</sub>, ПДК в почве, класс опасности в воздухе рабочей зоны) и экспериментальным путем. Последнее связано с установлением санитарно-токсикологических показателей вредных веществ.

От класса опасности зависят затраты на переработку и захоронение промотходов. В США (шт. Луизиана) с 15.07.90 г. увеличена плата за

отходы в 5 раз и составляет 112 дол./т [14]. Общие затраты на захоронение отходов в 1990 г. составили 10,7 млрд дол., а к 1995 г. ожидается их увеличение до 13,8 млрд дол. [15].

Количество текущих отходов в 12 странах ЕЭС характеризуется следующими цифрами (в млн т/год): в сельском хозяйстве - 1100, перерабатывающей промышленности - 400, осадки очистных сооружений городов - 230, отходы промышленных предприятий - 160, строительный мусор - 160, хозяйственный мусор - 90 и маслосодержащие отходы - 1,9, всего около 2,2 млрд т [3].

В нашей стране производственные отходы являются объектом бухгалтерского учета [16]. Впервые инвентаризация токсичных промышленных отходов была проведена в 1985 г. и повторена в 1990 г. В инструкции было выделено 48 групп ТПО, в том числе 16 металлов [17]. На территории бывшего СССР выявлено около 25 млрд т накопленных промотходов. Ежегодно образовывалось более 1 млрд т промотходов и 50 млн т ТПО [18]. По данным Госкомстата СССР, в 1990 г. в отвалы, на свалки и полигоны вывезено 250 млн т ТПО, а обезврежено и использовано из них менее 40 млн т. Государственная программа охраны окружающей среды СССР на 1991 - 1995 гг. и на перспективу до 2005 г. ориентировалась на образование 30 млн т ТПО в год или на душу населения 100 кг в год (среднемировая цифра 60 кг/человека в год) [19]. В государственном докладе "О состоянии ОПС в РФ в 1991 г." [20] приведены следующие ориентировочные цифры. В России по итогам инвентаризации 1990 г. (обследовано около 5,9 тыс. предприятий) накоплено около 50 млрд т отходов и ежегодно это количество увеличивается на 4,5 млрд т. Количество ТПО составляет: накопленных 1,6 млрд т и текущих 50 млн т/год. Ежегодно образуется 130 млн т ТБО, из них перерабатывается только 3,5%. Некоторый разбой в цифрах объясняется тем, что государственная статистичность по отходам в стране отсутствует, а информационная система только разрабатывается.

Промышленные отходы дают широкий спектр загрязняющих веществ. По данным Управления охраны окружающей среды Японии, треть из 678 вредных веществ, подлежащих контролю в законодательном порядке, обнаружена в атмосферном воздухе, поверхностных водах, донных отложениях, рыбах и других водных организмах [21]. При этом источниками образования многих этих веществ названы установки для переработки и усадки для обезвреживания и захоронения отходов.

Имеются данные по оценке эколого-экономических последствий загрязнения ОПС вредными веществами. В государственном докладе "О состоянии природной среды в 1989 г." экономический ущерб от загрязнения ОПС оценивался на уровне 43 - 44 млрд руб./год [22]. Эта цифра считается заниженной, по крайней мере в 2 раза. Анализ данных в 184 промышленных городах показал, что постоянное превышение ПДК лишь по одному из лимитируемых загрязнителей ведет к повышению заболеваемости населения в 1,7 - 3,0 раза [23]. Но до сих пор экономика промышленного производства реально не учитывает убытки от деградации природной среды, себестоимость продукции определяется без учета стоимости



природы. Проблема отходов не может быть решена без преодоления "остаточного принципа" финансирования природоохранных мероприятий. В работе [24] предпринята попытка смягчения категорий опасности мышьяксодержащих отходов. Однако снижение требований к опасным отходам может иметь серьезные последствия при обращении с ними на производстве и складировании на открытых площадках.

## Глава 2. ПУТИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОТХОДАМИ

Острота проблемы отходов определяется тем, что уровень образования и накопления промышленных и бытовых отходов продолжает увеличиваться. В США количество отходов увеличивается на 2% в год и к 1995 г. составит 200 млн т [15]. В нашей стране годовой прирост количества накопленных промотходов составляет 9 - 10%. Под их складирование занято около 250 тыс. га земли [20].

Считается, что образование отходов зависит от политических и в меньшей мере определяется техническими и экономическими факторами [18]. Не случайно в промышленно развитых странах управлению отходами уделяется большое внимание. Усилия ЕЭС направлены прежде всего на предупреждение образования отходов, а затем уже на их вторичное использование и эффективные методы окончательного удаления [25]. Министерство энергетики США опубликовало национальную программу по развитию автоматизированных технологий восстановления окружающей среды и переработки отходов [26]. В декабре 1990 г. в Берлине прошел 1-й симпозиум по экономике отходов, где 350 представителей всех земель ФРГ обсуждали различные аспекты переработки и удаления отходов [27]. Система управления отходами разработана в Швейцарии, в соответствии с которой, например, захоронению на свалках подлежат отходы, не загрязняющие окружающую среду [28].

Вопросы разработки и внедрения мало- и безотходных технологий подробно описаны в трудах 2-й Международной конференции шести стран-членов СЭВ состоявшейся в Будапеште в 1986 г. [29].

В целом стратегия и тактика борьбы с отходами в мире сводится к следующим ключевым вопросам [26, 28, 30 - 34]:

- 1) минимизация образования отходов производства;
- 2) рециркуляция, повторное использование вторичных ресурсов;
- 3) переработка-обезвреживание и утилизация промышленных и бытовых отходов;
- 4) удаление и захоронение конечных отходов.

Все эти вопросы составляют общую структуру управления отходами и в различных странах решаются по-разному. В странах ЕЭС перерабатывается 60% промышленных и 95% сельскохозяйственных отходов [3]. Сжигается 33% ТБО, 7% компостируется, а 60% вывозится на свалки. Последняя цифра широко колеблется по странам [30]: в Великобритании - 90%, Швейцарии - 20, Японии и Дании - 30, Франции и Бельгии - 35,

Италии - 60, ФРГ - 65%. В Японии перерабатывается 60,9% ТБО и 43,2% промышленных отходов [31], на полигоны (свалки) удаляется 14,4% промотходов.

Можно выделить два магистральных направления предотвращения загрязнений ОПС отходами:

1) технологическое - повышение экологической безопасности производства;

2) экозащитное - стабилизация и изоляция опасных отходов от природной среды.

До сих пор экстенсивное развитие металлургической, химической и других базовых отраслей промышленности шло по "обрубленным" технологическим схемам, в которых экономическая система исключала стадии утилизации и обезвреживания отходов с вытекающими из этого последствиями для ОПС. Долгое время наша страна была ориентирована и продолжает ориентироваться на ресурсосберегающие технологии (РСТ). Но само понятие РСТ скорее отражает экономические цели производства, чем его экологическое влияние. Концепция перехода на мало- и безотходные технологии была реализована лишь в единичных случаях и существенно не повлияла на улучшение экологической обстановки. Примером безотходной технологии является Пикалевский глиноземный завод, где перерабатываются нефелиновые руды с получением глинозема, соды, поташа, портландцемента [1]. Госнабом СССР была создана система сбора и переработки вторичных ресурсов [35]. Среднегодовой уровень заготовки вторсырья характеризовался следующими цифрами (в тыс. т): макулатуры - 2700, текстиля - 520, полимеров - 116, стеклобоя - 700, пищевой кости - 118 [35 - 36]. К 2000 г. намечалось увеличение степени рециклинга отходов в 2 раза - до 18 - 20%. Однако в перечень вторсырья попадают лишь доступные остатки готовой продукции. Система еще далека от комплексной переработки и использования многокомпонентных промотходов и отвалов. В США считается потенциально возможным достижение 25 - 80% рециклинга ТБО [37]. В рециркуляции промотходов наибольшие успехи имеет Япония (табл. 2.1). Если у нас уровень повторного использования стали и цветных металлов доведен до 20 - 30%, то в стране экологического дракона "Когай" эта цифра составляет 97 - 98%.

На фоне происходящих социально-экономических перемен в России на повестку дня выдвинута задача перехода к экологически чистым технологиям. Разработана Программа обеспечения экологической безопасности России [39]. В ней предусмотрена разработка комплекса мер по решению проблемы отходов. Следует отметить, что эта задача в полной мере может быть решена путем перехода от РСТ к ресурсовозобновляющим технологиям (РВТ). Принцип РВТ показан на рис. 2.1 [40].

В середине 60-х гг. инженер А.В. Нагорный из Запорожья предложил построить на базе существующего промузла и действующего коммунального хозяйства города производственное предприятие нового типа - ресурсовозобновляющий комбинат. Комбинат поглощает все промышленные (66 видов) и бытовые отходы города, перерабатывает и полностью

## Уровни использования вторичных ресурсов в Японии [38]

| Промотходы                      | 1979 г. | 1983 г. |
|---------------------------------|---------|---------|
| Зола                            | 23,3    | 42,9    |
| Шлам                            | 10,5    | 24,8    |
| Масла                           | 24,8    | 24,6    |
| Кислоты                         | 19,4    | 33,6    |
| Щелочи                          | 19,5    | 28,8    |
| Пластик                         | 25,8    | 24,4    |
| Бумага                          | 35,6    | 43,8    |
| Древесина                       | 22,3    | 95,1    |
| Текстиль                        | 40,2    | 50,6    |
| Животные и растительные остатки | 31,9    | 83,3    |
| Резина                          | 19,3    | 25,9    |
| Металлолом                      | 98,7    | 97,5    |
| Стекло и керамика               | 36,5    | 37,9    |
| Щлак                            | 81,4    | 75,1    |
| Строительные материалы          | 1,6     | 10,0    |
| Пыль                            | 75,1    | 64,7    |
| Прочие                          | 54,6    | 58,4    |
| В среднем                       | 54,6    | 58,4    |

обезвреживает их, производя при этом вторичные ресурсы для промышленности, сельского хозяйства и строительства, восстанавливая качество биосферы. Таким образом достигается полная экологизация производства и разрешается противоречие между техно- и биосферой.

В 1990 г. аванпроект экологизации г. Запорожья (4 тома, 1300 листов) успешно прошел независимую экспертизу в АН СССР. В 1992 - 1993 гг. по проекту Запорожского Промстройпроекта планировалось создание опытного завода РВТ. Технологическая схема завода показана на рис. 2.2.

Проект А.В. Нагорного открывает новые возможности в решении проблемы промышленных и бытовых отходов и заслуживает практической реализации в РФ и странах СНГ.

При пересмотре действующих и внедрении принципиально новых технологических процессов преследуется решение следующих задач:

- 1) минимизация количества и максимальное обезвреживание текущих промотходов на стадии вывода их из технологических процессов;
- 2) сокращение количества и ликвидация накопленных промотходов путем их переработки - утилизации и обезвреживания.

В идеальном варианте количество вновь образующихся и утилизируемых

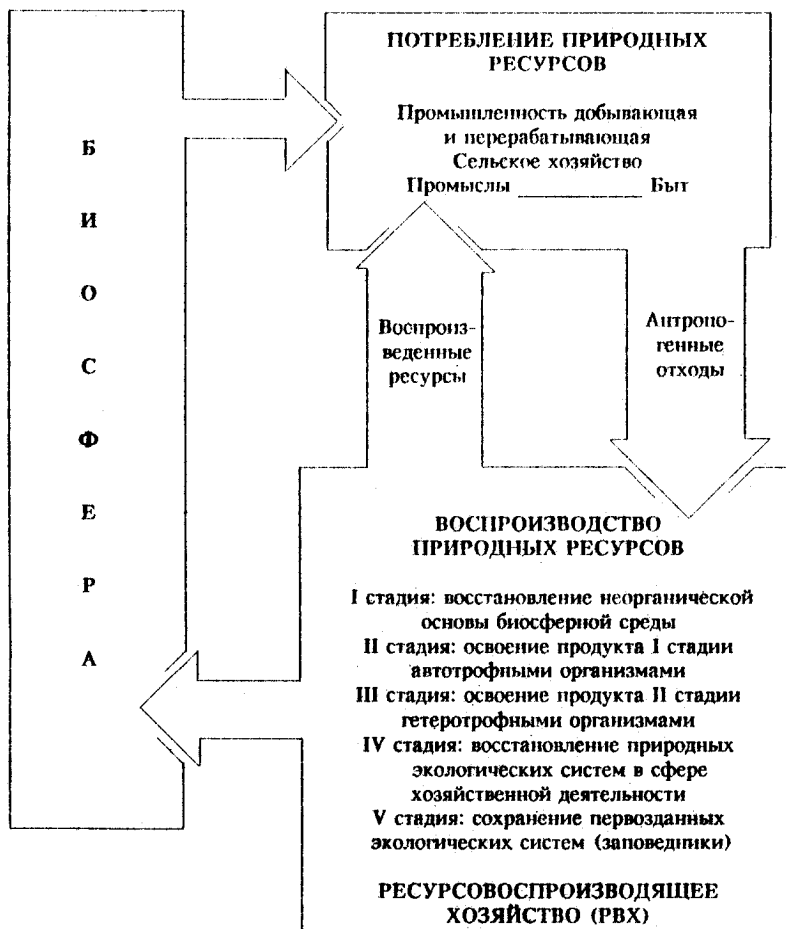
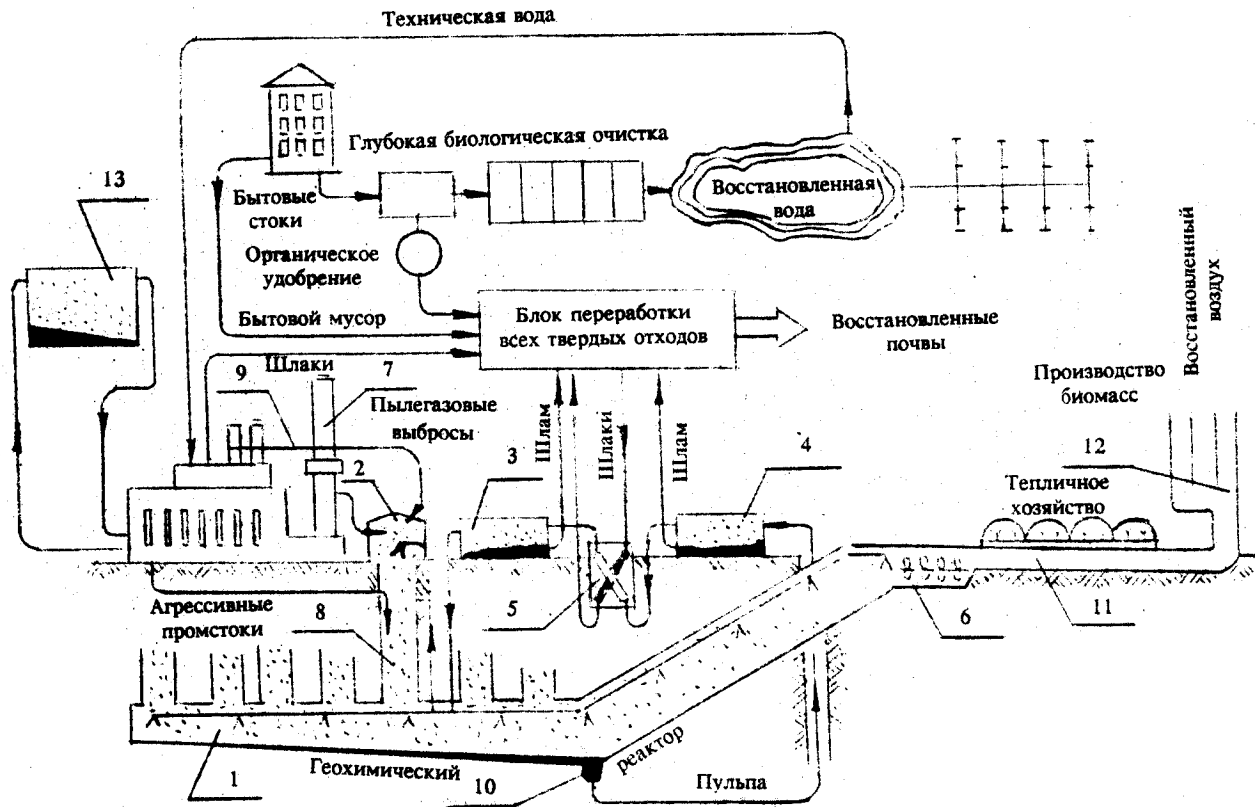


Рис. 2.1. Переработка антропогенных отходов и воспроизводство природных ресурсов (разработчик Запорожский Промстройпроект)

Рис. 2.2. Технологическая схема Запорожского ресурсовосновляющего комбината:

1 - подземный геохимический реактор; 2 - приемный пункт; 3, 4 - отстойники; 5 - нейтрализатор;  
6 - вентиляционная установка; 7 - дымовая труба; 8 - шахта; 9 - наземный коллектор; 10 - зумпф; 11 - загородный  
газовод; 12 - биологическая доочистка газов; 13 - шламонакопитель.



отходов должно быть сведено к нулю. Однако при этом остается проблема накопленных отвалов и старых свалок, без решения которой нельзя рассчитывать на полное восстановление качества ОПС, причем важное значение имеет сочетание технологических решений с экозащитными мерами. Во многих случаях экозащитные системы (ЭЗС) находят самостоятельное применение.

ЭЗС представляют собой специальные природоохранные сооружения, предназначенные для обезвреживания, консервации и хранения ТПО в условиях полной изоляции от ОПС. Основным видом ЭЗС являются природоохранные полигоны, проектирование и строительство которых было узаконено после выхода постановления Совета Министров СССР от 03.05.84. N 394 (РСФСР от 12.06.84 N 285) "Об утилизации, обезвреживании и захоронении ТПО". Были подготовлены санитарные правила [12], строительные нормы [41] и ряд других нормативно-технических документов. В силу правопреемственности РФ эти документы продолжают действовать, хотя они не удовлетворяют в полной мере требованиям экологизации производства. В соответствии с вышеприведенным Постановлением были начаты проектно-изыскательные работы по созданию эколополигонов в Москве, Киеве, Новосибирске, Бишкеке, Усть-Каменогорске и других городах бывшего СССР. Однако по разным причинам за 1985 - 1990 гг. не было построено ни одного полигона для обезвреживания и захоронения ТПО. Не лучше положение и с освоением полигонов для ТБО. Всего в России действуют 7 мусоросжигательных (Москва, Владимир, Владивосток, Мурманск, Пятигорск, Сочи) и 2 мусороперерабатывающих заводов (Санкт-Петербург, Нижний Новгород) [20]. На всех этих заводах, кроме Владимирского, установлено импортное оборудование.

Гидроцветмет совместно с НИИМ и ПМ Ростовского университета в 1986 - 1992 гг. принимал участие в разработке предпроектных решений и технологических регламентов проектирования ряда ведомственных полигонов в Чимкенте (ЧСЗ), Березниках (БТМК) и региональных полигонов в Усть-Каменогорске, Бишкеке и Красноярске. Состояние проектирования и строительства природоохранных полигонов в странах СНГ показано в табл. 2.2.

Задержка строительства полигонов происходит в основном по следующим причинам:

- 1) экономический кризис - отсутствие капиталовложений на строительство современных эколополигонов. Стоимость захоронения 1 т мышьяксодержащих отходов зависит от местных условий и составляет 50 - 322 руб.;

- 2) трудности выбора земельных участков вблизи источников образования опасных промтоходов;

- 3) психологические барьеры (традиция дарового природопользования, столкновения ведомственных и общественных интересов и т.д.).

## Состояние проектирования и строительства эколополигонов захоронения токсичных промотходов предприятий городов СНГ

| Город<br>(количество<br>предприятий)                          | Гипропроектировщик   | Сроки<br>проектирования<br>и строительства<br>(план) | Выбор участка         |                |                                 | Мощность,<br>тыс. т<br>в год | Стоимость,<br>млн<br>руб. | Состав полигона                                                                |                                                             |                       | Примечание                           |
|---------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
|                                                               |                      |                                                      | Место<br>(расстояние) | Площадь,<br>га | Инженерно-геологические условия |                              |                           | Заводы                                                                         | Карта                                                       | Экран                 |                                      |
| 1                                                             | 2                    | 3                                                    | 4                     | 5              | 6                               | 7                            | 8                         | 9                                                                              | 10                                                          | 11                    | 12                                   |
| Ленинград<br>"Красный<br>бор" (~400)<br>Штат - 118<br>человек | Ленгипрогор          | 1970 г.<br>(1-я очередь)                             | п. Колпино            | 50,0           | Неоген.<br>30 м                 | 7,5                          | 1,6                       | Циклонная печь (упаривание СВ), - 12 м, особ. бассейн: сжигание нефтепродуктов | 5 траншей глубиной 7 м, 60 вредных - в металлич. контейнеры | Глина                 | Закрит в 1991 г.                     |
| Москва                                                        | Союзводоканал-проект | 1988-1993 гг. (строительство)                        | Загорский район       | 166,8          |                                 | 160,0                        | 57,9 (1-я очередь)        | Термическое, физико-химическое обезвреживание (2 печи, 40-50 тыс. т в год)     | Котлованы                                                   | Глина, бетон          | Нет строительства (против "зеленые") |
| Новосибирск<br>(98, 1987 г.)                                  | Гипро-машпром        | 1988 г. (проект)                                     | п. Сокур              |                |                                 | 79,0                         | 150,0                     |                                                                                |                                                             | Полимер-асфальтобетон | Приостановлен (против жители)        |
| Усть-Каменогорск<br>(19, 1991 г.)                             | Казгипроцветмет      | 1989-1991 гг. (техрегламент)                         | Сарыозек (25 км)      | 240,0          | $K = 10^{-3}$ м/сут             | 146,0                        | Нет ТЭО                   | Поверхностное размещение, карты                                                | Много-слой. глина (8 м)                                     |                       | Проектирование не начато             |

Окончание табл. 2.2

| 1                           | 2                                    | 3                                      | 4                                                                            | 5     | 6                                                           | 7    | 8          | 9                                                                    | 10 | 11    | 12              |
|-----------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------|------|------------|----------------------------------------------------------------------|----|-------|-----------------|
| Бишкек<br>(31, 1992 г.)     | Киргиз-<br>пром-<br>строй-<br>проект | 1991 г. (ис-<br>ходные<br>данные)      | с. Ка-<br>мышовка<br>(65 км)                                                 | 128,0 | УГВ = 30м<br>просадоч-<br>но-сугли-<br>нистый<br>грунт 90 м | 50,0 | Нет<br>ТЭО | Демеркури-<br>зация Hg-<br>ламп, термо-<br>химическая<br>переработка |    | То же | Отло-<br>жено   |
| Красноярск<br>(51, 1992 г.) | Крас-<br>пром-<br>НИИ-<br>проект     | 1992 г. (пред-<br>проект реше-<br>ния) | 3 участка<br>"Волчий<br>Гребень"<br>- 27 км,<br>район<br>Кр ЭЗ<br>(до 40 км) |       | Суглини-<br>стый, УГВ<br>= 25-45 м                          | 64,0 | Нет<br>ТЭО | Вторресур-<br>сы, термо-<br>химическая<br>переработка                |    | "-"   | Начало<br>работ |



## Глава 3. РАЗРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКОЗАЩИТНЫХ СИСТЕМ

В настоящее время в нашей стране и за рубежом сформировались следующие основные варианты экозащитных систем:

1) локальная аэро- и гидроизоляция и стабилизация опасных отходов путем обработки отвердевающими составами;

2) укрытие отходов нанесением на поверхности их отвалов пленкообразующих или пылезакрепляющих составов, сооружения специальных укрытий (саркофагов);

3) захоронение не утилизируемых отходов путем сооружения специальных закрытых емкостей или карт (полигонов).

### 3.1. Стабилизация отходов

Стабилизация отходов основана на опыте использования полимеров, органических и неорганических поверхностно-активных веществ (ПАВ) в различных областях науки и техники. В частности, система "дисперсионная среда (полимер) - твердая фаза (минерал)" используется для стабилизации коагуляционных структур и управления водно-физическими свойствами почвы [42].

Способы отверждения путем сплавления со стеклообразующими составами широко используются для обезвреживания и захоронения РАО [43]. Мышьяк-содержащие и другие высокотоксичные отходы связывают в составе бетонных смесей и металлургических шлаков [44].

Поликомплексные стабилизаторы на основе аминокислотных олиго- и полимеров прошли успешные испытания по предотвращению соле- и пылепереноса на открытых участках дна Аральского моря, по пылеподавлению и локализации радионуклидов на поверхности почв отчуждения Чернобыльской АЭС [45].

Для стабилизации твердых остатков очистки металлургических газов [46] и сжигания бытовых отходов [47], содержащих ртуть, кадмий, свинец и другие тяжелые металлы, предложено использовать хелатообразующие полимеры.

Испытания технологий отверждения (стабилизации) жидких и твердых отходов, шламов, грунтов проведены в США в условиях полигонов шт. Кентукки [48], Нью-Джерси [49] и Орегон [50]. Эти отходы содержали хром, мышьяк, селен, барий, цианиды, органику (полихлор-бифенилы, нефтепродукты). Изучены химические и физические свойства обработанных отходов в целях прогноза их потенциального выщелачивания при длительном хранении.

В табл. 3.1 показаны преимущества и недостатки методов стабилизации отходов [8].

Таблица 3.1

## Основные преимущества и недостатки методов отверждения (стабилизации) отходов

| Метод и области применения                                                                             | Преимущества                                                                                                                                           | Недостатки                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Добавка цемента (токсичные неорганические отходы, скрубберные шламы)                                   | Простота, доступность материалов и оборудования, возможность использования различного рода отходов                                                     | Неустойчивость смеси к кислотным компонентам, необходимость предварительной обработки отходов для удаления примесей, мешающих схватыванию цемента, увеличение общей массы отходов                                               |
| Добавка извести (токсичные неорганические отходы, скрубберные жидкости)                                | Простота аппаратного оформления, дешевизна и доступность извести, процесс хорошо изучен                                                                | Неустойчивость к кислотным растворам, увеличение массы отходов                                                                                                                                                                  |
| Добавка битума, парафинов, полиэтилена с последующей термообработкой (токсичные неорганические отходы) | Устойчивость продуктов в большинстве вредных растворов, степень выщелачивания токсичных соединений ниже, чем в других процессах, хорошая смешиваемость | Невозможность использования для отходов, содержащих летучие соединения, сложное аппаратное оформление, необходимость сушки шламов перед смешиванием, трудности транспортирования конечных блоков (нужны специальные контейнеры) |
| Полимеризация с карбамидо-формальдегидными смолами (токсичные неорганические отходы)                   | Универсальность процесса, низкая удельная плотность                                                                                                    | Потери смолы с отходами, использование катализатора при полимеризации, необходимость специальных перевозок, не всегда устойчивы к биологическому разложению                                                                     |
| Капсулирование (токсичные и растворимые неорганические отходы)                                         | Полная изоляция токсичных отходов от внешней среды, простота хранения                                                                                  | Используется полибутадиеновый слой в сочетании с полиэтиленовым, что удорожает процесс, необходимо специальное оборудование                                                                                                     |
| Сплавление со стеклообразующими соединениями (жидкие токсичные неорганические и радиоактивные отходы)  | Высокоэффективное связывание токсичного компонента                                                                                                     | Высокое потребление энергии, сложность аппаратного оформления из-за применения высоких температур                                                                                                                               |

Стабилизация отходов позволяет повысить степень надежности при их длительном хранении и снижает капитальные затраты на строительство полигонов для захоронения чрезвычайно и высокотоксичных веществ.

### 3.2. Укрытие и консервация отходов

На практике нередко возникают задачи защиты длительно хранящихся опасных отходов от воздействия атмосферных осадков и ветра. В частности, на территории России и Казахстана имеются отвалы, содержащие от 30 до 220 тыс. т высокотоксичных мышьяксодержащих отходов. Удельный эколого-экономический ущерб открытого хранения этих токсикантов составляет 40 руб./т. Каждая тонна мышьяксодержащего отхода 2-го класса опасности содержит  $1 \cdot 10^6$  единиц ЛД<sub>50</sub>. Решение этой проблемы путем строительства полигонов и переработки накопленных отходов требует значительных капиталовложений и времени. Гидроцветметом были разработаны и внедрены на предприятиях цветной металлургии способы обезвреживания и консервации токсичных отвалов путем нанесения твердеющих составов (рис. 3.1) [44], которые выполняют роль противоэрозионно-противофильтрационных экранов и предотвращают перенос водорастворимых и пылеобразующих веществ в ОПС. Величина ежегодно предотвращаемого ущерба на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате (УК СЦК) составила 7,5 млн руб. [51].

Известны биологические и химические методы создания защитных покрытий, которые используются для укрепления откосов железнодорожных путей и горно-рудных отвалов. При биологической рекультивации на поверхности отвалов (откосов) создают дерновый слой и засевают многолетние злаковые травы. Этот метод требует соблюдения строгих агротехнических условий и используется для облагораживания экополигонов. Ценный опыт закрепления пылящих поверхностей хвостохранилищ обогатительных фабрик (ОФ) накоплен в институте "Казмеханообр".

Для химического закрепления пылящих поверхностей предложены различные органические связующие составы: карбамидная [52], мочевинофенолформальдегидная [53] и полиамидная [54] смолы, нефтяной [55] и хлопковый [56] гудроны, битум по ГОСТ 22245-76, продукт сланцепереработки - препарат "Нэрозин", сульфидно-дрожжевая бражка, нитролигнин. Опытные-промышленные испытания латексно-силикатной смеси для закрепления отвалов ОФ дали следующие результаты [57]: расход вяжущего состава 30 - 50 м<sup>3</sup>/га, толщина покрытия 10 - 35 мм, себестоимость 378 - 594 руб./га. Применение химических закрепителей зависит от конкретных условий: видов и свойств отходов, преследуемых целей, климатических факторов и т.д. Многие из полимерных составов малодоступны и дороги.

Следующую группу методов защиты пылящих поверхностей составляют механические, основанные на использовании тяжелых грунтов - суглинков, щебня и гравия, а также бетонных плит, специальных пленок.

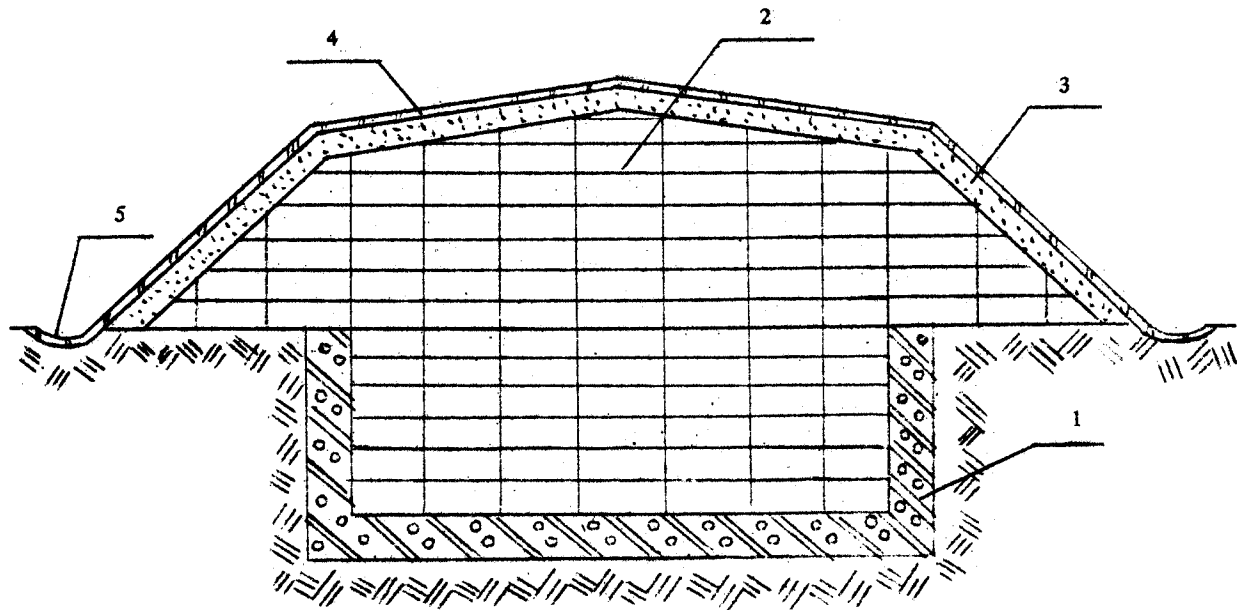


Рис. 31. Временное захоронение (консервация) высокотоксичных мышьяксо-содержащих отходов свинцового производства (разработчик Гидроцветмет):

1 - бетонный котлован; 2 - мышьяксо-содержащие отходы; 3 - грунтовая подложка; 4 - твердеющее бетонное покрытие; 5 - водоотводная канава.

В патенте [58] предлагается капсулирование свалки или участка с помощью пленки из искусственного материала. В США (шт. Нью-Йорк) над свалкой опасных отходов вблизи Ниагарского водопада натянута полиэфирная пленка с виниловым покрытием [59]. Площадь полотна 400×137 м, вес 90 т.

### 3.3. Удаление и захоронение отходов

В мировой практике известны следующие варианты удаления - складирования и захоронения опасных отходов:

- 1) строительство специального наземного полигона [41];
- 2) сооружение подземных емкостей, например, энергией камуфлетного взрыва [60] или использование полостей горных выработок и других геологических мегаформ [61];
- 3) спускание отходов в контейнерах на дно морей и океанов [62 - 66];
- 4) вывод отходов на околоземную орбиту [65, 67].

Каждый из указанных вариантов имеет особенности, достоинства и недостатки в соответствии со своими технико-экономическими показателями и степенью надежности. Из площади суши (29% поверхности планеты) теоретически пригодны для целей складирования - захоронения только 5%, поэтому всерьез рассматривается возможность размещения отходов в толще океанских вод и в космосе. В частности, считается возможным удаление РАО в межпланетное пространство путем их диспергирования или в защитных контейнерах [67]. РАО могут быть выведены после 2000 г. с помощью ракет типа "Сатурн-5" или аппаратов типа "Челенджер" [65]. По данным Бюро технологических оценок Конгресса США, в космос выброшено уже около 2040 т искусственных объектов, являющихся космическими отходами (см. Наука в Сибири, 1991, N 3). Загрязнение морей и океанов продолжается путем аккумуляции промышленных стоков через речные артерии и усиливается прямыми и скрытыми сбросами опасных отходов. Согласно докладу правительства ФРГ, опубликованному в журнале "Штерн", ежегодно в Северное море сбрасывается около 11 тыс. т свинца, 28 тыс. т цинка, 950 т мышьяка, 350 т кадмия, 75 т ртути, до 150 тыс. т нефти (см. Комсомолец Узбекистана, 1990, 14 сент.).

Варианты 3 и 4 опасны тем, что антропогенное загрязнение может выйти за пределы биосферы.

В нашей стране и за рубежом накоплен опыт строительства подземных емкостей для хранения природных и сжиженных газов, нефти, нефтепродуктов в отложениях каменной соли, в газонепроницаемых и плотных горных породах, в отработанных шахтах [60]. Начиная с 50-х гг. практикуется глубинное захоронение (глубина 500 - 2200 м, давление 10 - 60 атм) высокоминерализованных сточных вод нефтепромыслов (300 - 400 г/дм<sup>3</sup>) в водоносные горизонты, надежно изолированные от других горизонтов и от дневной поверхности. В дальнейшем этот опыт

распространился и на захоронение жидких радиоактивных и промышленных отходов (ПО "Пигмент", Тамбов, ПО "Оргсинтез", Новомосковск) [20].

Подземные емкости на глубине до 100 - 120 м сооружаются энергией камуфлетного взрыва в пластичных породах [68]. Они должны соответствовать требованиям по прочности, устойчивости, герметичности и химической совместимости горных пород к хранимым отходам. Разработан способ сооружения емкости с одновременным формированием ее стенок из жидкотекучего бетона (рис. 3.2) [69]. По данному способу проведено опытное захоронение ядохимикатов Сельхозхимии и химических реактивов в Ростовской области и Ставропольском крае.

Для сооружения подземных хранилищ предложено использовать энергию ядерного взрыва [70], причем мнение авторов проекта и экологов расходятся.

Гидроцветметом в 1979 - 1980 гг. разработан и испытан в условиях Лениногорского полиметаллического комбината способ обезвреживания и удаления мышьяксодержащих отходов путем введения в бетоны для закладки горных выработок [44]. При введении в бетоны 0,38% арсенатно-кальциевых осадков и закладке их по действующей схеме рудника на глубине 200 - 300 м содержание мышьяка в шахтных водах не превышало ПДК, равную 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. Внедрению способа помешали психологические барьеры.

В 1973 г. в ФРГ открыто подземное хранилище для особо опасных отходов [71]. Объем хранилища рассчитан на прием 1,2 млн т отходов в течение 30 лет. На выставке "Экология-88" в Донецке фирма "Казагранде" (Италия) представила технологию строительства бетонного сухого дока - хранилища для захоронения высокотоксичных и радиоактивных отходов [72]. Отходы помещают в закрытые металлические емкости, которые укладывают в бетонные контейнеры объемом 18 или 36 м<sup>3</sup> и спускают в камеры дока, построенные с заглублением в грунт. Для строительства дока предусмотрены специальный завод железобетонных изделий, комплекс землеройной, подъемно-транспортной техники (рис. 3.3). Система надежная, но капиталоемкая.

Отторжение земли для строительства полигонов является дорогостоящим мероприятием. В Японии размещение 1 т отходов на поверхности земли обходится в 23 тыс. иен [38]. Поэтому их "прячут" под спортивные площадки, здания и временно изъятые рисовые поля.

Необходимость ликвидации большого количества вновь образующихся и накопленных промотходов вынудила многие страны пойти по пути создания природоохранных полигонов. Антропогенная нагрузка природы такова, что возможность естественного обезвреживания отходов путем их разбавления, биохимического разложения и ассимиляции постепенно исчерпываются. Современные экополигоны проектируются в виде химико-технологических комбинатов, способных осуществлять весь комплекс процессов переработки, обезвреживания и захоронения промотходов. Так, фирма "РТТ" (Израиль) предлагает проект полигона для централизованного приема и переработки отходов [73]. Полигон включает следующие основные объекты:

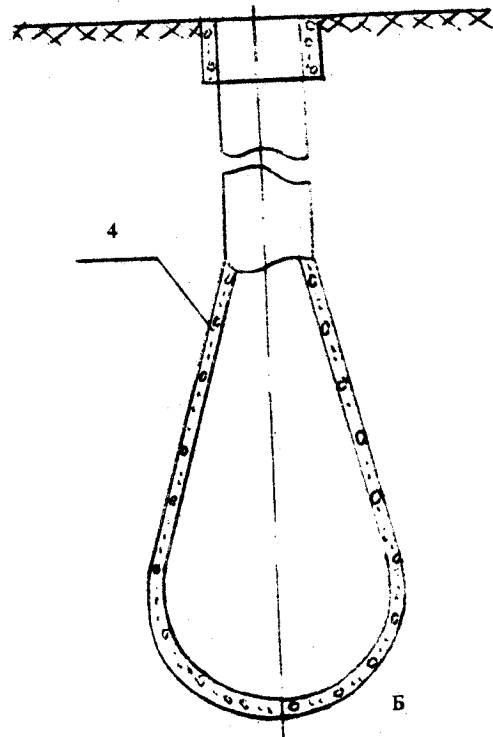
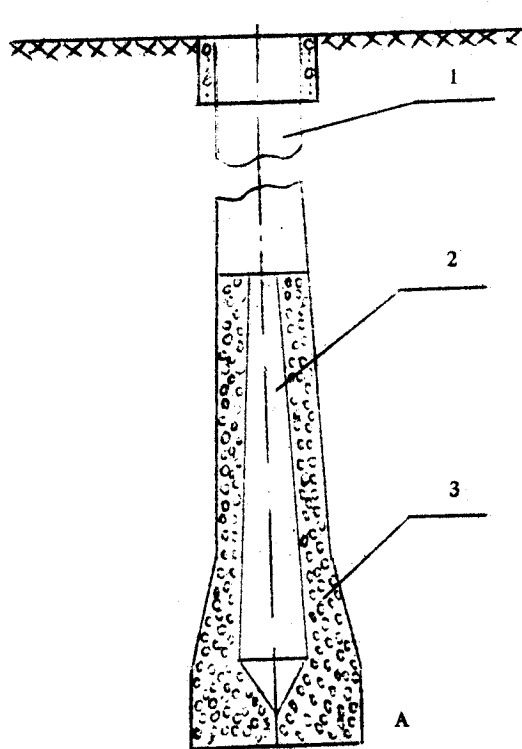
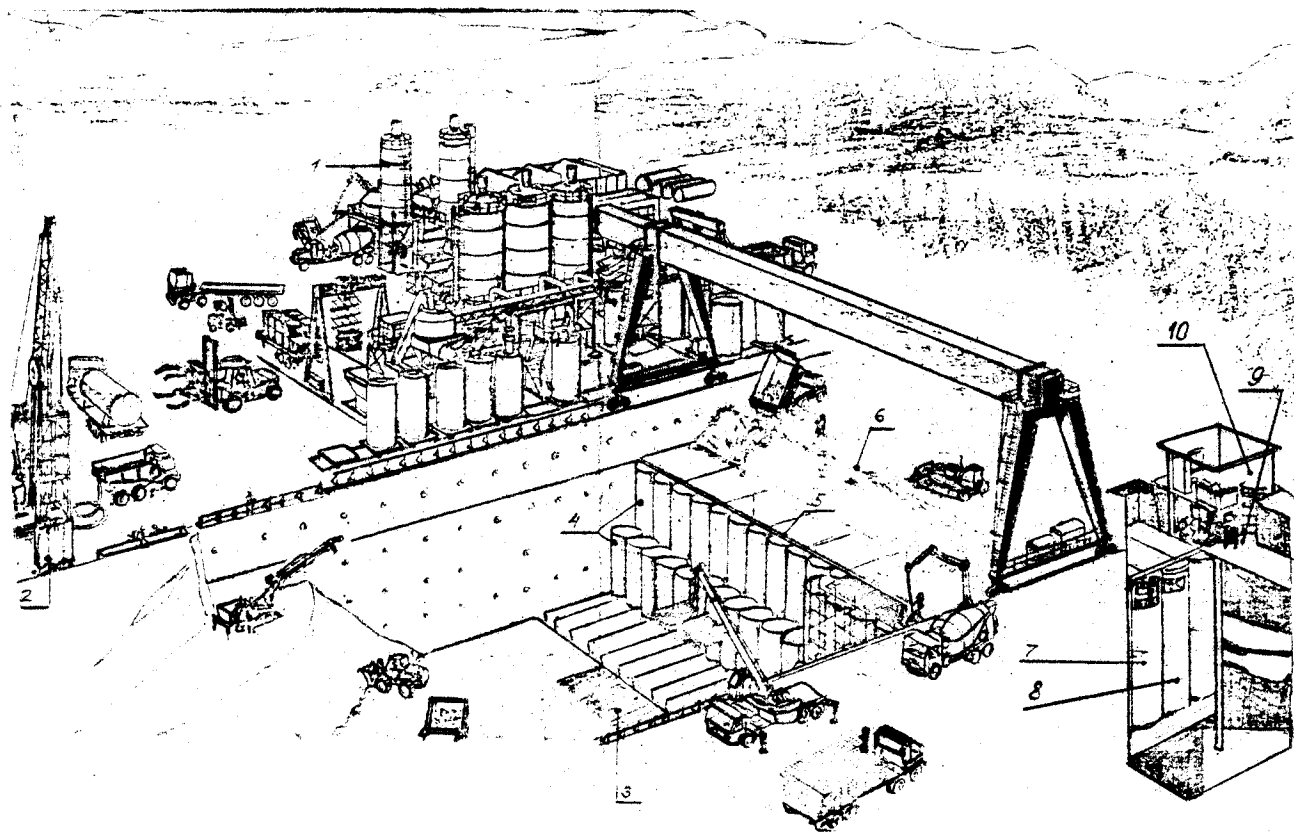


Рис. 3.2. Сооружение подземного хранилища отходов энергией камуфлетного взрыва (разработчик НИИМ и ПМ Ростовского университета):

А - зарядная камера; Б - подземная емкость.  
1 - скважина; 2 - заряд взрывчатого вещества; 3 - бетонный раствор; 4 - бетонная оболочка емкости.





1) химический завод (на площади 5 - 10 га) для нейтрализации кислотных или основных веществ, разложения особо опасных и ядовитых (цианиды, мышьяк и т.д.) и утилизации неорганических отходов (гальванические осадки);

2) бассейны с ПФЭ для приема жидких, осаждения и сушки твердых отходов (2 - 3 га);

3) карты для захоронения - обезвреживания отходов (2 - 5 га);

4) участок для сжигания части (не более 10%) отходов (2 - 5 га);

5) площадки для временного складирования отходов (1 - 3 га);

6) здания для управления технологическими процессами (200 - 300 м<sup>2</sup>), технического персонала, лаборатории (300 - 500 м<sup>2</sup>) и ремонтной мастерской (300 - 500 м<sup>2</sup>).

Энергозатраты снижены до 250 м<sup>3</sup> воды и 10 тыс. кВт·ч на 1000 т отходов.

Стоимость полигона зависит от его мощности. Так, при захоронении 70 тыс. т отходов в год она составляет 56 млн дол. или 800 дол./т.

Эффективность полигонного способа во многом предопределяется выбором места захоронения отходов. В США разработана комплексная система программного обеспечения, предназначенного для оптимизации выбора и обслуживания мест захоронения отходов различного типа [74]. Нормы и правила, регламентирующие все составные части процедуры захоронения отходов, отражены в специальном справочнике [75] и в новых стандартах [76]. В Великобритании предложены следующие методы безопасного удаления промотходов [77]:

термическое обезвреживание отходов и стабилизация твердых остатков с помощью битума;

стабилизация опасных и токсичных отходов путем электрохимической полимеризации с получением монолитного материала;

уменьшение объема твердых отходов их измельчением;

сжигание отходов в высокотемпературной (до 2000°C) установке;

уменьшение объема жидких и полужидких отходов методом центрифугирования.

Территория свалки в Билефельде (ФРГ) разделена на 5 отсеков, предназначенных для раздельного захоронения загрязненной почвы, осадков очистки металлургических газов, гальванических шламов, осадков сточных вод и гипсово-известковых шламов [78]. Во Франции фирма "Sanp. Industries" (создана в 1973 г.) располагает 10 центрами по переработке и принимает половину промотходов страны, исключая полихлорбифенилы и твердые цианиды [79], которые после подготовки

Рис. 3.3. Строительство дока-хранилища для складирования высокотоксичных и радиоактивных отходов (разработчик фирма "Казагранде", Италия):

1 - бетонорастворный узел; 2 - построение стены хранилища; 3 - построение дна хранилища; 4 - контейнеры для отходов; 5 - верхняя часть хранилища; 6 - восстановление грунтовой поверхности; 7 - контейнеры, содержащие бидоны с отходами; 8 - контейнеры с рассыпными отходами; 9 - камера очистки воды и воздуха; 10 - пункт контроля.

перерабатываются в ФРГ. Используются термические и физико-химические методы обезвреживания промوتходов, остатки захоранивают как соединения 1-го класса опасности.

Зарубежный опыт создания полигонного хозяйства отражен в пособии, подготовленном ГосНИИхлорпроектом [80]. Описана технологическая схема полигона: сбор отходов на предприятиях-поставщиках, транспортировка, прием на полигоне, обезвреживание и захоронение. Обсуждены материалы и конструкции ПФЭ-экранов, контроль их герметичности и вопросы проектирования полигонов.

В нашей стране нет достаточного опыта проектирования и строительства природоохранных полигонов. В 1978 г. был построен первый общегородской полигон "Красный Бор" для захоронения ТПО предприятий г. Ленинграда (площадь 50 га). Для размещения полигона использовалось уникальное месторождение четвертичных и нижнекембрийских глин мощностью 30 м. Полигон рассчитан на прием 7,5 тыс. отходов в год. Карты для промотходов представляют собой котлованы и траншеи глубиной 7 - 12 м. Твердые ТПО размещают в котлованы с глиняным экраном с полным использованием их объемов. Особо опасные отходы, содержащие ртуть, мышьяк, цианиды и другие токсиканты, захоранивают в карты в герметичных металлических контейнерах, между которыми засыпают слои глины - 30 см. Жидкие отходы перемешивают с древесными опилками (поглотитель) и размещают в котлованы до 60% объема, сверху засыпают слоем земли. Освоен каскадный метод уничтожения гальванических стоков путем перевода в гидроксиды. Цветные металлы извлекают ионообменной сорбцией. Нефтепродукты расслаивают в бетонном бассейне и верхнюю часть сжигают, а нижнюю - захоранивают. Разработана циклонная печь для сжигания отходов (проектировщик ГИПХ). Тепло используется для упаривания сточных вод. Сверху карты засыпают слоем грунта (вскрышных пород) до 2,0 - 2,5 м и культивируют почвенным слоем 0,3 - 0,5 м.

В 1972 - 1973 гг. Ленинградская комплексная геологическая экспедиция проводила изучение влияния полигона на ОПС путем бурения 11 скважин глубиной 2 - 10 м, отбора и анализа проб грунта и воды. Изменений обнаружено не было.

Благодаря использованию в качестве ПФЭ дешевой местной глины стоимость полигона составила всего 1,6 млн руб. Штат полигона (118 человек) работает в условиях хозрасчета. Несмотря на все эти положительные показатели полигон закрыли в 1991 г. по настоянию депутатов района (Известия, 1991, 1 февр.).

Опыт проектирования и строительства полигона "Красный Бор" был учтен при разработке санитарных правил [12] и строительных норм [41].

До 1984 г. захоронение ТПО носило неорганизованный характер, строились ведомственные хранилища на предприятиях Минхимпрома, Минудобрений и Минцветмета. Добротными природоохранными сооружениями являются полигоны предприятий цветной металлургии для захоронения мышьяксодержащих отходов (проектировщик Гипронибель, 1980 г.). Он построен в виде ячеек размером 64 м и глубиной 6 м (полезный

объем 130 м<sup>3</sup>) из монолитного бетона и из сборных же. железобетонных блоков (толщина стен 300 мм), с гидроизолирующей битумной обмазкой поверхностей. Тем не менее этот полигон стал объектом нападков общественности соседнего села в основном из-за "мышьякофобии".

Уникальные хранилище для захоронения арсенатно-кальциевых отходов (3 тыс. т в год) в толще вечномёрзлого грунта разработано в Республике Саха (Якутия) для Нежданинского ГОКа (проектировщик ПО "Якутзолотопроект", 1989 г.). Отходы складировались в камерах-штольнях диаметром 3 м и длиной 140 м. В камерах зимой и летом температура постоянная, что обеспечивает стабильное состояние отходов. Вход в штольни начинается и заканчивается транспортными и вентиляционными штольнями. В настоящее время на комбинате реализуется технологическое решение по преобразованию мышьяковых отходов в нерастворимую и малорастворимую форму, что делает ненадобным строительство второй очереди хранилища.

Разработаны ТЭО и проекты строительства полигонов в ряде других городов страны, но их строительство не начиналось в основном из-за трудностей согласования отвода земельных участков с общественностью. Так, строительство регионального полигона г. Москвы было намечено на 1988 - 1993 гг. (генпроектировщик Союзводоканалпроект, проектировщик технологической части ГосНИИХлорпроект). Техзадание на проектирование полигона было утверждено в 1985 г. на основе перечня ТПО, составленного в 1983 - 1984 гг., и выбора земельного участка площадью 166,84 га в Загорском районе. Мощность полигона 160 тыс. т ТПО в год, срок 20 лет. Кроме того был предусмотрен участок для подрыва негодных газовых баллонов в количестве 100 шт/год. Проект включает заводы для термического и физико-химического обезвреживания, карты для захоронения отходов. Производительность установки (двух печей для сжигания ТПО) 40 - 50 тыс. т в год. В первую очередь строительства полигона выделены карты для ТПО 1 - 2-го класса опасности в количестве 4 - 5 тыс. т/год, для твердых остатков сжигания отходов 4 - 5 тыс. т/год. Стоимость пускового комплекса 57,9 млн руб.

В Новосибирске было разработано ТЭО полигона стоимостью 102 млн руб. (проектировщик Гипромашпром). Полигон рассчитан на прием ТПО предприятий городов Новосибирска, Бердска и Искитима. В качестве ПФ-экрана карт выбран полимер асфальтобетон, зона выгрузки отходов в карты защищена от атмосферных осадков навесом. Предусматривалось термическое обезвреживание отходов сжиганием. ТЭО полигона обсуждалось в 1988 г. и принято к проектированию. Однако его строительство заведомо было заблокировано жителями Мошковского района, где намечалось размещение полигона.

Опыт проектирования и эксплуатации полигонов для бытовых отходов суммирован в книге [81]. В этой области большую работу проводит Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова.

Таким образом, современные экополигоны, по замыслам их разработчиков, должны осуществлять весь комплекс методов переработки, утилизации, обезвреживания и захоронения разнообразных по составу

промышленных и бытовых отходов. Однако реальное воплощение проектов зависит от капиталовложений. При этом экозащитная эффективность полигона предопределяется уровнем его технической оснащенности и строительства, технологией подготовки и переработки отходов. Вопросы переработки неорганических отходов успешно решаются физико-химическими (например, демеркуризация ртутисодержащих отходов) и химико-технологическими (извлечение цветных металлов) методами. Имеются обзоры по методам переработки металлосодержащих отходов [82] и гальванических шламов [83].

Узким местом в разработке экополигонов остаются вопросы термического обезвреживания отходов. В странах СНГ и США органические отходы составляют 80% твердых отходов [36]. Прямое сжигание горючих отходов снижает их объем на 90%, дает тепловую энергию и остается основным методом обезвреживания [30]. В Швейцарии сжигается 80%, в Японии - 68, Швеции - 50, Нидерландах - 40, Западной Германии - 35, Франции - 36, Австрии - 18% ТБО. В США и Великобритании эти цифры составляют 10 и 8% соответственно. Расходы на сжигание отходов в США оцениваются в 1990 г. - 3,6 и в 1995 г. - 8,5 млрд дол. [15].

Методы сжигания не удовлетворяют экологическим требованиям по двум причинам: во-первых, образуют вторичное загрязнение ОПС вредными газовыми выбросами, во-вторых, в твердых остатках концентрируются некоторые токсичные компоненты (тяжелые металлы, диоксины, и др.). Для преодоления этих недостатков при сжигании хлорорганических соединений предложены варианты предварительной химической обработки [84], каталитического гидрирования (при 300 - 500°C и давлении 50 - 540 бар) [85, 86]. Также разработаны способы сжигания отходов в металлургических [87] и цементных [88] печах, а также использование плазмотронов. Достойной альтернативой термическим методам обезвреживания отходов является биологическое разложение органических веществ с получением биогазов. Так, 1 т спрессованных ТБО после двухлетнего старта может дать 10 м<sup>3</sup> биогаза в год, содержащего 60% метана и 39% диоксида углерода [89]. Со всей территории свалки г. Марселя (Франция) может быть собрано 2,5 млн м<sup>3</sup> биогаза в год в течение 10 лет. Возможности возрождения в США аэробного способа биоразложения органических отходов (компостирование) показаны в обзоре [90]. В Германии и других странах Запада уделяется внимание проблеме старых свалок [91, 92]. В Англии и Уэльсе зафиксировано более 50 тыс. свалок общей площадью 40 тыс. га [93], до 1974 г. на которых допускалось самопроизвольное разложение отходов.

Экологические и технологические аспекты проблемы опасных отходов охватывают широкий круг вопросов. Общая схема ликвидации отходов зависит от конкретных ситуаций [94]. Например, комплекс методов ликвидации мышьяксодержащих отходов производства цветных металлов показан на рис. 3.4.

Затраты на переработку отходов в ЕЭС оцениваются: в 1987 г. - 75, в 1993 г. - 115 и в 2000 г. - 164 млрд фр. [95]. В США переработка 1 т отходов обходится в среднем в 45 дол. [96]. Избегая больших затрат,

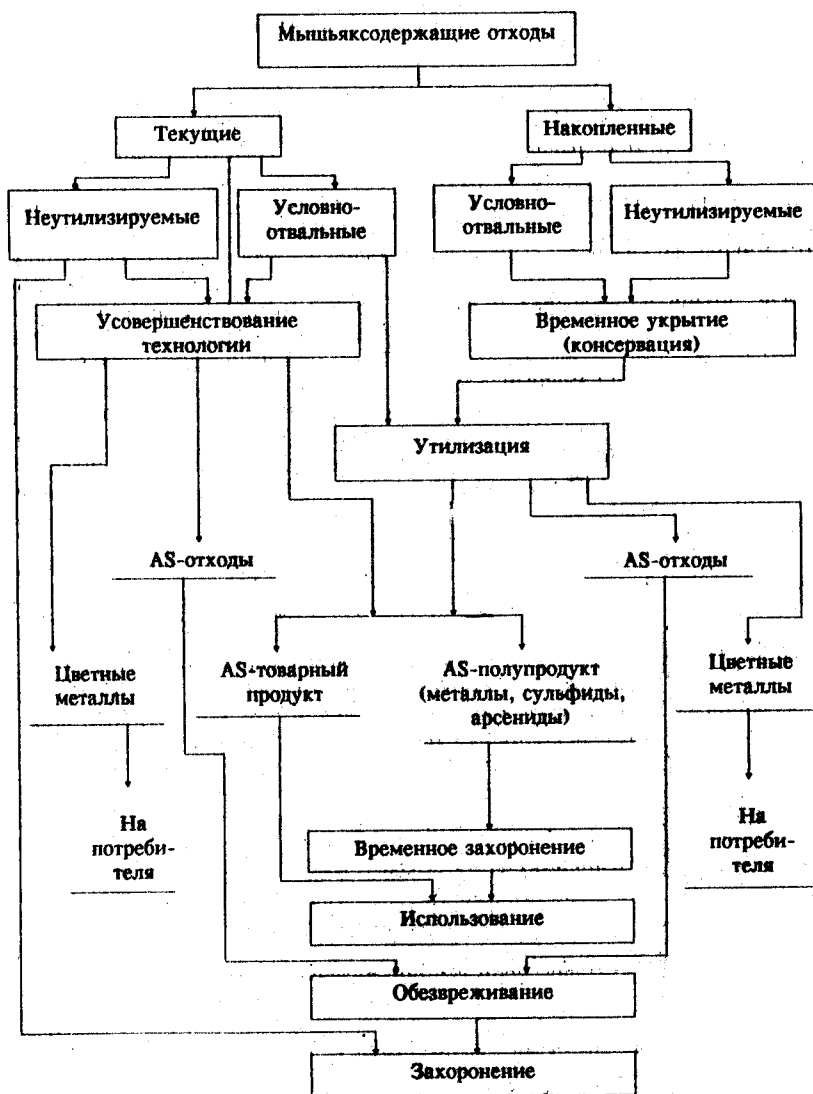


Рис. 3.4. Общая схема ликвидации мышьяксодержащих отходов цветной металлургии

некоторые страны Запада пытаются решить проблему отходов за счет других государств. Так, в 1988 - 1990 гг. в массовой печати прошли публикации об экспорте ядовитых отходов в развивающиеся страны, в частности, в газетах "Ленинградский рабочий", 1988, 29 июля и "Рудный Алтай", 1989, 15 февр. Компания "Лион" (США, шт. Филадельфия) предлагала Никарагуа принимать ежемесячно 230 тыс. т токсичных отходов в течение 5 лет за 66 млн дол. (Правда, 1990, 30 мая). Затраты производителей отходов в этом случае снижались до 5 дол./т. Основным адресатом для "поставки" отходов является Африка. Сама Африка образует в год 285 млн т отходов, из них 226 млн т приходится на долю горно-рудных предприятий [97]. Количество опасных отходов составляет 360 тыс. т в год. Соблазн осуществления "выгодной" сделки с иностранной фирмой по импорту особо опасных отходов был и у российских предпринимателей (Труд, 1993, 17 апр.). Эти примеры показывают не столько экономические, сколько нравственные аспекты решения проблемы отходов.

Экозащитные системы могут быть построены на принципах самоокупаемости. В работе [98] сообщается о росте прибылей компаний Великобритании в 1990 - 1991 гг., занимающихся переработкой пром-отходов: "Leigh Interests" от 14,8 до 26,2, "Heigh" от 69 до 96,7 и "Shanks and McEwan" от 17,4 до 23,9 млн ф. ст. Сферы экобизнеса в Японии охватывают вопросы разработки очистных сооружений, технологий рециклинга отходов, производства природоохранного оборудования, средств автоматизации, оказания информационных услуг [99].

Таким образом решение проблемы отходов определяется не только экологизацией действующего производства и внедрением новых экологически чистых технологических процессов. Важное значение имеют экозащитные системы, комбинированным и универсальным типом которых являются современные экополигоны, концентрирующие в себе все технологические возможности для преобразования и управления химическим составом и свойствами отходов. При заданной проектной мощности по приему всевозможных промышленных и бытовых отходов такие экополигоны могут стать индустриальной основой восстановления качества окружающей природной среды.

Перспективы решения проблемы отходов в России зависят от преодоления экономического кризиса и освоения экономических механизмов природопользования в условиях рынка. Однако ясно, что отложить надолго экологические проблемы невозможно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ публикаций показывает, что имеется необходимый научный задел и полезный опыт для решения проблемы опасных отходов. Минимизация и ликвидация отходов производства и потребления могут быть достигнуты в местах их образования, так и путем использования полигонов и других экозащитных систем. Однако традиционные природоохран-ные полигоны - свалки, являющиеся местами пассивного складирования,

вспомогательными пунктами удаления и захоронения отходов, не отвечают современным требованиям экологической безопасности.

В настоящее время зарождается новая концепция разработки экополигонов, ориентированная на возобновление природных ресурсов и восстановление качества биосферы. Оптимальное сочетание в структуре экополигона технологических решений и экозащитных мероприятий позволяет осуществить весь комплекс процессов переработки, утилизации, обезвреживания промышленных и бытовых отходов, захоронения их конечных остатков. Производственная мощность экополигона определяется в общегородском или региональном масштабе с учетом выхода текущих, количества накопленных опасных и токсичных отходов, необходимости выработки старых свалок, отвалов и т.д.

На основе обобщения отечественного и зарубежного опыта можно выделить следующие ключевые вопросы решения проблемы отходов в Российской Федерации:

1. Сокращение количества текущих и одновременное обезвреживание высокотоксичных промстоков в местах их образования путем перехода на мало- и безотходные технологические процессы.

2. Ревизия старых свалок, отвалов, осуществление первоочередных мероприятий по предотвращению переноса опасных отходов в окружающую природную среду. К ним относятся:

- обработка и укрытие отвалов защитными пленкообразующими и пылезакрепляющими составами;
- локализация свалок и усиление противодиффузионных и противозерозионных экранов;
- стабилизация отдельных видов отходов путем отверждения.

3. Ликвидация накопленных отвалов путем их химико-технологической переработки их в целях утилизации, обезвреживания.

4. Проектирование и строительство экополигонов - комбинатов с полным циклом переработки и обезвреживания поликомпонентного антропогенного сырья (промышленных и бытовых отходов). При этом разработка экополигонов выполняется по следующим принципам:

- переход от ресурсосберегающих технологий к ресурсовозобновляющим;
- гибкие технологические схемы, адаптированные для переработки любых неорганических и органических отходов;
- процессы биоразрушения предпочтительнее, чем термическое обезвреживание отходов;
- безупречная экологическая чистота производства;
- захоронение в картах конечных остатков после обезвреживания отходов;
- полный хозрасчет и экономическая самоокупаемость полигонного хозяйства.

5. Прием на экополигоне и рециркуляция вторичных ресурсов - бытовых и части промышленных отходов.

6. Стартовые капиталовложения и экономическая эффективность экополигонов в условиях рынка могут быть обеспечены:

- за счет инвестиций природоохранных органов и предприятий-поставщиков отходов (принцип "платит тот, кто загрязняет");
- платы за отходы;
- производства и реализации вторичных ресурсов и товарной продукции;
- экономии энергоносителей благодаря выработке биогаза или утилизации тепловой энергии;
- оказания платных услуг и коммерческой деятельности;
- предотвращения эколого-экономического ущерба, наносимого загрязнениями окружающей природной среде.

7. Проведение работы с общественностью региона по преодолению психологических барьеров на всех стадиях предпроектных изысканий, выбору места размещения, проектированию строительства и освоению экополигона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Снуриков А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1986. - 384 с.
2. Чалов В.И., Таужнянская З.А., Дорохина Л.Н. Пути утилизации и обезвреживания токсичных отходов предприятий цветной металлургии // Цвет. металлургия. - 1991. - N 6. - С. 42 - 44.
3. Europe and wastes // Techn., Sci., Meth. - 1990. - N 10. - P. 527 - 528.
4. Толба М. Спасем нашу планету // Деловой мир. - 1992. - 10 сент.
5. Коптюг В.А. Конференция ООН по окружающей среде и развитию (Рио-де-Жанейро, июнь 1992): Информ. обзор. - Новосибирск, 1992. - 64 с.
6. Chemical Waste: Handling and treatment / K.R. Miller. - Berlin: Springer-Verlag. - 1986. - P. 32 - 56.
7. Агес П. Ключи к экологии. - Л.: Гидрометеиздат, 1982. - С. 76.
8. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. - М.: Химия, 1984. - 240 с.
9. Складирование отходов химических производств / В.Д. Семенов, В.П. Батюк, Н.П. Стасюк и др. - М.: Химия, 1983. - 240 с.
10. Титан / В.А. Гармита, А.Н. Петрунько и др. - М.: Металлургия, 1983.
11. Ливчак И.Ф., Воронов Ю.В. Охрана окружающей среды: Учеб. пособие. - М.: Стройиздат, 1988. - 191 с.
12. Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов (Санитарные правила). - М.: Минздрав СССР, 1985. - (Утв. Главн. Гос. Санврачом СССР 29.12.84, N 3183-840).
13. Временный классификатор токсичных промышленных отходов и методические рекомендации по определению класса токсичности промышленных отходов. Утв. Минздравом СССР 13.05.87 и ГКНТ СССР от 15.05.87.
14. Сокращение отходов в Луизиане (США) // Env. - 1990. - Vol. 224, N 19. - P. 18.
15. Обработка отходов в США // Integrated Waste Management. - 1991. - Apr. - P. 8.
16. Гуцайлюк З.В. Учет и контроль производственных отходов. - М.: Финансы и статистика, 1990. - 79 с.
17. Инструкция о порядке единовременного учета образования и обезвреживания токсичных отходов по состоянию на 01.06.90 по форме N 2 - токсичные отходы. Утверждено постановлением Госкомстата СССР 20.02.90 N 23.



18. Экологическая альтернатива. - М.: Прогресс, 1990. - 800 с.
19. Государственная программа по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов СССР на 1991-1995 гг. и на перспективу до 2005 г. // Правит. вестн. - 1990. - N 40.
20. Государственный доклад "О состоянии окружающей природной среды в Российской Федерации в 1991 г." // Зелен. мир. - 1992. - N 39 - 44.
21. Оценка риска загрязнения окружающей среды токсичными химическими веществами, выделяющимися при обработке отходов // Андзэн Когаку = J. Jap. Soc. Safety Eng. - 1990. - Vol. 29, N 6. - P. 468 - 475.
22. Государственный доклад "О состоянии природной среды и природоохранная деятельность в СССР в 1989 г." // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов / ВИНТИ. - 1991. - N 1 - 2.
23. Яблоков А.В. Страна-мутант. Законное дитя больной цивилизации // ЭКОС. - 1991. - N 2. - С. 36 - 39, 64.
24. Антипов Н.И., Васильева Л.Н. О классах токсичности и степени опасности мышьяксодержащих промышленных отходов // Цвет. металлы. - 1992. - N 3. - С. 9 - 11.
25. Политика в отношении отходов в ЕЭС. Стратегия сообщества по управлению отходами // Techn., Sci., Meth. - 1991. - N 1. - P. 9 - 15.
26. Национальная программа энергетики США по развитию автоматизированных технологий восстановления окружающей среды и переработка отходов // Trans. Amer. Nucl. Soc. - 1990. - Vol. 61. - P. 414.
27. Симпозиум по отходам в Берлине. - 1991. - Т. 7, N 1. - С. 27 - 28.
28. Система управления обработкой отходов в Швейцарии / P.H. Brunner, P. Baccini // Preventique. - 1991. - N 39. - P. 11 - 18.
29. Малоотходные и безотходные технологии: Материалы Международной научно-технической конференции стран-членов СЭВ. - М.: Секретариат СЭВ, 1990. - 464 с.
30. Отходы, которые никто не хочет иметь // Nucl. Sci. - 1990. - Vol. 127, N 1733. - P. 50 - 55.
31. Политика рецикла и вторичной переработки отходов / Kurd Goskin // Нэпре Кекайси = J. Fuel Soc. Jap. - 1990. - Vol. 69, N 11. - P. 980 - 993.
32. Две концепции устранения отходов / J. Jobst // Umweltmagazin. - 1990. - N 7. - P. 20 - 21.
33. Совершенствование методов сбора, рекуперации и обезвреживания отходов в странах ЕЭС / В.А. Орлов // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов / ВИНТИ. - 1991. - N 6. - С. 36 - 46.
34. Управление процессами обработки производственных отходов. - 1991. - N 271. - С. 34 - 38, 41 - 42, 44 - 45.
35. Опыт СССР в области использования вторичных материальных ресурсов / В.К. Михайлов, И.В. Царев // Hosp. Druh. Sur. Praha. - 1989. - P. 20 - 28.
36. Сокращение отходов и их рециркуляция в Советском Союзе // Resour. Recycl. - 1990. - Vol. 9, N 9. - P. 70 - 72.
37. Рециклинг: Обзор // Public Works. - 1990. - Vol. 120, N 9. - P. 53 - 56.
38. Иванов О.В., Мельник Л.Г., Шепеленко А.Н. В борьбе с драконом "Когай": Опыт природопользования в Японии. - М.: Мысль, 1991. - 236 с.
39. Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. Федеральная целевая программа. КНТП "Экологическая безопасность России" (1993 - 1995 гг.) // Зелен. мир. - Спецвыпуск, январь 1993 г.
40. Аванпроект экологизации промышленного региона Запорожья. Проспект. - Запорожье: РИП "Выдавец", 1992.
41. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию. СНиП 2.01.28-85. - М.: Госстрой СССР, 1985.

42. Батюк В.П. Применение полимеров и ПАВ в почвах. - М.: Наука, 1978.
43. Натурные испытания остеклованных радиоактивных отходов / М.И. Ожован, И.А. Соболев, А.С. Баринев // Биоиндикаторы и биомониторинг: Материалы междунаро. симпозиума, Загорск, 1991: Тез. докл. - Загорск, 1991. - С. 109 - 111, 264 - 267.
44. Экосистемы обеспечения безопасности металлургического производства как источника рассеяния и накопления техногенных мышьяковых токсикантов в окружающей среде: Проспект. - Новосибирск: Ин-т "Гидроцветмет", 1991. - 20 с.
45. Мухамедов Г.И., Зезин А.Б. Поликомплексные связующие для охраны окружающей среды // Биологически активные полимеры и полимерные реагенты для растениеводства: Тез. докл. 2-го Всесоюз. совещ., Звенигород, 20 - 24 окт. 1991 г. - М., 1991. - С. 20.
46. Связывание тяжелых металлов, содержащихся в пыли электрофильтров, с помощью полимерных реагентов / М. Масуфули // PPM. - 1991. - Vol. 22, N 3. - P. 54 - 68.
47. Выщелачиваемость металлов из летучей золы и эффективность применения полимерных агентов, связующих тяжелые металлы / Safali Masamitsu, Kamiya Masabaschi // Mizu show gijyusu = Water Purif. and Liquid Wastes Treat. - 1991. - Vol. 32, N 9. - P. 497 - 505.
48. Отверждение и стабилизация отходов на опасных свалках / S.B. Sehgal, A. Gronowicz // Coner. Int. Des. and Constr. - 1990. - Vol. 12, N 7. - P. 41 - 44.
49. Стабилизация отходов с использованием Solidtech SJTE технологии / Grude Walter E. // J. Air and Waste Manag. Assoc. - 1990. - Vol. 40, N 3. - P. 310 - 316.
50. Демонстрация процесса отверждения (стабилизации) на свалке. Portable Equipment Salvage Company (США) / Barth Edwin F. // J. Air and Waste Manag. - 1990. - Vol. 40, N 2. - P. 166 - 170.
51. Акционерное общество "УК СЦК": Проспект. - Усть-Каменогорск, 1992. - 34 с.
52. А.с. СССР N 863762.
53. А.с. СССР N 1142645.
54. Патент США N 3677014.
55. А.с. СССР N 460357.
56. А.с. СССР N 723184.
57. Олейников А.Г., Стороженко Н.Д. Составы для закрепления пылящих поверхностей хвостохранилищ // Цвет. металлургия. - 1989. - N 10. - С. 61 - 64.
58. Заявка ФРГ N 3703442.
59. Захлопывание воздушного купола над свалкой // Enz. - 1990. - Vol. 224, N 2. - P. 14.
60. Смирнов В.И., Голицинский Д.М., Мельников Л.Л. Строительство подземных сооружений с использованием камуфлетных взрывов. - М.: Недра, 1981. - 215 с.
61. Подземное захоронение жидких отходов промышленного производства: Проспект. - Минск: ИГиГ АН БССР, 1986.
62. Заявка ФРГ N 3212651.
63. Заявка ФРГ N 3333156.
64. Океан и отходы / Spencer D.W. // Oceanus. - 1990. - Vol. 33, N 2. - P. 5 - 11.
65. Выбор (место) захоронения отходов: космос, земля или море // Ibid. - P. 13 - 17.
66. Исследование биологического действия отходов при их глубоководном захоронении // Ibid. - P. 54 - 62.
67. О перспективах удаления радиоактивных отходов в космос / А.Д. Коваль, В.Н. Коньков, С.В. Лебедев // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации, 1990 / АН СССР, Ин-т проблем механики. - М., 1991. - С. 184 - 185.

68. Глоба В.М., Яковлев Е.И., Борисов В.В. Строительство и эксплуатация подземных хранилищ. - Киев: Будивельник, 1985. - 88 с.
69. А.с. СССР N 614719.
70. Подземные ядерные взрывы ... для улучшения экологической обстановки / А.П. Васильев, Н.К. Приходько, В.А. Симоненко // Природа. - 1991. - N 2. - С. 36 - 42.
71. Химия и жизнь. - 1985. - N 12.
72. Экосистемы: Проспект / Фирма "Казагранде". - 1988.
73. Строительство полигона по переработке и нейтрализации токсичных промышленных отходов химическим методом: Проспект. - Иерусалим: Фирма "Rosal International Technologies". - 1990.
74. Программное обеспечение для анализа мест захоронения отходов / G. Kniegen // Chem. and Eng. News. - 1992. - Vol. 70, N 7. - P. 30 - 31.
75. Захоронение отходов в США // Public Works. - 1990. - Vol. 121, N 5. - P. E/44, E/46, E/48, E/50, E/54.
76. Управление отходами в США // Integrated Waste Management. - 1991. - N 18, Sept. - P. 1 - 8.
77. Безопасное удаление промышленных отходов в Великобритании / K. Hope // Process. Eng. (Gr. Brit.) - 1992. - Vol. 63, N 5. - P. 43 - 45.
78. Обработка отходов - составная часть работ по проектированию свалок / H. Shone, M. Cevrin // Entsorg. Prax. - 1992. - N 12. - P. 12 - 18.
79. Переработка промышленных отходов во Франции // Inf. Chim. - 1991. N 330. - P. 122- 124.
80. Пособие по проектированию полигонов по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов и СНиП 2.01.28-85. - М.: ЦИТП, 1990.
81. Разнощик В.В. Проектирование и эксплуатация полигонов для твердых бытовых отходов. - М.: Стройиздат, 1981. - 104 с.
82. Переработка лома и отходов для извлечения из них ценных компонентов / Reddy Ramana G. // J. Metals. - 1986. - Vol. 37, N 4. - P. 69 - 73.
83. Бек Р.Ю. Воздействие гальванотехнических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба: Аналит. обзор. - Новосибирск, 1991. - 88 с.
84. Безопасное сжигание токсичных отходов после обработки нагретым металлом // New Sci. - 1991. - Vol. 130, N 1774. - P. 28.
85. Гидрирование может обезвредить хлорсодержащие отходы / R. Hofmann // VDU - Nachr. - 1991. - Vol. 45, N 11. - P. 47.
86. Заявка ФРГ N 3917129. Способ экологически чистого обезвреживания отходов.
87. Как переплавить мусор // Химия и жизнь. - 1992. - N 10. - С. 34 - 36.
88. Сжигание отходов в цементной печи // Int. Cem. Rev. - 1991. - Dec. - P. 25 - 28, 30 - 32.
89. Свалка отходов / D.L. Alef // Sci. et Avenir. - 1991. - N 534. - P. 38 - 41.
90. Компостирование отходов в США / Л.М. Крейндин // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов: Обзор. информ. - М.: ВИНТИ, 1989. - N 6. - С. 62 - 82.
91. Проблемы обнаружения и обработки старых свалок / Kuhnelt von Gerd // Mull und Abfall. - 1991. - Vol. 23, N 3. - P. 155 - 164.
92. Старые свалки в 5 новых федеральных землях ФРГ. Состояние, обнаружение и оценки / J.Ruppe // Wasserwirt. Wassertechn. - 1991. - Bd 41, N 3. - S. 85 - 89.
93. Свалочное наследство / N.R. Pye // Mining J. - 1991. - Vol. 317, N 8140, Suppl. - P. 9.
94. Максимов И.Е. Ликвидация мышьяксодержащих отходов - основное

направление повышения экологической безопасности производства тяжелых цветных металлов. Создание экологически чистых малоотходных технологий в производстве тяжелых металлов и повышение комплексности использования сырья: Тез. докл. - М.: ЦНИИцветмет, 1991. - С. 26 - 30.

95. Промышленность и службы защиты окружающей среды в 1992 г. Технологические и рыночные перспективы в переработке отходов в ЕЭС / P. Souet // *Galvanoorganic - Treat. Surface.* - 1990. - Vol. 59, N 611. - P. 977 - 979.

96. Оборудование для обработки отходов / R.S. Bishoji. - 1991. - Vol. 10, N 10. - P. 36, 42 - 43.

97. Кто выигрывает от загрязнения // *Chemsa.* - 1991. - Vol. 17, N 6. - P. 137 - 138.

98. Эффективность утилизации химических отходов // *Chem. Brit.* - 1991. - Vol. 27, N 8. - P. 693.

99. Экобизнес - современное состояние и перспективы (Япония) / Т. Аояма // *MOL.* - 1991. - Vol. 29, N 1. - P. 26 - 31.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

## Глава 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Важность экономного использования материальных ресурсов не требует обоснований даже в условиях нынешнего хаотического состояния российской экономики. Надо полагать, что не всегда наша экономика будет находиться в таком положении.

В мире непрерывно растет потребность в исходном сырье и материалах, а производство их обходится все дороже. Химическая промышленность (ХП) отличается очень большим удельным расходом сырья на единицу продукции. Стоимость сырья, материалов и полуфабрикатов (в ценах 1986 г.) в себестоимости продукции ХП составляла 54%, колеблясь от 31% в азотной до 88% в лакокрасочной (табл. 1.1).

Конечно, в настоящее время структура себестоимости совершенно иная, однако, эти данные можно использовать как относительные характеристики.

Материальный индекс - суммарный расход сырья и вспомогательных материалов на единицу массы готовой продукции (обычно тонны), в ХП весьма велик, особенно в производствах органического синтеза. Например, на многостадийных производствах красителей, он может составлять от 5 до 35 тонн и более на тонну [2]. Естественно, что в таких случаях особенно остро стоит вопрос о сокращении количества отходов, в том числе и использования отходов в качестве вторичного сырья.

Цель настоящего краткого обзора - обозначить возможные пути использования отходов и побочных продуктов в качестве сырья для производств

Т а б л и ц а 1.1

Основные статьи затрат в стоимости продукции отраслей ХП, %  
([1], уровень цен 1986 г.)

| Затраты                                               | ХП в целом | Основная химия | Азотная | Лакокрасочная | Пласт-массы | Орг. полупр. |
|-------------------------------------------------------|------------|----------------|---------|---------------|-------------|--------------|
| Сырье, материалы и полуфабрикаты (за вычетом отходов) | 54,0       | 55,0           | 31,2    | 88,2          | 71,5        | 61,4         |
| Топливо и энергия на технологические цели             | 13,2       | 12,5           | 33,0    | 0,4           | 4,0         | 7,3          |
| Основная и дополнительная зарплата                    | 5,0        | 3,8            | 3,7     | 1,3           | 4,3         | 4,4          |

органического синтеза. Не пытаюсь объять необъятное, мы не касаемся вопросов вторичного использования отходов от механической и механохимической переработки сырья и материалов (полимерной, лесной и целлюлозно-бумажной промышленности). Мы также не рассматриваем вопросы обезвреживания, хранения и уничтожения отходов. К сожалению, настоящий обзор такого типа не может дать читателю достаточно полную информацию, поскольку неясно - кто и что в настоящее время действительно производит, приводимые же литературные сведения о состоянии дел за рубежом, как показывает практика, вряд ли могут быть полезными сейчас реальному производству из-за экономического кризиса, однако введем некоторые определения, упорядочивающие дальнейшее рассмотрение проблемы.

Вторичные материальные ресурсы (ВМР) - отходы производства и потребления, которые на данном этапе развития науки и техники могут быть использованы в народном хозяйстве как на предприятиях, где эти отходы образуются так и за их пределами [3]. К ВМР не относятся возвратные отходы производства, которые могут быть использованы повторно в качестве сырья в том же технологическом процессе, где они образуются.

В промышленности органического синтеза обычно идет комплексная физико-химическая переработка сырья, в результате которой помимо готового целевого продукта образуются побочные продукты и отходы производства.

Побочные продукты - продукты физико-химической переработки сырья, не являющиеся целью производства, но получаемые в данном технологическом процессе параллельно с основным продуктом, могут быть использованы в качестве исходного сырья на других производствах или готовой продукции. Побочные продукты нередко являются товарными, т.е. имеют нормативные документы и цену. Нередко производитель планирует их получение и сбыт наряду с основным продуктом.

Отходы производства - продукты физико-химической переработки сырья, не являющиеся целью производства, которые могут быть использованы в качестве исходного сырья (или готовой продукции) после их переработки.

Побочные продукты и отходы могут получаться, как в следствие содержания в сырье компонентов, не используемых в данном процессе, так и в результате нежелательных но неизбежных в данном процессе физико-химических преобразований.

ВМР можно подразделить на используемые и неиспользуемые. Понятие "используемые" пояснений не требует. Неиспользуемые ВМР - отходы не используемые из-за отсутствия капитальных вложений в их переработку, потребителя или разработанных организационно-технических мероприятий по их применению.

Классификация ВМР вопрос достаточно сложный и многоаспектный. Она может быть проведена [3]:

- по отраслям промышленности;
- технологическим процессам;
- видам ресурсов;
- степени использования;
- агрегатному состоянию ВМР.

Не касаясь преимуществ и недостатков той или иной классификации, для данного обзора принята смешанная классификация ВМР по отраслям промышленности и степени использования.

По вопросам классификации отходов в нашей стране см. также [2], в Венгрии и ГДР [4], в разных странах [5], о деятельности ФАО ООН в этой области см. [6].

## Глава 2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

Общим вопросам использования ВМР посвящено большое количество публикаций. С нашей точки зрения более полезными для практики являются публикации, освещающие ситуацию в нашей стране (в ее бывших границах). Можно отметить общие работы [7 - 11], а по зарубежным публикациям - [12 - 14]. Из этого перечня следует выделить обстоятельную монографию [9], в которой разработка и внедрение систем переработки ВМР рассматривается как основное направление развития безотходных технологий. Как известно, полностью безотходных технологий не бывает, можно говорить о большей или меньшей замкнутости цикла и комплексной переработке ВМР, о критериях оценки безотходности химико-технологических процессов [24].

Аналитические обзоры по проблеме см. [15, 16], обзорную информацию ВИНТИИ см. [17]. Структура использования ВМР в Западной Европе рассмотрена в работе [18]. Обзор библиографической информации за 1965 - 1983 гг. по проблеме "Охрана окружающей среды", где рассматриваются и проблемы ВМР, см в [19].

По настоящему эффективным использование ВМР может стать при двух условиях: во-первых, наличии достаточно полной и легко доступной информации по источникам и наличию реализуемых отходов; во-вторых, выгодной экономической конъюнктуре.

О создании в России автоматизированных банков данных по отходам промышленных предприятий и технологиям их использования см. [20], о деятельности Канадского информационного фонда по обмену промышленными отходами см. [21].

Естественно, что вопросы ценообразования и отпускных цен ВМР тесно связаны с реальными перспективами их использования. В существующей в России экономической ситуации вопросы в проблемах ВМР остаются наиболее неясными. Прежние критерии и нормы уже не действуют, а новые - в процессах становления. Так, Председатель Комитета РФ по химической и нефтехимической промышленности В.П. Иванов предлагает освобождать от налогообложения прибыли, получаемые от реализации продукции, выработанной из производственных отходов, причем эти льготы должны распространяться на весь период окупаемости внедряемого новшества [22].

О проблемах эффективности использования ВМР в хозяйстве Приморского края см. [23].

Зарубежные публикации по экономике использования ВМР говорят о

быстрой окупаемости затрат на исключение отходов [25]. Тенденции в направлении использования ВМР в странах ЕЭС свидетельствуют о появлении нового критерия при установлении цен на конечную продукцию - степени экономического ущерба, нанесенного при производстве. Сейчас отходы в странах ЕЭС используются на 60% [26]. Глава ЭПА Рейли заявил, что важной целью национальной политики США будет фундаментальные изменения в ресурсопользовании, в частности всемерное поощрение рециклизации отходов. В ближайшие 5 лет закроется треть действующих свалок [27]. О стоимости захоронения не утилизируемых отходов в ФРГ см. [28].

## Глава 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВМР В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

### 3.1. Химическая промышленность

Общую информацию см. [29, 30]. О путях сокращения отходов на предприятиях МХП см. в [31], где отмечено, что в МХП к 1982 г. по сравнению с 1975 г. в 3 раза увеличилось количество промышленных отходов, используемых в качестве ВМР. Вопрос о ВМР на предприятиях Минудобрений и области применения отходов обсуждаются в [32] с приведением библиографии.

Об использовании отходов в химической промышленности Азербайджана см. [33]. В Белоруссии на предприятиях МХП утилизируется до 78% отходов [34].

Промышленность органического синтеза (конкретные примеры использования ВМР). Из отходов производства акрилонитрила и адипиновой кислоты фирма "Дюпон" производит 15 различных химических продуктов [35]. Используются отходы, содержащие двухосновные эфиры, ацетонитрил, 2-метилпентаметилендиамин. Двухосновные эфиры используются в качестве растворителей для химистки (заменяя ацетон и хлористый метилен). К 2000 г. фирма рассчитывает получить от ВМР доход 250 млн дол., в то время как стоимость захоронения отходов составила бы 100 млн дол.

Отходы производства диметилтерефталата используются для синтеза алкидных олигомеров [36]. Используется кубовый остаток от дистилляции после первой перекристаллизации (КОДФ). Олигомеры синтезируются из глицерина (14 - 20%), таллового масла (40 - 50%) и КОДФ (36 - 43%).

Отходы катализаторов в производстве мономеров (катализатор синтеза стирола КС-4) используются для получения пигментов в строительных лакокрасочных композициях [37]. Отходы гидроксилсодержащих соединений от производства ксилита идут для получения простых и сложных олигоэфиров - компонентов лакокрасочных материалов [38].

Отходы меламина (осадок от сульфирования с формальдегидом) используется в производстве ПАВ-диспергаторов [39].

В производстве катализаторов алкилирования бензола используют



алюминийсодержащие отходы кабельной промышленности [40].

Ряд работ касается использования отходов производства капролактама и промежуточных продуктов его получения:

а) утилизация отходов производства циклогексана из бензола [41] и перспективы переработки этих отходов на будущее (кислоты глутаровая, янтарная, валериановая, капроновая, окси- и кетокислоты и их эфиры). См. также [44] - получение из выделяемых карбоновых кислот смазочных материалов;

б) использование отходов в стройматериалах - сточные воды в качестве пластифицирующих добавок для бетонных смесей [42, 43];

в) использование отходов в полимерных композициях этерификация выделяемых кислот аллиловым спиртом с получением диаллиловых эфиров - сшивающих агентов ненасыщенных полиэфирных смол [45].

### 3.2. ВМР в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

Обобщенный и весьма полезный справочный материал по вторичным материальным ресурсам в данных отраслях промышленности содержится в справочнике [3], в котором приведены данные по образованию и использованию ВМР в нефтеперерабатывающей промышленности (кислые гудроны, отработанная серная кислота, отработанные масла), промышленности органического синтеза (например, отходы производства бутиловых спиртов, фенола-ацетона, синтетических жирных кислот, альфа-метилстирольной фракции), промышленности СК и ряда других подотраслей, не обсуждаемых в настоящем обзоре (РТИ, асботехнические изделия, шинная промышленность). Фактический материал в справочнике [3] изложен с достаточной полнотой. Естественно, что приводимые методические основы расчетов эффективности и прочие экономические показатели представляют сейчас лишь исторический интерес.

Серьезной проблемой для нефтепереработки является утилизация отработанных катализаторов, особенно в гидрокрекинге и крекинге в псевдооживленном слое. Сейчас в США широко распространенное ранее использование этих отходов в дорожном строительстве затруднено в связи с законом, принятым в 1990 г., по которому любые опасные отходы, имеющие стандартные методики переработки, запрещены к захоронению в грунте [46]. Из отработанных катализаторов там сейчас стремятся выделить активные металлосодержащие компоненты - трисульфид молибдена, пентоксид ванадия, тригидрат оксида алюминия, Ni-Mo концентрат и др. [4].

Работа [47] посвящена использованию кубовых остатков от перегонки нефти в качестве связующих для формирования мелкозернистого топлива в брикеты (что весьма распространено в ФРГ и, к сожалению, мало прививается у нас для бытового использования).

Предлагается использовать кислые гудроны (отходы сернокислотной очистки нефтепродуктов) для получения ПАВ (водорастворимых ам-

монийных солей, пригодных для использования как в пресной, так и в морской воде) [48]. Об использовании кислых гудронов и нефтяных шлаков в дорожном и коммунальном строительстве см. [49].

Об использовании отходов нефтехимических предприятий для увеличения нефтеотдачи пластов см. [50].

См. также обзор [51] и монографию [52].

Об утилизации отходов микробиологической промышленности см. [53, 54].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ланидус А.С. Экономическая оптимизация химических производств. - М.: Химия, 1986. - С. 19.
2. Гуревич Д.А. Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей. - М.: Химия, 1980. - С. 13.
3. Вторичные материальные ресурсы нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (образование и использование): Справочник. - М.: Экономика, 1994. - С. 8.
4. Hatas G. // Technica. - 1980. - Vol. 24, N 6. - P. 20 - 21.
5. Bonnyai Z. // Epites Mindseg. - 1980. - N 2. - P. 28 - 41.
6. Barreveld W.H. // Ind. and Environ. - 1980. - Vol. 3, N 1. - P. 10 - 11.
7. Хайбуллина Н.Е. Комплексное использование сырья в промышленности. Челябинск: Юж.-Урал. кн. изд-во, 1986.
8. Стопоров С.Г. Минимизация отходов в различных отраслях промышленности: Обзор. информ. // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов / ВИНТИ. - 1989. - N 1. - С. 46 - 61.
9. Цыганков А.П., Болотский О.Ф., Сенин В.Н. Технический прогресс - химия - окружающая среда. - М.: Химия, 1979.
10. Табурчак П.П., Куменов Б.З. Проблемы улучшения использования отходов химических производств. - Казань: Казан. ХХТ, 1979. - С. 79 - 82.
11. Турбаев Э.А. Комплексное использование сырья и отходов в промышленности. - Алма-Ата, 1981.
12. Abproutknutzung, Deutsch Verl. Grundstoffind. - Leipzig, 1979.
13. Lipphardt G. // Chem.-Ingenieur-Technik. - 1989. - Bd. 61, N 11. - S. 855 - 860.
14. Horlderread J. // Ind. Develop. - 1980. - Vol. 149, N 3. - P. 10 - 11.
15. Гоголев И.Я. Охрана природы и рациональное использование природных ресурсов: Аналит. обзор / ГКНТ, ВНИЦентр. - М., 1991.
16. Макаров С.В., Белов Д.В. Ресурсосбережение и переработка отходов: Аналит. обзор / ГКНТ, ВНИЦентр. - М., 1990.
17. Проблемы окружающей среды и природных ресурсов: Обзор. информ. / ВИНТИ. - 1991. - N 9. - С. 106 - 119.
18. Синцеров Л.М. // Изв. АН СССР. - 1991. - N 1. - С. 54 - 60.
19. Филогенова С.П., Роговская И.Ф. Проблемы совершенствования информационного обеспечения научных исследований. - Л., 1986. - С. 156 - 174.
20. Сеитбетова и др. Обезвреживание и утилизация твердых отходов: Тез. докл. на конф. 16-17 мая в МХТИ. - Пенза, 1991. - С. 82 - 83.
21. Laughlin R.G.W. Theory and Pract. Waste Manag. Proc., 2nd Int. Symp. Waterloo, June 18-20, 1980. - Oxford, 1982. - P. 41 - 52.
22. Иванов В.П. // Хим. пром-сть. - 1993. - N 5. - С. 3 - 5.
23. Силантьева Е.А. Проблемы эффективности использования вторичных материальных ресурсов. Препринт Владивост. Ин-та экон. и междунар. пробл. освоения океана. - 1991.

24. Абдрахманов Ю.Р. О критериях оценки безотходности химико-технологических процессов. - Уфим. нефт. ин-т, деп. в ЦНИИТЭнефтехим, N 158-нх89.
25. Pearson B. // Spec. Chem. - 1990. - Vol. 10, N 7. - P. 511, 513.
26. Recuperation, 39 - 40, (1990). - P. 39 - 40; Использование материальных ресурсов за рубежом, вып. 4, (1990).
27. Dombrowski C. // World Wastes. - 1989. - Vol. 32, N 5. - P. 39.
28. Tabasaran C. // Pure and Appl. Chem. - 1980. - Vol. 52, N 8. - P. 1985 - 1989.
29. Schirmer W. // Spektrum. - 1989. - Vol. 20, N 6. - P. 20 - 22.
30. Tiltmann K.O. // Entsorgungs Praxis. - 1989. - N 1 - 2. - P. 22 - 25.
31. Левченко М.Н. Рациональное использование природных и энергетических ресурсов. - М., 1986. - С. 88 - 90.
32. Стреженова Н.И. и др. // Тр. Уральск. НИХИ. - 1984. - Т. 57. - С. 7 - 13.
33. Алекперов Г.Я. Проблемы рационального использования вторичных ресурсов и отходов промышленности Азербайджана. - Баку: Элм, 1991.
34. Павловская В.Э., Пешевич Т.А., Гайдук Л.Н. Внедрение безотходных и малоотходных технологий - путь к решению экологических проблем: Тез. докл. науч.-практ. конф. в Гродно. 18-19 окт. 1988. - Минск, 1988. - С. 67 - 68.
35. // Chem. and Eng. News. - 1990. - Vol. 68, N 43. - P. 13.
36. Салистый С.М. // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1991. - N 3. - С. 52.
37. Яичук В.А. и др. Тез. докл. Казань 25-27 окт. 1989.
38. Ривкина Т.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1991. - N 3. - С. 8 - 9.
39. Ind. and Eng. Chem. - 1989. - Vol. 28, N 4. - P. 500 - 504.
40. Шутько А.П. // Вестн. КПИ, хим. машиностр. и техн. - 1981. - N 17. - С. 92 - 96.
41. Gilbowski S., Dalczerzak K. // Przem. Chem. - 1980. - Vol. 59, N 2. - P. 70 - 71.
42. Абдуллаев Ш.А. и др. XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Доклады и сообщения, Т. 2. - М., 1989. - С. 408.
43. Заказов В.Ф., Воронцова Т.Г. Вторичные ресурсы - резерв экономики и улучшения окружающей среды: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ. - Сумы, 1987. - С. 61 - 62.
44. Mehta K.J. et al. // Chem. Eng. World. - 1990. - Vol. 24, N 3. - P. 63 - 65.
45. А.с. СССР 2689548 / В.М. Савоськин и др., приор. от 18.09.78.
46. Corbett R.A. // Oil and Gas J. - 1990. - Vol. 88, N 10. - P. 33 - 36, 38.
47. Заявка ФРГ 2911779 от 26.03.79.
48. Мамедов Ф.Н., Мамедов Ф.А. XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Доклады и сообщения, Т. 2. - М., 1989. - С. 390.
49. Ганюшкин В.А. и др. Анализ окружающей среды. - Горький: Горьк. госун-т, 1990. - С. 34 - 47.
50. Головкин С.М., Вайсман М.Ш. // Нефтепромысловое дело. - 1980. - N 9.
51. Глазун И.Л., Петров В.Н., Тимофеев Г.А. Пиролиз твердых отходов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: Темат. обзор ЦНИИ информ. и техно-экон. исследований нефтеперерабат. и нефтехим. промышленности // Охрана окружающей среды. - 1981.
52. Никулин С.С. и др. Отходы и побочные продукты нефтехимического производства - сырье для органического синтеза. - М.: Химия, 1989.
53. Стронгин В.И. Охрана окружающей среды на предприятиях медицинской и микробиологической промышленности СССР: Тез. докл. Всесоюз. НТК. Ново-полоск, 25-26 окт. 1988 г. - М., 1988. - С. 55.
54. Родионов А.И. Биотехнологические и химические методы охраны окружающей среды, Всесоюз. симп., Самарканд, 1-3 нояб. 1988 г. - Самарканд, 1988. - С. 4.

## МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ И УНИЧТОЖЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ (ХОО)

Бурное развитие химической промышленности, в том числе отраслей хлорорганического синтеза, потребляющих до 75% всего выпускаемого хлора, обусловлено производством продукции, сочетание физических, физико-химических и химических свойств которой удовлетворяет требованию таких масштабных потребителей, как производство пластмасс, синтетических волокон, лаков, а также электронной, металлообрабатывающей, машиностроительной, химико-фармацевтической промышленности, бытовой химии и т.д. Увеличение объемов выпускаемой продукции сопровождается образованием соответствующего количества отходов (см. примеры в таблице) из-за наличия примесей в сырье, неполноты протекания реакций и образования побочных продуктов [2 - 4].

По данным, приведенным в работе [4], примерные количества ХОО в промышленно развитых зарубежных странах составляют (тыс. т/год): в Западной Европе - от 300 до 350; в США - от 260 до 300; в Японии - от 120 до 150. Общее количество ХОО в мировом масштабе достигает миллионов тонн, причем основная часть отходов представляет собой трудно-, а часто и неразделимую смесь хлорсодержащих соединений. В.Н. Дмитриев к ХОО относит следующие отходы [5]:

- отслужившие свой срок изделия из хлорированных полимеров - поливинилхлорида, хлоропренового каучука, хлорированных полиэфиров, полистиролов, полиамидов;
- отработанные смеси жиров и масел с хлорорганическими растворителями - трихлорэтиленом, метилхлороформом, четыреххлористым углеродом, образующиеся при обезжиривании и расконсервации оборудования и материалов в машиностроении, радиоэлектронике и т.д.;
- исчерпавшие ресурс диэлектрики, в основном хлорированные дифенилы и трихлорбензолы из электрических трансформаторов и конденсаторов;
- пришедшие в негодность пестициды;
- не утилизируемые легкие фракции; кубовые остатки и смолы предприятий хлорорганического синтеза;
- сточные воды и абгазы, образующиеся при производстве и применении хлорорганических продуктов.

В общей массе генерируемых ХОО доля каждого из названных видов отходов различна (наибольшая - хлорполимеры), а проблемы при их

---

\* Кроме источников использованы и ссылки, упоминаемые в них.

Характеристика отходов некоторых хлорорганических производств [1]

| Производства                            | Количество хлорорганических отходов; кг/т продукции | Содержание хлора в отходах, % | Состав отходов, %      |                                                 |                          |                              |                                      |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
|                                         |                                                     |                               | Хлорпроизводные метана | Хлоруглеводороды C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | Тяжелые хлоруглеводороды | Хлорароматические соединения | Хлоркислород-содержащие углеводороды |
| Метиленхлорида и хлороформа             | 90 - 100                                            | 88 - 90                       | 70 - 85                | 10 - 15                                         | 2,2 - 4,7                | —                            | —                                    |
| Винилхлорида (сбалансированным методом) | 25 - 35                                             | 70 - 75                       | 6,8 - 7,6              | 72 - 76                                         | 10 - 15                  | 11 - 12                      | —                                    |
| Винилиденхлорида (через винилхлорид)    | 150 - 200                                           | 74 - 75                       | —                      | 98 - 99                                         | 1 - 2                    | —                            | —                                    |
| Дихлорэтана                             | 10 - 30                                             | 75 - 76                       | —                      | 90 - 94                                         | 6 - 10                   | —                            | —                                    |
| Трихлорэтилена                          | 18 - 20                                             | 84 - 85                       | —                      | 94 - 95                                         | 5 - 6                    | —                            | —                                    |
| Эпихлоргидрина                          | 200 - 210                                           | 62 - 65                       | —                      | 55 - 60                                         | 18 - 20                  | —                            | 20 - 23                              |
| Хлоропренового каучука                  | 250 - 260                                           | 38 - 40                       | —                      | 60 - 62                                         | 38 - 40                  | 1,5 - 2                      | —                                    |

обезвреживании практически одинаковы. Среди них - высокая химическая устойчивость и токсичность, а также острый дефицит коррозионно-устойчивых материалов и оборудования для создания установок обезвреживания ХОО. Устойчивость ХОО в окружающей среде приводит к их рассеиванию на большие расстояния в водных потоках или на аэрозольных частицах и накоплению в объектах окружающей среды: почве, воде, живых организмах. Биоаккумуляция по звеньям пищевой цепи приводит к росту содержания хлорорганических соединений (ХОС) в живых организмах в  $10^2 - 10^4$  раз по сравнению с их концентрацией в воде [6]. При этом следует учитывать, что в перечне приоритетных токсичных органических загрязнителей окружающей среды (111 наименований) 57 - ХОС [7]. Особую опасность среди ХОС, как выяснилось за последнее десятилетие, представляют содержащиеся в них в виде примесей или образующиеся при нагреве или пиролизе полихлорированные ароматические соединения, объединяемые общим термином "диоксины". По опасности для человека и глобальным экологическим последствиям эти ксенобиотики не имеют себе равных среди других загрязнителей [6 - 12]. Поэтому при выборе методов обезвреживания и уничтожения ХОО этот фактор наряду с другими является чрезвычайно важным.

Экологическая опасность ХОО имеет две составляющие: собственно отходов, а также веществ и продуктов, получающихся при их разложении или переработке. Отходы предприятий хлорорганического синтеза часто содержат весьма токсичные компоненты, а хлорорганические полимеры малотоксичны, однако, при нагреве и пиролизе как полимеры, так и неполимерные хлорорганические вещества образуют токсичные продукты, среди которых могут быть хлор, фосген и диоксины. По этой причине технология обезвреживания ХОО должна учитывать возможность образования токсичных веществ в ходе переработки и не допускать их выброса в окружающую среду в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации [13].

Для утилизации и детоксикации ХОО используются разные методы, которые можно отнести к двум группам: методы, приводящие к полной деструкции ХОС (сжигание, УФ-озоновое окисление, пиролиз, каталитическое окисление, дехлорирование оксидами металлов [3 - 6, 14 - 19]), и методы, приводящие к удалению хлора при сохранении углеродной основы молекулы (гидролиз щелочными растворами, восстановительное дехлорирование, восстановление водородом или электрохимическое и т.д. [16, 19 - 24]). Дополняют этот перечень биологические методы обезвреживания, а также плазмохимический, электрокрекинг, фотохимический и радиолит, или сочетание различных современных методов.

Как отмечает В.Н. Дмитриев [5], правильный выбор метода обезвреживания ХОО важен не только в экологическом, но и в экономическом отношении, ибо квалифицированное и полное обезвреживание ХОО стоит дорого, так как приходится применять специальные методы, аппаратуру и материалы, а затраты в данном случае значительно выше, чем при обезвреживании обычных органических отходов. Так, стоимость установок обезвреживания ХОО на предприятиях хлорорганического синтеза в

зависимости от количества и свойств отходов, а также способа обезвреживания составляет от 5 до 30 % стоимости всего производства. В то же время следует иметь в виду, что лишь некоторые из существующих технологий обезвреживания опасных ХОС способны удовлетворить стандартам, принятым в цивилизованных странах. В частности, в США в соответствии с установленным ЕРА стандартом 40 CFR 264.343 должно обеспечиваться уничтожение на 99,99 % всех основных опасных компонентов токсических отходов, а для наиболее опасных из них (ПХБ, диоксинов) - на 99,9999 % [25].

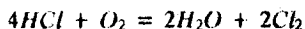
## Глава 1. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Термическое обезвреживание ХОО (кубовых остатков, отработанных растворителей, ПХБ-содержащих материалов и т.д.) основано на высокотемпературном окислении - сжигании в специальных печах с последующей очисткой дымовых газов от хлористого водорода, хлора и других токсических соединений. Основные проблемы при обезвреживании - полнота сгорания, обработка продуктов горения и выбор конструкционных материалов [3 - 5, 13, 14, 26 - 29].

ХОО, подлежащие обезвреживанию, обычно имеют произвольный состав. При принятии решения об обезвреживании отходов термическим способом учитывают следующие важные их характеристики: а) наличие Cl, S, P в связанном состоянии в органических соединениях, составляющих отходы (из-за коррозионной способности образующихся кислотных газов); б) присутствие солей щелочных металлов (приводящих к образованию субмикронных частиц, а также проблемы, обусловленные образованием низкоплавких шлаков и коррозией металлов); в) присутствие тяжелых металлов (затрудняющих, с точки зрения техники безопасности, удаление золы и осадков из газоочистительной системы).

Полнота сгорания отходов зависит от теплоты сгорания или теплотворной способности, определяемой содержанием углерода, водорода и хлора. Определенное соотношение этих элементов обуславливает диапазон состава отходов и соответствующие ему условия термического обезвреживания. Так, на практике известно [30], что теплотворная способность отходов, подготовленных к термическому процессу, должна быть не ниже 10500 кДж/кг. Если отходы не удовлетворяют этому условию, в них добавляют дополнительное топливо. В то же время использование дополнительного топлива для повышения растворимости и горючести отражается на диапазоне изменения состава подготавливаемых к термическому обезвреживанию отходов [30].

Обычно считают, что в оптимальных условиях сжигания хлорорганических соединений устанавливается равновесие между хлором и хлористым водородом (реакция Дикона) [3, 26, 31]:



Константа равновесия определяется формулой:

$$K_p = N \frac{[H_2O]^2 [Cl_2]^2}{[O_2] [HCl]^4},$$

где  $N$  - общее число молекул в дымовых газах;

$[H_2O]$ ,  $[Cl_2]$ ,  $[O_2]$  и  $[HCl]$  - парциальные концентрации  $H_2O$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$  и  $HCl$  в газах процесса сжигания ХОО.

Расчеты показывают, что значение  $K_p$  связано с температурой процесса формулой  $\log K_p = \frac{6034}{T} - 6,97$  [26].

Рекомендации по технологии и аппаратурному оформлению процесса основываются на управлении реакцией Дикона. Все данные процесса могут быть определены с помощью компьютерной программы, принимающей во внимание состав отходов и планируемую емкость печи (в том числе температуру процесса, баланс нагрева, материал и размеры оборудования). Как пример, приведем из работы [26] диаграмму сжигания отходов производства винилхлорида (рис. 1.1).

Диаграмма отражает связь избытка воздуха и температуры процесса, а также соотношение между концентрацией водяного пара и свободным хлором.

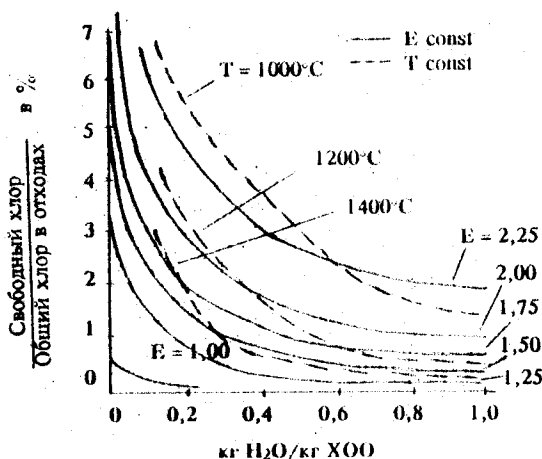


Рис. 1.1. Сжигание отходов производства винилхлорида (содержание  $Cl$  = 71% по весу); соотношение между свободным хлором, температурой, избытком воздуха и содержанием воды:  $T$  - температурой,  $E$  - избыток воздуха (общее количество воздуха /стехиометрическое количество воздуха/) [26]



Расчеты и многочисленные экспериментальные данные [3, 13, 26, 30, 31] исследований оптимальных температурных, гидродинамических, концентрационных и временных условий сжигания ХОО с целью создания безопасной технологии показали, что:

- характерный показатель процесса сжигания - величина химического недожога - существенно зависит от рабочей температуры процесса. Для огневого обезвреживания ХОО нужны более высокие температуры и коэффициенты расхода воздуха, чем для сжигания обычных органических отходов. Это связано с необходимостью преодоления ингибирующего и флегматизирующего влияния хлорсодержащих продуктов пиролиза, хлора и хлористого водорода на скорость окисления углерода и водорода.

- для подавления образования хлора и увеличения полноты его связывания при сжигании высокохлорированных отходов, учитывая токсичность хлора, а также то, что хлор практически не поглощается водой и соляной кислотой в системе абсорбции (очистки продуктов сгорания от хлористого водорода) необходимы дополнительное топливо и водяной пар.

Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяет технология факельного сжигания концентрированных ХОО в окислительной среде, т.е. при  $\alpha > 1,0$ . По данным [5], этим способом в мире обезвреживается основное количество ХОО. Крупные установки сжигания ХОО с утилизацией HCl и тепла продуктов сгорания способны давать значительную прибыль. ХОО нередко имеют высокую теплотворную способность ( $16 - 25 \cdot 10^3$  кДж/кг, т.е. являются высококалорийным топливом, а соляная кислота и хлористый водород, получаемые на этих установках, имеют сбыт.

Для сжигания ХОО по данному варианту используют печи большого объема с камерными (фирмы "Хехст Уде", "Ниппон Карбайд", "Лурги" и др.) и циклонными топками (фирмы "Хаммери", "Акзо", "Рон - Пуленк" и др.) [3 - 5]. Печи отличаются геометрией рабочего пространства и аэродинамикой газовых потоков. Температура сжигания отходов в камерных печах составляет 1100 - 1250°C, в циклонных - 1250 - 1500°C. Пример технологии огневого обезвреживания ХОО с использованием печи с циклонной топкой приведен на рис. 1.2.

Технология VRC (Valorisation des Residus Chlores - экономическая утилизация хлорированных отходов) разработана во Франции исследователями нескольких компаний и используется для обезвреживания и утилизации таких промышленных отходов, как мономер винилхлорида, трихлорэтилен, перхлорэтилен, четыреххлористый углерод, ПХБ. Сжигание отходов по технологии VRC производится в специальной вертикальной цилиндрической циклонной печи. Отходы, содержащие до 74% хлора, могут быть утилизированы без дополнительного топлива (мазута, природного газа или др.) при подаче водяного пара. Дымовые газы сначала охлаждаются в закалочной камере, а затем поступают на абсорбцию хлористого водорода водой, санитарную очистку щелочью от хлора и остатков хлористого водорода. Схема абсорбционного оборудования обеспечивает циркуляцию газа и поддерживает разрежение в печи с помощью системы Вентури. Обычно необходимы 1, 2 или 3 изотермических абсорбера в зависимости от химического состава отходов, температуры

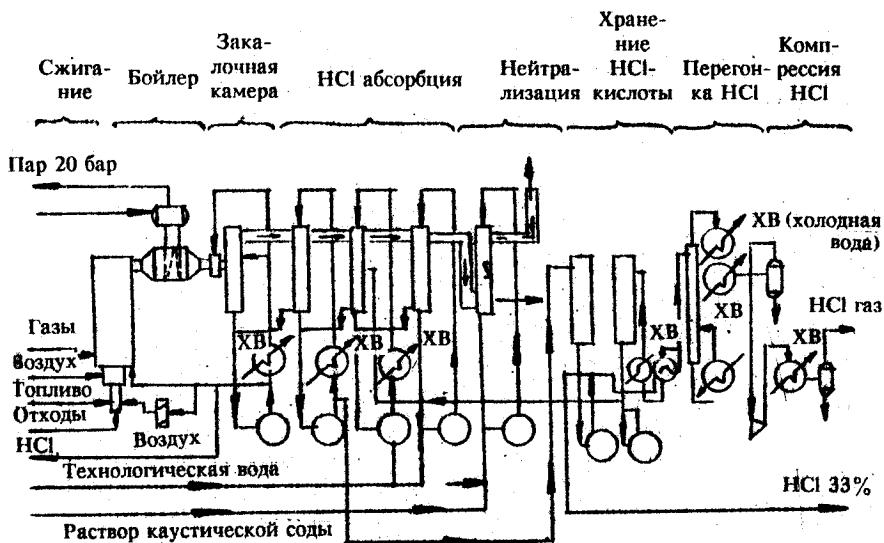


Рис. 1.2. Технология VRC сжигания ХОО, производительностью 4,3 т/ч [26]

охлаждающей воды и планируемой концентрации утилизированной хлористоводородной кислоты.

Хлористоводородная кислота собирается как коммерческий 33%-й раствор. Если планируется получить безводный HCl (менее 100 ppm воды) проводится азеотропная дистилляция под давлением (8 бар) в специальной колонне.

Для обезвреживания 1 т отходов (общ. формулы  $C_2H_2Cl_{1,8}$ ) по технологии VRC необходимо:

| Условия                              | 33%-й раствор HCl                                                              | безводный HCl |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Очищенная вода, м <sup>3</sup>       | 1,6                                                                            | 0,1           |
| Потребительская вода, м <sup>3</sup> | 2,0                                                                            | 2,5           |
| Оборотная вода 23°C, м <sup>3</sup>  | 425,0                                                                          | 475,0         |
| NaOH 100%, кг                        | 12,5                                                                           | 17,3          |
| Электрознергия, кВт                  | 150,0                                                                          | 200,0         |
| Пар, т                               | —                                                                              | 1,0           |
| Обслуживание, ремонт                 | 1 человек в смену 5 - 6% от капвложений<br>в т.ч. запчасти 2% (раб. часы - 4%) |               |

Основные параметры отходящих газов следующие:  $\text{HCl}$  - 30 ppm;  $\text{Cl}_2$  - 1,5,  $\text{SOCl}_2$  - 0,5;  $\text{NO}_2$  - от 20 до 60; несгораемые частицы от 0 до 2 ppm; ПХБ - 13 ppm;  $\text{ПХБ}_{\text{out}} / \text{ПХБ}_{\text{in}}$  - 0,12 ppm; полуокисленные продукты сжигания ПХВ такие, как полихлордибензодиоксины (ПХДД) и полихлордибензофураны (ПХДФ) на детектируемом уровне (1 ppm) не определялись. Полнота сжигания составляла 99,9999%. Эти данные удовлетворяют требованиям экологических служб развитых стран, в том числе ЕПА. Процесс имеет многие "know - how", касающиеся оборудования, деталей его конструкции и материалов. Технология, будучи запатентованной, эксплуатируется кроме Франции, в США, Испании, Марокко.

Наряду с камерными и циклонными печами в технологиях огневого обезвреживания ХОО используются различные конструкции печей, в том числе вращающиеся, вибрационные, пульсирующие [4, 32 - 39]. В ряде стран (США, Германия, Франция, Финляндия и др.) широко применяются как локальные установки огневого обезвреживания высокотоксичных сложных и опасных отходов, так и крупные региональные центры. Распространение локальных установок обусловлено экологической опасностью транспортирования отходов. Понимание опасности, связанной с перемещением токсичных отходов, стимулирует работы по созданию передвижных установок, которые целесообразно иметь в промышленных регионах для обслуживания производителей отходов и устранения аварийных ситуаций.

При достаточно широком распространении технологии огневого обезвреживания практически любых видов ХОО (газообразных, жидких, пасто- и смолообразных, твердых, содержащих любое количество хлора и других элементов) следует отметить и ее недостатки. К ним относятся [5]: тяжелые условия работы основного оборудования - печей, котлов-утилизаторов, систем охлаждения газов, а также трудности, связанные с получением на этих установках концентрированной и чистой по органическим примесям соляной кислоты. Кроме того неквалифицированное сжигание ХОО (в том числе муниципальных отходов, включающих хлорсодержащие материалы) приводит к образованию и выбросу в ОС таких токсичных соединений, как хлор, фосген, диоксины, канцерогенов и др. [40]. Количество продуктов сгорания, выбрасываемых крупной установкой сжигания ХОО, 50 - 100 тыс. м<sup>3</sup>/ч. Такое количество выбросов, включающих опасные токсиканты, может наносить ощутимый ущерб ОС.

В то же время исследования по оценке экологической безопасности огневого обезвреживания ХОО показали [14, 27, 29, 30, 31, 40, 41], что при выполнении ряда условий (температурных, концентрационных, аэродинамических и временных), необходимых для полного окисления отходов на выходе из печи, можно добиться низких концентраций экологически вредных веществ. Так, включение в технологическую схему после системы абсорбции санитарной колонны, орошаемой слабым щелочным раствором, позволяет практически исключить выброс в ОС хлора, хлористого водорода, оксидов азота и фосгена (если он образуется). Например, на установке сжигания ХОО, построенной недавно в центре Tredi (Франция) [42], газы сгорания проходят несколько стадий очистки перед выбросом

в атмосферу: электрофильтр, четыре промывные башни (с известковым молоком, водой, щелочью, где поглощается  $\text{HCl}$ ) и мокрый электрофильтр.

Многие разработки предлагают включение в технологическую схему фильтров с эффективными сорбентами для полной очистки дымовых газов от диоксинов и канцерогенных соединений [43]. В последних разработках в качестве таких сорбентов используют кокс из лигнина с удельной поверхностью  $275 \text{ м}^2/\text{г}$  [44], активированный уголь или кокс с удельной поверхностью  $300 - 800 \text{ м}^2/\text{г}$  [44, 45]. В работе [46] обсуждается технология эффективной очистки дымовых газов одновременно от ПХДД, ПХДФ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NO}_x$  с помощью ижектирования аммиака, подавляющего образование диоксинов и уменьшающего количество  $\text{HCl}$  в процессе сжигания отходов. Отмечена экономическая и экологическая эффективность данной технологии. Кроме аммиака для очистки абгазов возможно использование аминов [47].

Вариант термического обезвреживания ХОО - сжигание в реакторе с кипящим слоем инертного материала - основан на высокотемпературном окислении органических веществ струей воздуха в контролируемых условиях. Кипящий слой в реакторе сжигания обеспечивается прокачиванием воздуха через твердый материал (песок, алюминий, карбонат натрия, известь, оксид железа, почва, специальные катализаторы и т.д.) [16, 25, 48 - 50].

Метод был разработан специалистами фирмы "ICI" для сжигания ХОО с содержанием хлора более 70%. Для создания кипящего слоя использовали строительный песок и сжатый воздух. Требуемая температура обеспечивалась сжиганием природного газа. Отходы вводили в центральную часть кипящего слоя, выходящие из реактора газы пропускali через циклон для удаления частиц песка и далее через две последовательно соединенные абсорбционные, орошаемые раствором карбоната натрия колонны для удаления  $\text{HCl}$  и  $\text{Cl}_2$ . Эту технологию в промышленном масштабе используют фирмы "DAU", "Showa Denku K.K." и др. [3 - 6]. Результаты обезвреживания ХОО по данной технологии показывают, что при температуре  $800^\circ\text{C}$  не происходит полного сгорания ХОО. Суммарная степень извлечения хлора ( $\text{HCl} + \text{Cl}_2$ ) не превышает 70%. При температуре  $1000^\circ\text{C}$  необходим подвод дополнительного тепла для поддержания заданной температуры. Степень извлечения хлора составила 85%. Только при  $1100^\circ\text{C}$  было достигнуто наиболее полное сгорание ХОО и наблюдалось устойчивое горение.

Достоинства метода сжигания ХОО в печах с кипящим слоем - быстрое нагревание отходов, увеличение времени пребывания в зоне горения и более эффективное смешивание продуктов. Однако необходимость создания более высокой температуры и подача дополнительного топлива и пара для полной конверсии хлора в  $\text{HCl}$  лишает этот метод преимуществ перед огневым обезвреживанием в обычных топках [48].

Преимущества обоих вариантов были использованы исследователями Института газа (г. Чикаго) [51] в технологии 2-ступенчатого термического обезвреживания отходов. Установка включает реактор кипящего слоя на 1-й ступени и печь с циклонной топкой - на 2-й. Испытания показали,

что на таких установках удается сжигать отходы любого состава (в том числе хлорсодержащие) на 99,99%.

Использование катализаторов при сжигании газообразных и жидких ХОО (метиленхлорида, хлороформа, четыреххлористого углерода, ди-, три- и перхлорэтиленов) в реакторах с кипящим слоем позволяет снизить температуру процесса до 300 - 600°C. В качестве носителей металлов, используемых как катализаторы (платина, палладий, осмий, медь, никель, кобальт, цинк, хром, ванадий, марганец), применяют асбест, керамику, силикагель, пемзу, оксид алюминия и т.д. [3 - 5, 52, 53].

Исследования фирм "Гудрич" и "Рон - Пуленк" [3 - 5], использующих длительное время метод каталитического сжигания ХОО в реакторах с кипящим слоем в промышленном масштабе на своих заводах, показали, что метод применим при обезвреживании газов с концентрацией обезвреживаемых соединений не более 10 - 50 г/м<sup>3</sup>, причем на эффективность процесса влияет начальная концентрация обезвреживаемых соединений. Разбавление воздухом газообразных или переводимых в это состояние отходов существенно для предотвращения термического отравления катализаторов. Конечными продуктами каталитического сжигания ХОО являются HCl, Cl<sub>2</sub> и низкомолекулярные хлорированные органические соединения, содержание которых в реакционном газе составляет до 60%.

Наряду с ограничением по молекулярной массе (высокомолекулярные и высококипящие органические соединения обезвредить данным методом практически невозможно из-за неполного окисления и забивки этими соединениями поверхности катализатора) основным недостатком метода является получение разбавленной инертными смеси хлора и хлористого водорода, извлечение и концентрирование которых зачастую экономически нецелесообразно, а нейтрализация требует большого расхода щелочных реагентов.

Термическое обезвреживание ХОО в варианте пиролиза по сравнению с огневым проводится при более низких температурах, причем метод кроме целевого назначения позволяет получать безводный хлористый водород и ряд ценных низкомолекулярных хлорированных продуктов (четырёххлористый углерод, перхлорэтилен, цикlopentadiен и др.) с достаточно высоким выходом. Это связано с тем, что в процессе пиролиза ХОО, состоящих из насыщенных углеводородов, происходят реакции дехлорирования, разрыва углеродных связей и вторичного соединения образующихся свободных радикалов. С увеличением числа атомов углерода в цепочке насыщенных соединений разрыв углерод-углеродных связей протекает легче, чем дехлорирование. При пиролизе ненасыщенных соединений отмечены те же процессы.

Варьирование условий пиролитического процесса при разложении ХОО определенных производств, в том числе использование катализаторов, позволяет получать целевые, имеющие широкое применение продукты [3 - 5, 54 - 59]. Так, фирма "Стауфер" [3, 4] проводит промышленный комбинированный (жидкофазный при 220°C и газофазный при 650°C) пиролиз отходов производства винилхлорида с получением сухого хлористого водорода, винилхлорида и дихлорэтиленов.

В нашей стране процесс газофазного дегидрохлорирования ХОО (ХОС алифатического ряда) с получением винилхлорида был исследован авторами работы [60]. В частности показано, что добавки инициаторов (хлор, нитрозилхлорид, оксид азота, четыреххлористый углерод, кислород и др.) способствуют более эффективному протеканию реакций радикального типа, позволяют снизить температуру процесса. Одновременно с этим уменьшается выход побочных продуктов, в том числе смолистых, при сохранении и даже увеличении степени превращения обрабатываемых хлорэтанов. Показано, что наиболее удобно инициирование процесса кислородом.

Способы пиролиза ХОО с получением безводного HCl предложены и используются фирмами "Байер", "БАСФ" (Германия) и др. [3, 4]. Энергию и вторичные материалы получает фирма "Salzgitter AG" (Германия) при пиролизе специальных промышленных отходов (пластики, краски, масла, отходы химических производств), используя вращающийся реактор (производительностью 30 тыс. т/год) [54, 59, 61]. По данной технологии отходящие газы процесса охлаждают, очищают в щелочном скруббере и используют в качестве топлива; жидкие продукты после соответствующей обработки также используют в качестве топлива. Для предотвращения образования "легких" полихлорированных органических веществ и коррозии оборудования в реакционную зону при проведении пиролиза ХОО рекомендовано [59] вводить оксид кальция, нанесенный на силикагель. Образующийся хлорид кальция постоянно выводится из реакционной зоны.

Особенностью процесса и установки пиролитической обработки ХОО, предложенных французскими исследователями [62], является прямой контакт при пиролизе отходов с горючими газами, содержащими небольшое количество кислорода (меньше 10% об., лучше менее 4% об.). Процесс включает стадию сушки отходов, пиролиза (300 - 1000°C, лучше 400 - 600°C) и дехлорирования остатков стадии пиролиза с помощью промывки. В качестве горючих газов используют рециркулируемые газы пиролиза после их предварительного прохождения через теплообменник, в котором они охлаждаются до 400 - 600°C (см. также [63]).

Проведение процесса в аппаратах с кипящим слоем при атмосферном давлении и в условиях каталитического пиролиза позволяет, по данным [55], оптимизировать процесс обезвреживания отходов, а также получать дополнительный источник топлива для транспорта (см. также [58]).

Интересная технология пиролиза предложена американскими исследователями [56]. Материалы, подвергаемые пиролизу (жидкие или твердые отходы, шлам, их смеси), вначале обезвреживают с помощью мощного микроволнового генератора, а затем вводят в реторту для пиролиза. Воспламенение материала производят высокоинтенсивным лазером, который остается в работе до тех пор, пока не образуется метан и другие летучие компоненты в количествах, достаточных для поддержания реакции пиролиза. Избыточное количество газов может быть использовано для выработки электроэнергии.

Пиролиз или окисление ХОО в высокотемпературной струе плазмы

образующего газа - водорода, инертных или воздуха - основа плазмохимического обезвреживания отходов [15, 64 - 67]. При пиролизе отходов в среде водорода или инертного газа образуются хлорорганические вещества, которые можно утилизировать. По данным USEPA [65] плазмохимический метод рассматривают как наиболее безопасный и эффективный способ обезвреживания ХОО.

Так, исследования обезвреживания смеси ПХБ и четыреххлористого углерода в плазмотроне, созданном канадскими специалистами (рис. 1.3), показали, что эффективность процесса - 99,9999%.

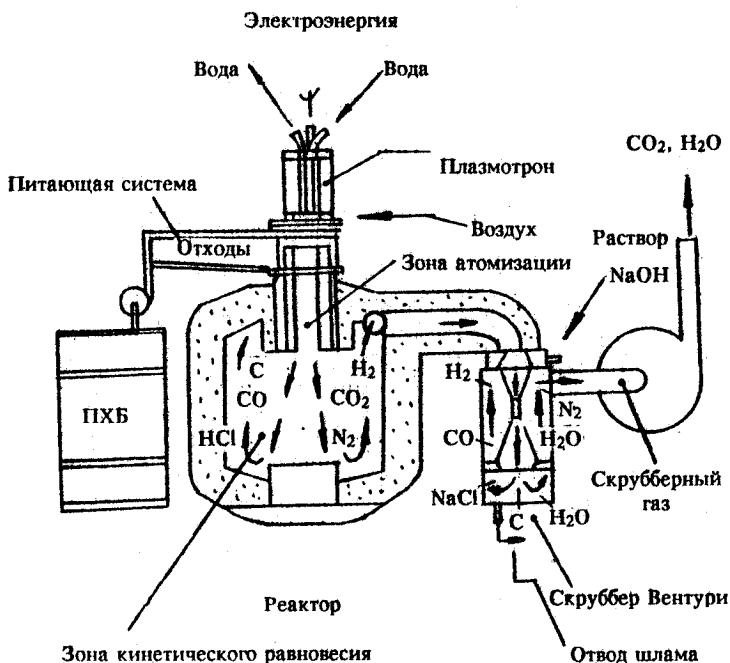


Рис. 1.3. Установка плазмохимического обезвреживания ПХБ [65]

Для достижения таких показателей в зоне атомизации с помощью плазменной дуги (250 - 500 кВт) создается температура примерно 25000°C. Токсический материал вводится в зону плазмы со скоростью 1 - 2 л/мин. Термохимическая диссоциация проходит в плазме, продуцируя атомы и ионы, которые свободно рекомбинируются. Образующиеся газообразные

продукты ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и отчасти углерод) покидают реактор при температуре  $900^\circ\text{C}$ , проходят скруббер, в который подают воду и  $\text{NaOH}$ , поглощающие газообразные продукты, удаляя одновременно сажу и нейтрализуя  $\text{HCl}$ . Анализ выбрасываемых газов показывает полное отсутствие токсичных компонентов.

По данным, приведенным в [25], с помощью технологии высокотемпературного пиролиза в пироплазме, разработанной фирмой "Westinghouse Electric corp", удается обезвреживать не только жидкие отходы, но и 40 %-е тонкие суспензии твердых веществ.

В процессе плазмохимического обезвреживания ХОО происходит превращение углерода в непредельные соединения (этилен, ацетилен), метан, технический углерод; хлора - в хлористый водород; кислорода - в оксиды углерода, т.е. полученный газ может быть в свою очередь сырьем для синтеза хлорорганических продуктов. Используя отходы постоянного состава или варьируя этот состав, а также режим пиролиза, можно изменять молярное соотношение образующихся компонентов смеси, вовлекаемой в дальнейшем в сырьевой баланс.

Несмотря на высокую технологию плазмохимического метода обезвреживания токсичных отходов, нельзя не отметить дороговизну, большую энергоемкость, многостадийность процесса, сложность фракционирования продуктов пиролиза, неустойчивую работу плазмотронов и плазмохимических реакторов. Считают [5], что плазмохимический способ перспективен для крупнотоннажных хлорорганических производств, имеющих отходы с постоянным химическим составом. Изменения в составе отходов отрицательно сказываются на работе плазмотрона и качестве получаемых продуктов.

В то же время сообщается о том, что после многолетнего применения на одном из сталелитейных производств (США) начинают использовать плазменно-дуговые печи для обезвреживания отходов [67]. При температуре  $\sim 10000^\circ\text{C}$  проводят разложение любых токсических отходов, в том числе содержащих значительное количество тяжелых металлов. По данным работы [68], результаты экспериментальных исследований по многим параметрам, в том числе экологическим, способствовали принятию решения о создании в Германии промышленных плазмохимических установок обезвреживания токсичных отходов.

**Передвижные установки для переработки ХОО.** Потребность в них связана с необходимостью обезвреживания токсичных отходов (ПХБ, диоксины, хлорированные фенолы, пестициды, гербициды, взрывчатые вещества), в местах их генерирования или сбора, а также для обезвреживания почв или грунтовых и поверхностных вод, загрязненных этими веществами [69 - 73]. Установка обычно состоит из средств передвижения и подвижной платформы, закрепляемой на месте с помощью бура, и снабженной печью (ротационной, с псевдоожиженным слоем или с ИК-излучением), и системой подачи отходов в печь, газоочистительной системой и контролирующей эмиссию. Дополнительно передвижная установка должна иметь запасной автономный генератор энергии (на случай отключения от местных систем энергии), оборудование для захоронения



необезвреживаемых неорганических остатков и систему, обеспечивающую обезвреживание оборудования и персонала.

Конструкционные материалы для таких установок подбирают в соответствии с жесткими условиями работы при высоких температурах в присутствии горячих рассолов, щелочных материалов, т.е. при высоких и низких рН. Материалы должны противостоять истиранию в указанных условиях.

Термический процесс обезвреживания отходов обычно осуществляется в две стадии: на 1-й - обрабатываются наряду с другими твердые отходы, на 2-й - наряду с жидкими отходами - газы, образующиеся на 1-й стадии. Процесс на 1-й стадии в варианте сжигания проводится с избыточным количеством воздуха при температурах 760 - 980°C, в пиролитическом варианте - с контролируемым количеством воздуха. При этом отходы нагреваются, летучие загрязнители испаряются, отчасти сгорают, а в основном разлагаются при температурах 500 - 760°C. Газоочистительные системы чаще всего включают скрубберы мокрой очистки и нейтрализаторы кислотных дымовых газов с циклонами сбора твердых частиц. Кислотные газы, продуцируемые при сжигании ХОО, при нейтрализации конвертируются с образованием солей, выводимых из системы. Система обработки золы и твердых солей, которые могут содержать тяжелые металлы, должна обеспечивать обязательную стабилизацию материала перед его захоронением.

На строительство и эксплуатацию передвижных установок по переработке опасных отходов обязательно получение разрешения местных (федеральных, по данным [74]) органов власти, предусматривающего одновременно разрешение на пользование землей, водой и возможностью сброса в атмосферу газов. При этом должна быть гарантия того, что работа установки соответствует требованиям экологических служб и разрушает обычные органические вещества на 99,99%, ПХБ и диоксины - на 99,9999%, а газоочистная система обеспечивает ограниченное содержание оксида углерода, углеводородов и оксидов азота в дымовых газах.

Отметим, что по данным [71], в Германии с 1986 г. работает передвижная установка по уничтожению ХОО (отработанных трансформаторных масел). Для этого отходы обрабатывают в диспергаторе натрием, выводя хлор в виде NaCl. Метод позволяет обезвреживать полихлорированные углеводороды без образования токсичных газовых выбросов. Остающийся после фильтрации твердый остаток, содержащий масло, перед захоронением может быть подвергнут термическому обезвреживанию.

В США опытная установка ЕПА (EPA mobile incineration system), включающая вращающуюся печь (760 - 1050°C), вторичную камеру дожигания (1100 - 1300°C) и систему очистки газов, а также контроля качества сжигания, испытана в длительных широкомасштабных экспериментах в шт. Миссури. Эффективность разрушения ХОО на данной установке, в том числе диоксинов, достигает 99,9999%. Аналогична конструкция передвижной установки с вращающейся печью, созданная фирмой "ENSCO" (ENSCO Mobile Incineration System) [70].

Передвижные установки - сжигатели с топкой, системой подачи

топлива и отходов, обработки дымовых газов и стоков, а также лабораторий для контроля за технологическими параметрами процесса и составом эмиссии, установленные на трейлерах (производительностью от килограмма до нескольких тонн в сутки), изготавливаются и поступают на рынок Великобритании [75]. С помощью таких установок удастся полностью обезвреживать ПХБ. Как отмечено в вышеуказанной работе, разработка данной установки заняла около 20 лет.

По данным, приведенным в [25], фирмой "Shirko Infrared Sustem Inc." (США) создана передвижная установка для обеззараживания ХОО с помощью ИК-нагрева. Процессом предусмотрена двукратная обработка. Вначале отходы поступают в первичную камеру сжигания, выполненную из углеродистой стали и выложенную несколькими слоями керамического покрытия, в которой они подвергаются мощному ИК-облучению нагревательных элементов из карбида кремния, смонтированных над конвейером (температура от 500 до 1050°C). Отходы при перемешивании подвергают тепловой обработке 10 - 120 мин в зависимости от состава. Летучие органические вещества дожигаются при повторном ИК-нагреве при 1260°C и дополнительном сжигании в пропановом пламени. Очистка дымовых газов проводится в мокрых скрубберах. Сконструировано несколько вариантов установки, в том числе мобильной, смонтированной на 5 трейлерах (производительность 680 кг/ч). Эффективность обезвреживания ХОО (по диоксинам) достигает 99,9999%.

Электрокрекинг - метод комплексной переработки (разложение и утилизация) органических веществ в условиях электрического разряда, создаваемого в жидких диэлектриках, является также вариантом термического способа разложения отходов [2, 76 - 78].

Н.С. Печуро и соавторы, являющиеся основными разработчиками метода в нашей стране, отмечают, что электрокрекинг достаточно глубоко проработан как для индивидуальных соединений, так и для сложных смесей органических веществ, содержащих кислород, азот, хлор [76].

В условиях электрокрекинга жидкие продукты разлагаются с получением крекинг-газа, содержащего до 30% ацетилена, 8 - 10% этилена и других олефинов, предельных углеводородов и хлористого водорода.

Процесс электрокрекинга обычно проводят в реакторе. Так, реактор фирмы "G.M. Huber Corp" [25] представляет собой вертикальную электрическую камеру из пористого графита, вокруг которой установлены стержневые электронагреватели, а вся система термоизолирована. Энергия раскаленных угольных электродов излучается и передается на обрабатываемые отходы через пористый каркас реактора. Для предотвращения контакта обрабатываемых отходов со стенками реактора в него через поры графита непрерывно подается инертный газ (азот). Температура в зоне термообработки поддерживается на уровне 2200 - 2500°C, время обработки - миллисекунды. Отходы из первой камеры направляются далее в две последовательно размещенные камеры дожигания (температуры 1370°C и 540°C соответственно), затем твердые отходы поступают в контейнер, а газы - подвергают дополнительной очистке в циклоне и адсорбере с активированным углем. Разработаны стационарный (производительность

20 - 50 тыс. т/год по ПХБ-содержащим отходам) и мобильный варианты установки. Важное условие стабильной работы установки - однородность по фазе обрабатываемых материалов. Эффективность обезвреживания от ПХБ составляет 99,9999%, от диоксинов - 99,999% [16, 50]. На установках этого типа перерабатывать шламы не удастся.

Разложение органических веществ с помощью электрокрекинга может быть удачно применено для создания безотходного производства винилхлорида и при этом полученные из отходов производства сбалансированные по составу газовые смеси, вновь используются в производстве [2, 76]. Основным недостатком метода, как и плазмохимического, является высокий расход электроэнергии.

Еще один вариант термического обезвреживания ХОО - разрушение их расплавом солей (карбонаты натрия, калия) или металлов (алюминий, натрий) с одновременной продувкой воздухом. Разрушение органического материала этим методом обеспечивается высокой скоростью теплопередачи от расплава соли или металла к отходам. Углеводороды при этом окисляются до углекислого газа и воды, а хлор поглощается расплавом и выводится в виде соли. Процесс проходит при сравнительно низких температурах (800 - 1000°C) без выбросов в атмосферу оксидов азота. На данном принципе создана и работает установка фирмы "Rockwell International" [50], обезвреживая жидкие и твердые ХОО с низким содержанием воды и золы. Эффективность разрушения, проверенная на образцах отравляющих веществ, гербицидов и диоксинов, составляет 99,96 - 99,98%.

Процесс разложения опасных ХОО (типа линдана, диоксина) с помощью карбонатов или бикарбонатов щелочных или щелочноземельных металлов запатентован американскими исследователями [79]. Процесс проходит в графитовом реакторе, обогреваемом электронагревателем. При 1000 - 1500°C образуются пары реагента (карбоната или бикарбоната металла), которые взаимодействуют с полихлорированными соединениями с образованием нетоксичных соединений. При времени контакта до 20 секунд и мольном соотношении щелочной металл: галоген 1:1 (0,5:1) степень разложения токсичных веществ достигает 99,9999%.

В установке фирмы "Detox International" [25] для термической обработки газов от нагрева отходов, содержащих ПХБ и диоксины, использован реактор с циркулирующим расплавленным алюминием (730°C). Отходы нагреваются в печи в атмосфере азота. Экзотермическая реакция токсичных газов и алюминия поддерживает температуру реактора постоянной и приводит к образованию солей и оксидов, удаляемых с поверхности расплава и далее из реактора. Поскольку органические отходы не сжигаются, а химически преобразуются, метод менее энергоемок по сравнению с чисто термическим.

Еще более дешевым и безопасным, по мнению немецких инженеров-химиков, является метод обезвреживания токсичных ХОО с помощью расплавленного натрия (фирма "Degussa") [80]. Процесс происходит в реакторе в слое нагретого до 190°C парафинового масла, в котором диспергирован натрий, с образованием хлористого натрия и органических

продуктов дехлорирования. Метод может быть использован не только для обезвреживания ХОО, но и для очистки технологических масел, содержащих хлорорганические соединения в виде примесей. Фирма "Sunohio" (Канада) предложила технологию очистки (регенерации трансформаторных масел), которая может быть реализована в местах их потребления. По этому процессу 99,8% образующихся полимерных продуктов реакции полихлордифенилов с нейтрализующим агентом удаляют центрифугированием, фильтрованием и 2-стадийной адсорбционной очисткой фуллеровой землей. Метод позволяет снизить содержание ПХБ до  $2 \cdot 10^{-6}$ .

## Глава 2. ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

Химические технологии, основанные на реакционной способности обрабатываемых соединений, позволяют наряду с их обезвреживанием получать ценные химические продукты, такие как  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  и другие, являющиеся растворителями, мономерами и исходными для органического синтеза.

Важно отметить, что для химической переработки пригодны достаточно однородные по химическому составу, маловязкие, не содержащие смол, твердых включений и примесей ХОО, так как неоднородные и меняющиеся по составу отходы отрицательно влияют на ход процесса, качество получаемых материалов и оборудование. Классификация ХОО на галоалифатические и галоароматические, а также матрица, их содержащая (почва, вода и др.) диктуют тип химической реакции и условия процесса.

Основными реакциями обезвреживания ХОО являются дегалогенирование, окисление, исчерпывающее хлорирование и комбинации этих процессов. Технологии каждого из данных химических процессов могут быть различными по своим диапазонам применения, достоинствам и недостаткам.

Дехлорирование органических соединений возможно различными химическими путями, причем в большинстве случаев удается сохранить углеродный осто́в молекулы. Разумеется, что такой подход может быть применен для ХОО.

Среди технологий химического обезвреживания ХОО технология дегалогенирования с использованием реактива АПЕГ (alkali polyethylene glycolates) наиболее разработана [25, 81, 82]. В 1981 г. реактив АПЕГ, как дегалогенирующий реагент, был впервые применен сотрудниками Института Франклина (США) для разрушения ПХБ, содержащихся в почве (спонсор работ USEPA).

Реактив АПЕГ - это полимерный продукт, образующийся при взаимодействии этиленгликоля (МВ ~400) с твердыми КОН или NaOH. Реактив является сильнейшим нуклеофильным агентом, способным при 90 - 100°C (особенно в присутствии ДМСО) разрушать галогенорганические соединения на 99,41 - 99,81% до безвредных эфиров и спиртов.

Как отмечено в [82], методика использования реактива АПЕГ после первых многообещающих результатов, полученных Институтом Франклина при разрушении ХОС, развивалась и совершенствовалась в компаниях

"General Electric Co.", "Vertac Chemical Corp.", "Galson Research Corp." Сначала метод использовали для очистки промышленных масел от ПХБ, затем - для обезвреживания ХОО в таких сложных матрицах, как илы, почвы [16, 83].

По данным, приведенным в [25], в развитие метода АПЕГ фирмой "Маркони" (Sea Markoni Technologies) была разработана еще одна эффективная технология обезвреживания токсичных ХОС - СДР-процесс (chemical degradation of polihalogenation compounds), отличающаяся от предшествующих тем, что в реакционную смесь ХОС и полиэтиленгликоля (МВ ~1500:6000) вводят дополнительные кислородсодержащие вещества - слабые основания (типа  $K_2CO_3$ ) и  $Na_2O_2$  (см. также [84]). Хотя механизм процесса до конца не ясен, результаты позволяют считать, что СДР-процесс применим для обезвреживания многих видов токсикантов.

Таким образом, эффективность процесса дегалогенирования в зависимости от исходной смеси ХОС и матрицы, их содержащей, достигается предварительным подбором полиэтиленгликоля, соотношения сопутствующих компонентов дегазирующей смеси, в том числе растворителей, а также условий проведения процесса.

Смесь полиэтиленгликоля с гидроксидом калия (АПЕГ) была применена в США для обезвреживания почв, загрязненных диоксинами, полихлорированными бифенилами и фенолами [16]. Время реакции от 0,5 до 2 часов при температуре 100 - 110°C. Степень очистки составляет более 99,96%. Вместо полиэтиленгликоля может быть использована смесь монометилового эфира полиэтиленгликоля, диметилсульфоксида и гидроксида калия [19].

ХОО можно обезвреживать с помощью металлов или их оксидов. Так, для биологически активных токсичных соединений предложено дегалогенирование в среде инертных органических растворителей с помощью измельченных металлов (Na, K, Zn). Для низкоплавких металлов процесс проводят при температурах выше их температур плавления, при использовании цинковой пыли - при 150 - 300°C. Количество металла, необходимое для проведения процесса, обычно превышает на 8 - 10% стехиометрическое [85].

Несколько более сложный способ предложен для твердых веществ, загрязненных ХОС. Отходы экстрагируют, раствор испаряют и образовавшиеся пары направляют на контактирование с расплавленным металлом для удаления галоидов и образования шлаков.

После появления сообщения [86] некоторые фирмы начали исследования по использованию гашеной извести при высокой температуре для обезвреживания ПХБ.

Весьма мягкие условия дегалогенирования соединений, содержащих от 1 до 10 атомов хлора, предложены в [87]. Способ заключается в обработке ХОС боргидридами металлов при 25 - 80°C в водных и водно-спиртовых растворах. Для утилизации полученных дехлорированных дифенилов предложено окислять их до моно- и дикарбоновых кислот.

Оригинальное решение химического обезвреживания предложено авторами патента [88]: жидкие отходы или суспензии твердых отходов в воде

обрабатывают щелочными агентами в условиях воздействия ультразвуком. Мощность его должна быть такой, чтобы вызвать кавитацию. Эффективность обезвреживания значительно повышается при введении ПАВ в количестве от 0,01 до 0,1 %. Способ был успешно применен для обезвреживания отработанных трансформаторных масел, содержащих ПХБ, о-дихлорбензол и другие ХОС. Дехлорирование щелочными металлами или гипофосфитом натрия проводят в среде органического растворителя (вещества) при температуре до 100°C. Так, гипофосфит натрия применяли для дехлорирования ХОС в жидкой среде в присутствии катализатора Pd/C. Проведение процесса при атмосферном давлении и температуре 150 - 160°C позволяет дехлорировать ХОС на 99,9%. Время реакции - 1 ч [89].

Метод исчерпывающего хлорирования ХОО химических производств, проводимый при высоких температурах или в сочетании с окислителем, по сравнению с термическим отмечен как более эффективный с экономической и экологической точки зрения [2 - 4, 6], так как позволяет полностью полезно использовать связанный хлор, а также углеродную составляющую отходов путем превращения ее в ценные химические продукты, себестоимость которых ниже, чем при целевом синтезе.

Процесс исчерпывающего хлорирования - хлоролиза, т.е. одновременного хлорирования и пиролиза образующихся соединений, протекает в несколько стадий, включающих частичное хлорирование исходных соединений, дегидрохлорирование, разрыв связей с образованием радикалов, последующее хлорирование и связывание радикалов до образования перхлорсоединений, диспропорционирование образовавшихся соединений. Условия процесса (температура, давление) зависят от состава исходных соединений.

Так, хлоролиз ХОС алифатического ряда в интервале 450 - 600°C и давлении 0,1 - 0,3 МПа приводит к образованию четыреххлористого углерода, перхлорэтана, трихлорэтилена, перхлорбутадиена, гексахлорциклопентадиена и гексахлорбензола. Ароматические и жирноароматические соединения в этих условиях превращаются главным образом в гексахлорбензол, требующий более жестких условий разложения.

В указанных выше условиях могут быть переработаны отходы состава C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. При переходе к отходам, содержащим соединения с 4 и более атомами углерода, возрастает количество образующихся вторичных отходов, требующих либо термического обезвреживания, либо захоронения.

Отходы, содержащие хлорпроизводные жирноароматических и ароматических соединений, подвергают хлоролизу в том же интервале температур, но при более высоком давлении (до 20 МПа).

Процесс хлоролиза ХОО в этих условиях разработан фирмой "Hochst" [3]. Он проводится в реакторе из нержавеющей стали. Степень конверсии ХОО в CCl<sub>4</sub> составляет 95%. Чистота продукта после дистилляции достигает 99%. Образующийся хлорид водорода, выделяемый ректификацией под давлением, имеет высокую степень чистоты и может быть направлен в процессы гидро- и оксихлорирования, а также для получения соляной кислоты.

Различные варианты процесса хлоролиза, а именно: состав обраба-

тываемых ХОО, рабочие интервалы температур, давления, использования катализаторов, различных материалов для оборудования, а также обработка получаемых продуктов, отличают технологии, используемые на промышленных предприятиях многих фирм США, Англии, Голландии, Японии, России и др. [2 - 4, 90].

Приведем пример направленного получения перхлорэтилена из ХОО, разработанный авторами работы. [4]. Первоначально ХОО подвергают хлоролузу с получением  $\text{CCl}_4$ . Далее реакционная масса дросселируется в реактор пиролиза - аппарат, аналогичный хлоратору, в котором при 580 - 620°C и давлении 0,1 - 0,3 МПа происходит пиролиз с образованием перхлорэтилена. Направленное смещение равновесия реакции в сторону образования последнего достигается введением в реактор акцептора хлора (углеводородов, в том числе ХОО). Оба процесса протекают автотермично, подогрев используется только в периоды пуска реакторов. На стадии пиролиза достигается 50 - 60%-я степень превращения  $\text{CCl}_4$ . При необходимости оставшийся  $\text{CCl}_4$  может быть рециркулирован в реактор пиролиза и таким образом достигнуто практически количественное превращение ХОО в перхлорэтилен. Кубовые остатки стадии разделения смешиваются с исходными ХОО и возвращаются на стадию хлоролузы. Экономичность данной разработки обусловлена практически полным отсутствием отходов и сточных вод.

Использование окислителя в процессе хлоролузы сокращает потребление хлора и практически исключает образование хлорида водорода. При этом процесс состоит из реакций заместительного хлорирования, пиролиза реакции Дикона и горения, протекающих в реакторе одновременно. Реакции хлорирования, пиролиза и горения регулируются составом и свойствами катализатора оксихлоролузы.

Как отмечено в монографии [2], наиболее интересной является разработка сбалансированного процесса переработки отходов, включающего стадии прямого и окислительного хлорирования. Варианты раздельного и совмещенного процессов прямого и окислительного хлорирования представлены ниже (рис. 2.1).

Процесс прямого хлорирования ведут в объеме или в псевдооживленном слое кварцевого песка при 500 - 600°C, процесс оксихлорирования - в псевдооживленном или стационарном слое катализатора на основе хлорида меди при 350 - 450°C. Достоинства совмещенного процесса - значительное сокращение (2 - 3 раза) расхода хлора и отсутствие побочно образующегося хлорида водорода, недостатки - сгорание части отходов до оксидов углерода и более сложное аппаратное оформление (см. также [91]).

Оксихлоролузой ХОО, содержащих фракции  $\text{C}_4$ - $\text{C}_6$ , фирма "ICI" [3] получает хлоруглеводороды  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ . Процесс проводят в кипящем слое катализатора при 200 - 270°C. Отходами процесса являются  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . В этой же работе представлена технология "Транскат" с получением винилхлорида или перхлорэтиленов, эксплуатируемая для обработки ХОО фирмой "Луммус".

**Окисление.** Рассмотренное выше термическое обезвреживание ХОО - вариант процесса окисления ХОО при высоких температурах. Окисление

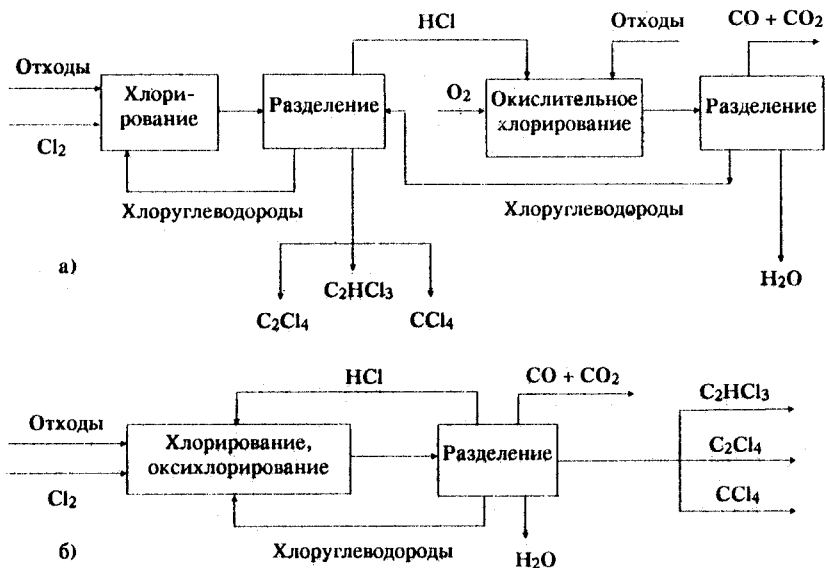


Рис. 2.1. Переработка ХОО: а) получение перхлоруглеводородов прямым и окислительным хлорированием; б) получение хлорированных углеводородов совмещением прямого и окислительного хлорирования [2]

при более низких температурах требует использования окисляющих агентов (минеральные кислоты, озон, хлорная вода), катализаторов и/или дополнительного облучения УФ-светом или радиолиза. В отличие от термического обезвреживания ХОО, разрушающего отходы до  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , и  $\text{H}_2\text{O}$ , низкотемпературное окисление позволяет зачастую избежать потери углеродной части соединений. Так, образующийся при окислении азотной кислотой тетрахлорэтилена хлорангидрид трихлоруксусной кислоты при добавлении стехиометрического количества воды позволяет получать трихлоруксусную кислоту высокой чистоты [3].

Окисление кислородом воздуха таких устойчивых соединений, как диоксины возможно лишь при  $\sim 500^\circ\text{C}$ . Содержащиеся в воде диоксины могут быть обезврежены озоном в щелочных условиях при  $\sim 50^\circ\text{C}$ . Таким образом обезвреживали диоксины, содержащиеся в сточных водах [53]. В зависимости от структуры разрушаемых соединений (октахлорзамещенные диоксины разлагаются медленно) эффективность обезвреживания при  $\text{pH} = 10$  за 4 ч достигала 95%.

Окисление диоксинов в присутствии катализаторов эффективно при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ . По данным [50, 92, 93], окислительное разру-



шение диоксинов до  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  с помощью тетраоксида рутения ( $\text{RuO}_4$ ) проходит довольно просто при 50 - 70°C в растворителе ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и др.), а также в воде. При окислении в воде можно дополнительно использовать гипохлорид натрия. По-видимому, условия процесса окисления определяются природой использования катализатора. В частности, в работе [53] сообщается о достаточно высокой температуре процесса окисления ХОС в присутствии катализатора. Описана эффективная работа установки разложения загрязняющих грунтовые воды летучих ХОС путем окисления в кипящем слое катализатора при температуре 370°C. Контроль обезвреживания хлорсодержащих загрязнителей воды показывал 97%-е разложение соединений в зависимости от температуры, слоя катализатора и длительности нахождения в слое.

Для того, чтобы уменьшить загрязнение объектов окружающей среды диоксинами, предпринята попытка разлагать эти ХОС в дымовых газах мусоросжигательных печей окислением [94]. Снижение содержания ПХДД от 200 до 1,5  $\text{нг/м}^3$  и ПХДФ от 240 до 0,5  $\text{нг/м}^3$  достигалось введением 8%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  в поток дымовых газов. Требуемая концентрация окислителя в потоке газов составляла 80  $\text{мг/м}^3$ . Решается проблема разрушения диоксинов, адсорбированных на частицах летучей золы.

Перспективным методом обеззараживания объектов, загрязненных диоксинами, по данным [25], может стать обработка их реактивом Фентона. Основой метода является взаимодействие гидроксильного радикала, образующегося при расщеплении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ , с диоксином. Модельным соединением в эксперименте был октахлордibenзодиоксин. Таким образом, при обеззараживании объект сначала обрабатывают реактивом Фентона, затем пероксидом водорода. Метод проверен при обеззараживании загрязненных диоксинами почв.

Утилитарный характер процесса каталитического гидрирования ХОО, образующихся на многотоннажных производствах продуктов хлорорганического синтеза, заключается в возможности переработки не находящихся применения побочных хлорсодержащих продуктов в ценные вещества с пониженным содержанием хлора или его отсутствием. Так, при исчерпывающем гидрировании хлорпроизводных этана и этилена может быть получена смесь этана, этилена и хлористого водорода. При абсорбции этой смеси водой образуется концентрированная соляная кислота по качеству не уступающая синтетической, а этан и этилен могут быть использованы либо в качестве технологического сырья, либо как топливо [95]. Процесс проводится в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 300 - 400°C с использованием катализаторов на основе  $\text{Pt}$  и  $\text{Pd}$ , нанесенных на носитель с развитой поверхностью. Изучив влияние различных факторов на процесс (температура, соотношение реагентов, природа и характеристики катализатора и носителя, а также время контакта), авторы работы [95] считают, что простота аппаратного оформления, умеренные условия проведения процесса, возможность регулирования состава конечных продуктов переработки, а также минимальное количество вторичных отходов, являясь важными достоинствами, определяющими перспективность данного метода переработки ХОО.

Метод переработки ХОО гидрированием эффективен не только для хлорпроизводных алифатического ряда. Практически в аналогичных условиях проводят конверсию некоторых побочных полихлорированных продуктов хлорорганического синтеза до исходных соединений [96].

По данным [82], наилучшие результаты дегалогенирования получены на катализаторе  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  при  $300^\circ\text{C}$  и скорости подачи водорода 25 мл/мин. Выходы ацетона, бензола, бифенила и соответствующих гексахлор- и пентахлорпроизводных достигают 80 - 90%.

В другой работе [97] в лабораторных условиях показано, что с помощью термического гидрогенолиза ХОО (в том числе ДД и ДФ и их производных) может быть достигнута конверсия обрабатываемых соединений до "шести девяток", причем авторы подчеркивают не только экономичность, но и экологичность данного процесса из-за отсутствия сточных вод. На процесс не влияют функциональные группы соединений, а также присутствие  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и водяного пара. Образующееся небольшое количество смол при обработке ХОО сложного состава может быть адсорбировано углем (стационарный слой угля).

При гидрогенизации опасных ХОО с использованием биметаллических катализаторов (например,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) отмечен параллельно протекающий процесс диоксигенации ХОС, содержащих кислород [98]. Метод с использованием биметаллических катализаторов прошел экспериментальные испытания и в работе [98] даны рекомендации его практического применения.

Имеются данные по окислению азотсодержащих соединений, хлороформа и других органических соединений на стационарном катализаторе АП-56 (алюмомеднооксидный) [99]. Рабочие температуры 150 -  $400^\circ\text{C}$ . Степень окисления хлороформа превышает 99%. Метод применим как для очистки газовых выбросов (сухих или влажных), так и для обезвреживания сточных вод. Следует отметить, что применение катализа для дехлорирования ХОО позволяет, как правило, сохранить углеродный скелет исходного соединения.

**Фотолиз и радиоллиз.** Достаточно широкое распространение опасных ХОС в ОС приводит к необходимости изучения процесса их разрушения под воздействием солнечного и радиационного облучения. В работе [100] приведены данные о том, что в США ежегодно генерируется до 290 млн т опасных отходов, содержащих диоксины, а количество загрязненных такими отходами и подлежащих очистке почв составляет ~2,5 млрд т. Эти масштабы так велики, что наряду с использованием традиционных методов таких, как сжигание, необходим поиск дополнительных методов разрушения опасных ксенобиотиков. В ходе исследований было показано, что использование концентрированной энергии (особенно излучение с  $\lambda = 300 - 400$  нм) является достаточно эффективным средством решения данной проблемы.

Эффективность разрушения устойчивых ХОС повышается при комбинировании фотолиза с каким-либо другим методом обеззараживания. Например, по технологии фирмы "IT" (International Technologies Corporation США) ХОС, содержащиеся в почве, сначала испаряют нагреванием

образцов во вращающейся печи при 450 - 600°C, затем улавливают с помощью растворителей и облучают в растворе. Извлечение ХОС из матриц может быть выполнено экстракцией. Например, [6] гексаном извлекали диоксины из отходов и в присутствии изопропанола облучали ртутной лампой. Через 4 ч 99,9% ДД было обезврежено. Отмечено, что при таком дехлорировании ДД и ПХБ легко полимеризуются. В этой же работе приведен пример разложения 7 кг ДД, извлеченных из 4600 гал трихлорфенолов гексаном, облучением лампой в 10 кВт. Процесс разложения на 99,9% длился 4 недели.

Исследования показали, что фотолиз опасных ХОС, содержащихся в почвах, в естественных условиях медленнее, чем соответствующий процесс в растворе, поэтому рекомендуют для ускорения процесса фотолиза диоксинов добавлять в почву органические растворители [101]. Добавки боргидрида натрия ускоряют процесс фотолиза [102].

Процесс Radinox (фирма "Virontec Inc.", США) объединяет УФ-облучение и воздействие окислителей (озона, пероксида водорода). Процесс может быть проведен в воде для разрушения загрязняющих ее пестицидов или галогенсодержащих растворителей. По данной технологии создана и используется промышленная установка (шт. Орегон, США) для обезвреживания центра консервирования древесины, загрязненного ПХБ [16].

С помощью технологии, использующей фотолиз и термальное разрушение (фирма "Veda Inc.", США), возможна полная минерализация ХОС до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  на 99,9999%. При этом сначала с помощью концентрированной энергии солнечного излучения молекулы ХОС активируются, а затем подвергаются термическому разрушению теплом солнечной энергии. Установки, использующие данную технологию, разработаны несколькими фирмами. Опытная установка фирмы "Veda Inc." включает гелиостатную батарею и приемник-реактор, в котором в контролируемых условиях под воздействием излучения разрушаются ХОС [25, 92].

Не менее эффективен метод минерализации облучением ХОС ароматического ряда в водной среде в присутствии суспензии полупроводников (диоксида олова, трехоксида вольфрама, сульфида кадмия, оксида цинка или титана, последний наиболее эффективен). Как отмечено [25], в Германии разрабатываются методы каталитического разрушения диоксинов и родственных им соединений с тем, чтобы снизить температуру процесса, энергоемкость и стоимость. Исследовательские работы продолжаются.

Радиационное разложение ХОС (ХОО) изучено в меньшей степени и в основном в лабораторных условиях [6, 25]. По данным, приведенным в указанных работах, степень разложения дибензодиоксинов в органических растворителях (гексан, бензол) при больших дозах облучения может достигать 99,9%, однако специалисты не считают радиолит перспективным методом разрушения опасных ксенобиотиков (типа диоксины, ПХБ) (см. также [103, 104]). В связи с этим утверждением представляют интерес результаты, полученные российскими специалистами [105]. Авторы данной работы использовали разные растворители ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , гексан и др.) в том числе воду, учитывая важность прямой очистки воды

от ХОС с помощью доступных в настоящее время источников облучения. Дозы облучения варьировали от 0,1 до 10 Мрад. Как показал эксперимент, степень разложения наиболее опасного тетрахлордибензодиоксина при дозе облучения 3,3 Мрад в отсутствие воздуха составила 99,99977% и 95,5% (9 Мрад) в присутствии воздуха. Таким образом, показана возможность использования источников излучения для разложения опасных ХОС в воде и органических растворителях в широком диапазоне концентраций, что особенно важно для химических предприятий, имеющих в балансе сточные воды, а иногда и продукцию, загрязненную опасными ХОС.

### Глава 3. БИОДЕГРАДАЦИЯ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

Из всех методов, используемых для разрушения опасных отходов, биологический привлекает все большее внимание исследователей. Наиболее важными показателями, способствующими использованию биотехнологии в данном направлении, являются экономические и экологические [106].

Если биологический способ обезвреживания сточных вод известен более 100 лет и в настоящее время является основным и наиболее распространенным в мировой практике, то биобработка твердых опасных органических отходов находится в процессе разработки. Особую актуальность при этом приобретает биоразложение рассматриваемых в контексте данного обзора таких хлорсодержащих персистентных веществ (пестициды, диоксины и т.п.), которые загрязняют почвы, будучи внесенными при обработке или при захоронении, а также от выбросов различных промышленных предприятий.

Исследование устойчивости многих хлорорганических соединений в природных условиях показало, что она обусловлена следующими факторами [107]:

- у микроорганизмов, представленных в окружающей среде, отсутствует ферментативный и биологический потенциал разрушения таких соединений;
- соединения не могут проникнуть в клетку;
- концентрация соединений или физическая природа их могут ингибировать жизнедеятельность микроорганизмов или их ферментов;
- стерическая конфигурация молекул соединений, степень замещения и позиции заместителей могут препятствовать воздействию пространственно-затрудненных ферментов;
- окружающая среда может быть токсичной или недостаточной по ряду показателей для поддержания роста микроорганизмов, деградирующих опасные ксенобиотики.

Перечислены далеко не все факторы, способствующие устойчивости ХОС в природных условиях. Они открывают широкое поле деятельности для исследователей, стратегические усилия которых направлены на то, чтобы с помощью генной инженерии приспособить микроорганизмы, обитающие в природных объектах к деградации опасных ХОО [106 - 116]. Так, микробиологи, изучающие почвы, считают [109], что использование

иммобилизованных энзимов способствует взаимодействию токсичных ксенобиотиков (через адсорбцию в почвенных коллоидах, образование водородных связей и другие механизмы) с почвенным гумусом. Это, с одной стороны, уменьшает выщелачивание ХОС, предотвращая загрязнение таким образом подземных вод, с другой - приводит к детоксикации ХОС и постепенной его минерализации.

Разрушение субстрата с помощью энзимов, так называемый метод кометаболизма, как считают [25, 116], является одним из обещающих методов обезвреживания ХОС в природных объектах. Таким способом может быть достигнуто частичное или полное удаление структурно подобных вредных веществ. Так, из грибка белой гнили *Fungus Phanerochaete chrysosporium* выделен энзим, способный разрушать лигнин, содержащий в структуре молекул диоксиноподобные звенья [110]. Это наиболее эффективная из всех известных окислительных энзимных систем широкого спектра действия. Грибок оказался способным к разрушению многих хлорорганических соединений, в том числе ДДТ, линдана, ПХБ, диоксинов и других ХОС. Грибок проверен на обеззараживание *in situ* зараженных почв и обработке водных растворов в реакторе [111 - 113]. Известно использование такого реактора, помещенного на трейлер [115]. Данный метод может найти применение при обеззараживании высокотоксичных кубовых остатков, хотя по данным [16], скорости биодеградации диоксинов и других подобных соединений пока недостаточны.

В сообщении [114] отмечена перспективность использования открытых фирмой "Оксидентал" микроорганизмов для разложения персистентных токсичных ХОС. Авторы предлагают помещать эти микроорганизмы под землю на глубину до 15 м в местах захоронения ХОО.

Новая отрасль биопереработки опасных отходов, включающая обработку в почвах, биореакторах, биофильтрах для газовых потоков, развивается быстро, ибо рынок технологий и производств для биоразложения отходов не уменьшается. По подсчетам [117] только в США к 1995 г. он составит 150 млн дол. В то же время необходимо отметить, что наряду с перспективой использования биотехнологии для деградации отходов постоянно должна существовать проблема контроля степени микробного загрязнения очищенных объектов. При этом особую опасность представляют микроорганизмы, получаемые в результате генной инженерии. В [118] оцениваются последствия попадания таких микроорганизмов в окружающую среду. Показано, что биологические агенты могут использоваться для решения экологических проблем, однако нет уверенности в том, что биотехнология является надежным и безопасным способом обеспечения экологической чистоты. В связи с этим представляется целесообразным предложение [119] о необходимости микробиологической экспертизы проектов переработки отходов с помощью биотехнологии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коломиец А.Ф. Полихлорполициклические ксенобиотики // Успехи химии. - 1991. - Т. 60, вып. 3. - С. 536 - 544.

2. Треггер Ю.А., Гужновская Т.Д. Интенсификация хлорорганических производств // Высокоэффективные каталитические системы. - М.: Химия, 1989. - 79 с.
3. Абрамова В.Н., Крашенинникова А.А. Переработка, использование и уничтожение отходов в производстве хлорорганических продуктов: Обзор. информ. Сер.: Хлорная промышленность. - М.: НИИТЭХИМ, 1977. - 21 с.
4. Современное состояние проблемы ликвидации и переработки хлорорганических отходов / А.Ф. Мазанко, В.Н. Антонов, В.И. Рожков, А.А. Заликин // Хим. пром-сть. - 1986. - N 5. - С. 272 - 275.
5. Дмитриев В.Н. Методы обезвреживания хлорорганических отходов // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1988. - Т. 33, N 5. - С. 586 - 588.
6. Высочин В.Н. Диоксин и родственные соединения: Аналит. обзор / АН СССР. Сиб. отд-ние. ГПНТБ. - Новосибирск, 1989. - 153 с.
7. Johnson L.D., James R.H. Sampling and analysis of Hazardous Wastes // Standard Handbook of Hazardous Waste. Treatment and Disposal / Ed. H.M. Freeman. - N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1989. - P. 13.30 - 13.33.
8. Цырлов И.Б. Хлорорганические диоксины: биологические и медицинские аспекты: Аналит. обзор / ГПНТБ СО АН СССР, ИКЭМ СО АМН СССР. - Новосибирск, 1990. - 210 с.
9. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Диоксины - проблема научная или социальная? // Природа. - 1985. - N 3. - С. 3 - 15.
10. Образование и поведение полихлорвиниловых дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов / O. Hutzinger, H. Fiedler // VDI-Ber. - 1987. - N 634. - S. 17 - 35.
11. Ruhe E. PCDD/DCDF - Bildung bei der Verhrehnung von flussigen Ruckstanden // Ibid. - S. 585 - 594.
12. Мельников Н.Н., Белан С.Р. Полихлордифенилы, полихлордибензофураны и полихлордибензодиоксины в окружающей среде // Хим. пром-сть. - 1989. - N 5. - С. 8 - 13.
13. Дмитриев В.Н., Стручков Г.С. Огневое обезвреживание хлорорганических отходов // Пром. теплотехника. - 1988. - Т. 10, N 5. - С. 93 - 97, 100.
14. Экологическая безопасность огневого обезвреживания хлорорганических отходов / В.Н. Дмитриев, В.Г. Овчинникова, А.С. Ромашев и др. // Хим. пром-сть. - 1988. - N 3. - С. 17 - 19.
15. Paloy J. France-Espagne, meme combat contralès dechets // JD Environ et Techn. - 1988. - Vol. 81. - P. 34 - 36.
16. Fuhr H.S., Des Rosiers P.E. Methods of degradation, destruction, detoxication and disposal of dioxins and related compounds: Report N 174, Nato/CCMS, 1988. - 43 p.
17. Emission dioxins and related compounds from combustion and incinerations sources: Nato report 172. - 1988. - P. 1 - 35.
18. Chemical Waste: Handling and Treatment / Ed. K.R. Muller. - Berlin: Springer Verlag, 1988. - P. 60 - 61.
19. Fox R. Experience with treatment alternatives for organohalogen contamination // Dioxin-90 EPRF-seminar - 1990. - Vol. 3. - P. 379 - 384.
20. Dioxins detoxified // Chem. Brit. - 1989. - Vol. 25, N 1. - P. 14.
21.  $MgH_2$  as a reducing agent in the presence of transition metal Naliges. Reduction of organic halides / C. Corfagna, A. Muscs, R. Pentellini, G. Terroni // J. Molec. Catal. - 1989. - Vol. 57, N 1. - P. 23 - 28.
22. Brunelle D.J., Mediratta A.K., Singleton D.A. Reaction/Removal of Polychlorinated Biphenyls from Transformer Oil // Environ. Sci. and Technol. - 1985. - Vol. 19, N 8. - P. 740.
23. Пат. 2949491 США. Selective hydrogenation of Chlorobenzenes / J.T. Rusker; Опубли.: Official Gazette. - 1960. - Vol. 757, N 3. - P. 720.
24. Пат. 2943114 США. Manufacture of dichlorobenzenes / H.E. Redman, P.E. Weimer,

В. Rouge; Опубл.: Official Gazette. - 1960. - Vol. 755, N 4. - P. 1163.

25. Федоров Л.А. Диоксины, как химическая опасность: ретроспектива и перспективы. - М.: Наука, 1993. - 266 с.

26. Robin A. Incineration of chlorinated hydrocarbons // Chemical Waste. Handling and Treatment. - Berlin; Heidelberg; N.Y.; Tokyo: Springer-Verlag, 1988. - P. 267 - 277.

27. Amed L.I., Lederman P.B. Critical evaluation of PCB remediation technologies // Environ. Progr. - 1992. - Vol. 11, N 3. - P. 173 - 177.

28. Thermische hydrodechlorering een alternatief voor de verbranding van gechloreerd chemisch afval / M. Elderman, P.A.G. Meer // PT Procestechn. - 1990. - Vol. 45, N 1. - P. 32 - 34.

29. Incineration of hazardous waste: [Pap.] 4th Symp. Our Environ., Singapore May 21 - 23, 1990 / T. Gannon, A.R. Ausbro, R.P. Burus // Environ. Monit. and Assessment. - 1991. - Vol. 19, N 1 - 3. - P. 105 - 125.

30. Технологические приемы снижения концентрации свободного хлора при термическом обезвреживании жидких хлорорганических отходов / С.Г. Башкирова, А.М. Савчук, Т.А. Соловьева, Б.Я. Либман // Хим. пром-сть. - 1990. - N 2. - С. 81 - 84.

31. Причина образования хлора при термическом обезвреживании жидких хлорорганических отходов / С.Г. Башкирова, А.М. Савчук, Т.А. Соловьева, Б.Я. Либман // Хим. пром-сть. - 1989. - N 3. - С. 178 - 182.

32. Reinert P.I., Halftner E.W. Incineration a haute temperature // Ind. + Techn.: Rev. techn. suisse. - 1992. - N 8. - S. 29 - 32.

33. Millot G., Pecsle B.P. Treatment of PCB's in France and Decontamination of Transformers // Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment / Ed. R. Abbou. - Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1988. - P. 1413 - 1420.

34. Berger M., Fuhr H. Waste management at Bayer AG // Ind. and Environ. - 1988. - Vol. 11, N 1. - P. 17 - 21.

35. Milleret G. L'experience de Tredy dans le traitement des dechets industriels chlores // Techn., Sci., Meth. - 1990. - N 5. - P. 237 - 240.

36. Higgin A.E. New centre for toxic waste management // Waste Manag. - 1990. - Vol. 80, N 7. - P. 531 - 532.

37. Krieger J. Hazardous waste management database to take shape // Chem. and Eng. News. - 1989. - Vol. 67, N 6. - P. 19 - 21.

38. Incineration of hazardous waste // Technika (Magy). - 1993. - Vol. 37, N 1. - P. 14 - 15.

39. Hasberg W., Romer R. Organische Spurenschadstoffe in Brennraumen von Anlagen zur thermischen Entsorgung // Chem. + Ind. Techn. - 1988. - N 6. - S. 435 - 443.

40. Factors that can influence and control the emissions of dioxins and furans from hazardous waste incinerators / Parcash Archarya, Steven G. De Cicco, Rudy G. Novak // J. Air and Waste Manag. Assoc. - 1991. - Vol. 41, N 12. - P. 1605 - 1615.

41. Whiting K.J., Flechter R. "Dioxins" can chemical waste incineration systems achieve acceptable emission // Inciner. Conf. "Therm. Treat. of Radioact. Hazardous Chem., Mixed and Med. Wastes" Knoxville, Tenn., May 13 - 17, 1991 // Proceed. - 1991. - P. 375 - 392.

42. Laperiousaz Pierre des Dechets chlores pour amortir l'incinerateur // Usine nouv. - 1991. - N 2338. - P. 100.

43. Пат. 395117 Австрия, МКХ<sup>5</sup> В<sup>01</sup> Д 53/34. Способ и установка для удаления полихлордифенилоксинов и полихлордифенилофуранов из газов малых и средних промышленных установок / Kahr Gerhard, Habitzte Erish; Заявл. 21.03.91; Опубл. 25.09.91.

44. An adsorbent that cuts dioxins in incinerators // Chem. Eng. (USA). - 1991. - Vol. 98, N 7. - P. 19.

45. Aktivkohle fängt Dioxine ein // Standpunkt. - 1991. - Bd. 4, N 3. - S. 15.
46. Takacs Laszlo, Moilanen George L. Simultaneous control of PCDD/PCDF and NO<sub>2</sub> emission from municipal solid waste incinerators with ammonia injection // J. Air and Waste Manag. Assoc. - 1991. - Vol. 41, N 5. - P. 716 - 722.
47. Dioxinminderung für Abfallverbrennungsanlagen / K. Horch, G. Schetter, H. Fahlenkamp // Entsorg. Prax. - 1991. - Spez. N 6. - S. 15 - 20, 22, 23.
48. Millen G.F. Consider fluid-bed incineration for hazardous waste destruction // Chem. Eng. Progr. - 1992. - Vol. 88, N 6. - P. 50 - 58.
49. Two-stage fluidized-bed / cyclonic agglomerating incinerator // Gascomp. - 1990. - N 71. - P. 18 - 19.
50. Dioxincontaining Wastes: Treatment technologies / M. Arienti, L. Wilk, N. Jasinski, N. Prominski - Park Ridge: Noyes Data Corp., 1988. - P. 243.
51. Versatil is the world for this incineration // Chem. Eng. (USA). - 1991. - Vol. 98, N 4. - P. 17.
52. Du Pont funds catalytic waste processing project // Chem. and Eng. News. - 1992. - Vol. 70, N 6. - P. 15.
53. Hylton T.D. Evaluation of the TCE catalytic oxidation // Environ. Progr. - 1992. - Vol. 11, N 1. - P. 54 - 57.
54. Stapel A.G. Pyrolyse verwertet Sonderabfall // Druckluft - Kommenfare. - 1988. - N 2. - S. 34 - 36.
55. Fast pyrolysis of plastic wastes / D.S. Scott, S.R. Czernik, J. Piskorz, A.G. Randlein // Energy and Fuels. - 1990. - Vol. 4, N 4. - P. 407 - 411.
56. Пат. 4759300 США, МКИ<sup>4</sup> F 23 G 5/12. Method and apparatus for the pyrolysis of waste product / Andrew H. Hensen, William C. Walker, Richard R. Walker Balboa; Pacific Corp. - N 11/430; Заявл. 22.10.87; Опубликовано. 26.07.88; НКИ 110/229.
57. Пат. 4705603 США, МКИ C 10 B 1/06. Pyrolytic apparatus / R.B. McMullen, Dillon G. McMullen, Frederic G. McMullen. - N 848968; Заявл. 04.07.86; Опубликовано. 10.11.87; НКИ 202/109.
58. Pyrolysis dibenzodioxin, dibenzofuran and 1,2,3,4-tetrabromodibenzodioxin with different chlorine donors and catalysts / H. Thoma, G. Hauschulz, O. Hutzinger // Chemosphere. - 1989. - Vol. 18, N 1/6. - P. 1213 - 1217.
59. Picchura H. Pyrolytic technology applications // Hazardous Waste: Detect., Contr., Treat.: Proc. World Conf. Budapest, oct. 25 - 31 1987. Pt.B. - Amsterdam etc, 1988. - P. 1335 - 1342.
60. Иницируемое кислородом газофазное дегидрохлорирование 1,1,2-трихлор-, 1,1,2,2-тетрахлорэтанов и 1,1-дихлорэтана / О.А. Зайдман, М.Ю. Маркелов, Ю.А. Тререр и др. // Хим. пром-сть. - 1992. - N 5. - С. 10 - 14.
61. Stapel G. Mull-vereschweler optimistisch // Energ. spectrum. - 1988. - N 11. - P. 28.
62. Заявка 2679009 Франция, МКИ<sup>5</sup> F 23 G 5/00, 5/04. Процесс и устройство для обработки отходов путем прямого контакта. Procédé et dispositif de traitement de déchets par contact direct / Gérard Martin, Robert Gaubard; Institut Français du Pétrole of C.G.C. Enterprise. - N 9108717; Заявл. 09.07.91; Опубликовано. 15.01.93.
63. Заявка 2678850 Франция, МКИ B 09 B 3/00, B 01, B 5/00. Процесс и установка для пиролиза промышленных и/или бытовых отходов. Procédé et installation de thermolyse de déchets industriels et/ou ménagers: / Gérard Martin, Robert Gaubard; Inst. Français Pétrole et C.G.C. Enterprise. - Fr. N 9108718; Заявл. 09.07.91; Опубликовано. 15.01.93.
64. Vanrenterghem J. Traitement de déchets par plasma // Techn. Mod. - 1987. - Vol. 79, N 7/8. - P. 49 - 51.
65. Barton T.G., Mordy J.A. The destruction of halogenated organic chemicals by plasma pyrolysis // Canad. J. Physiol. Pharmacol. - 1989. - Vol. 62, N 8. - P. 976 - 978.
66. Заявка 2610087 Франция, МКИ<sup>4</sup> F 23 G 7/00. Procédé dispositif pour la



destruction de déchets solides par pyrolyse / Durand Jean-Pierre, Labrot Maxime et al.; Aérospatiale Soc. Nationale Industrielle Constructions Navales et Industrielles de la Méditerranée. - N 8700726; Заявл. 22.01.87; Опубликовано. 29.07.88.

67. Ondrey Gerald, Fouhy Kon. Plasma arc sputter new waste treatment // Chem. Eng. (USA). - 1991. - Vol. 98, N 12. - P. 32 - 35.

68. Hebecker D., Winter C. Vernichtung von toxischen Abfallern // Chem. - Ind. Techn. - 1992. - Bd. 64, N 5. - S. 448, 451 - 452.

69. Пат. 4844807 США, МКИ В<sup>01</sup> Д 17/12. In situ hazardous Waste Treating Apparatus and Method of using same / F. Manchak. - N 49861; Заявл. 04.08.86; Опубликовано. 04.07.89; БКИ 210/682.

70. Stoddart T.L., Short J.J. Dioxin surrogate trial burn: full scale rotary-kiln incineration for decontaminating soil containing 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin // Chemosphere. - 1989. - Vol. 18, N 1 - 6. - P. 355 - 361.

71. Abbau organischer Chlorverbindungen // Wasser, Luft und Betz. - 1987. - N 10. - S. 63 - 63.

72. Frank J.F., Kuykendall R. Illinois Plan for On-Site incineration of Hazardous Waste // Proceed. of National Conference on Hazardous Waste and Hazardous Materials. - Atlanta, Georgia, March 4 - 6. - 1986. - P. 229 - 232.

73. DeCicco Steven G., Troxler William L. Mobile Thermal Treatment System // Standard Handbook of Hazardous Waste, Treatment and Disposal / Ed. H.M. Freeman. - N.Y.: McGraw-Hill Book Comp., 1989. - P. 8.179 - 8.195.

74. McGregor Gloria S. Permitting of hazardous waste management facilities in California // J. Urban Plann. and Dev. - 1990. - Vol. 116, N 1. - P. 1 - 16.

75. The destruction of hazardous wastes in mobile incinerators / F.D. Moles, E.H. Matthews, B.E. Jenkins, P.Y. Mallinger // Proc. Inst. Mech., Eng. 3<sup>d</sup> Eur. Conf. "Eug. Profit Waste" Dusseldorf 15 - 17 apr. 1991. - L., 1991. - P. 47 - 51.

76. Разложение хлорорганических соединений в электрических разрядах / Н.С. Печуро, О.Ю. Песин, А.П. Петрусенко и др. // Хим. пром-сть. - 1989. - N 4. - С. 267 - 270.

77. Electrochemical Decomposition of Benzenes in Dimethylformamide Solvent / J.J. Lee, P.J. Chain, J.J. Jang, C.W. Chi // Environ. Sci. Technol. - 1992. - N 26. - P. 553 - 556.

78. Electrochemical Treatment of Organohalogens in Process Waste Waters / D. Schmal, Erkel van J. et al. // Environ Technol / Ed. K.J.A. de Waal, W. J. van den Brink. - Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1987. - P. 284 - 293.

79. Пат. 4631183 США, МКИ F 23 G 7/00. Process for destruction of toxic organic products / Jean M. Lalaneette, German Belanger. - N 748565; Заявл. 25.01.85; Опубликовано. 23.12.86; БКИ 423/659.

80. How hot metal makes toxic waste safe to burn // New Sci. - 1991. - Vol. 130, N 1774. - P. 28.

81. Kornel A., Rogers C. PCB destruction: a novel degalogenation reagent // J. Hazardous Mater. - 1985. - Vol. 12, N 2. - P. 161 - 176.

82. Kornel A. Dehalogenation // Standard Handbook of Hazardous Waste. Treatment and Disposal / Ed. H.M. Freeman. - N.Y., St Louis etc. : McGraw-Hill Book Comp., 1989. - P. 7.53 - 7.63.

83. Заявка 2594035 Франция, МКИ А 62 D 3/00, С 10 M 175/02. Procédé de décomposition de composés aromatiques polyhalogénés / P. Nellis, S.A. Labofina. - N 8701109; Заявл. 30.01.87; Опубликовано. 14.08.87.

84. Chemical degradation of 2,3,7,8-TCDD by means of Polyethyleneglycols in the presence of weak bases and an oxidant / P. Tundo, S. Facchetti, W. Tuwattl, U.G. Fortunati // Chemosphere. - 1986. - Vol. 14, N 5. - P. 403 - 410.

85. Заявка 3410239 ФРГ, МКИ H 62 D 3/00. Способ обезвреживания токсичных поли- и галоидированных органических соединений / HYOIJN GmbH. - N 3410239; Заявл. 21.03.84; Опубликовано. 03.10.85.

86. EPA discovers a chemical way of destroying PCBs // Chem. Eng. (USA). - 1991. - Vol. 98, N 4. - P. 25.

87. Пат. 4804779 США, МКИ С 07 С 51/16. Chemical detoxification of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) / T. Novinson. - Оpubл.: Изобр. стран мира. - 1989. - Вып. 60, N 22. - С. 90; НКИ 562/542.

88. Пат. 4477357 США, МКИ В 01 J 3/08. Detoxification of substances by utilization of ultrasonic energy / M. Sittenfeld. - N 599483; Заявл. 06.09.83; Оpubл. 16.10.84; НКИ 210/748.

89. Supercritical Water Oxidation Technology: A Review of Process Development and Fundamental Research / J.W. Tester, H.R. Holgate, F.J. Armellim, P.A. Webley // Preprint 1991, ACS Symposium Series Emerging Technologies for Hazardous Water Management 1991, 3 October. - P. 1 - 35.

90. Пуск и освоение промышленного производства четыреххлористого углерода деструктивным хлорированием хлоруглеводородов / Ю.А. Тререр, Л.Н. Занавескин, Л.М. Карташов и др. // Хим. пром-сть. - 1989. - N 9. - С. 3 - 9.

91. Опытная проверка процесса окислительного хлорирования полихлоридов С<sub>3</sub> / Ю.А. Тререр, Л.М. Карташов, И.Н. Прохорова, О.В. Полозов // Хим. пром-сть. - 1989. - N 11. - С. 47 - 50.

92. Костюсова М.Н. Обезвреживание диоксинов и фуранов в окружающей среде: Аналит. обзор. - М.: МП ИЗНАНА, 1991. - 87 с.

93. Dioxin '86: Abstracts Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, 6 - 19 Sept., 1986, Fukuoka (Japan), 1986. - 280 p.

94. Hydrogen peroxide destroy dioxine // Chem. Eng. - 1990. - Vol. 97, N 1. - P. 21.

95. Заместительное каталитическое гидрирование хлорпроизводных С<sub>2</sub> / О.А. Зайдман, Е.И. Верхутова, Л.Н. Занавескин, Ю.А. Тререр // Хим. пром-сть. - 1991. - N 9. - С. 5 - 10.

96. Roth W., Schleyer P. von Raque. Газообразный гидрогенолиз полигалогенированных соединений, как возможный метод переработки токсичных отходов // Z. Naturforsch. - 1983. - Bd. 38. - S. 1697.

97. Zouw R., Born J.P., Obbo J. Hazewinkel Conversion of Chlorinated organic Waste by Thermal Hydrogenolysis // Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment. - Elsevier Science Publishers B.V. - Amsterdam, 1988. - P. 1409 - 1411.

98. Chou S., Helen David T. Catalytic hydropressing of chlorophenols // AJCHE. - 1991. - Vol. 37, N 11. - P. 1730 - 1732.

99. Кузнецова Е.В., Зубарев С.В., Иванов В.В. Очистка промышленных парогазовых выбросов и сточных вод парофазным каталитическим окислением // Хим. пром-сть. - 1987. - N 10. - С. 592.

100. Comparison of laboratory and field experiments for the destruction of tetrachlorodibenzo-p-dioxin using concentration solar energy / G.C. Glatzmaier, J.L. Graham, B. Dellinger // Proc. 25th Intersoc. Energy Converts. Eng. Conf., Reno, Nev., Aug. 12 - 17 1990. JECEC - 90. - N.Y., 1990. - Vol. 60. - P. 256 - 261.

101. Photolysis of Chlorinated Dioxins in Organic Solvents and in Soil / S. Kleatiwong, L.V. Nguyen, R. Vincent et al. // Environ. Sci. Technol. - 1990. - N 24. - P. 1575 - 1580.

102. Borohydride, Micellar and Exciplex - Enhanced Dechlorination of Chlorobiphenyls / G.A. Eppling, E.M. Floric, J. Andre Bourque et al. // Ibid. - 1988. - N 22. - P. 952 - 956.

103. Abiotic loss of chemicals in soil / D.C. Erickson, Karen Spaniel, R.C. Loehr // Hazard. Waste and Hazard. Mater. - 1988. - Vol. 5, N 2. - P. 121 - 128.

104. Photocatalysis and Environment / E. Pelizzetti, E. Pramauro, C. Minero et al.; Ed. M. Schiavello. - Klumer Acad. Publ., 1988. - P. 469 - 497.

105. Радиационно-химическое разложение 2,3,7,8-ТХДД в воде и различных органических растворителях / А.В. Митрошков, И.А. Ревельский, А.И. Подсобляев

// Материалы первой научной конференции по диоксиновым ксенобиотикам. Шиханы, Россия. 22 - 25 декабря 1992 г. - С. 40 - 41.

106. Ксенафонтов Б. Биотехнологические проблемы переработки отходов // Мир науки. - 1992. - N 2. - С. 4 - 6.

107. Arthur M.F., Frea J.J. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin: Aspects of its important properties and its potential biodegradation in Soil // J. Environ. Quality. - 1989. - Vol. 18, N 1. - P. 1 - 11.

108. Biotechnology of waste treatment and exploitation / Ed. M. Sidwick, R.S. Holdem. - Chichester: Horwood, 1987. - 332 p.

109. Bollag Jean - Marc Decontaminating Soil with enzymes // Environ. Sci. Technol. - 1992. - Vol. 26, N 10. - P. 1876 - 1881.

110. Georgion George Fungal enzymatic processes for detoxification of hazardous waste site chemicals // 197th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9 - 14, 1989; Abstr. Pap. - Washington D.C., 1989. - P. 617 - 618.

111. Ligninases from white rot fungi can degrade hazardous chemicals / T.W. Joyce, Hou-min Chang, Jin Caifant // Ibid. - P. 613.

112. Reactor design employing a white rot for hazardous waste treatment / P.M. Arnerante, G.A. Lewandowski, D. Pak et al. // Biotechnol. Appl. Hazardous Waste Treat.: Conf. Sarasota, Fla, Oct. 30 - Nov. 4., 1988. - N.Y., 1988. - P. 185 - 198.

113. Co-immobilized systems for biodegradation of toxic chemicals / J.-F. Lin, R.F. Hickey, G.I. Shen, H.L. Wang // Ibid. - P. 351 - 362.

114. Hungry bugs // Chem. and Ind. - 1992. - N 9. - P. 329.

115. Biochemical advance in waste treatment // Polym. Paint Colour J. - 1992. - Vol. 182, N 4302. - P. 170.

116. Sferri P.R. Biodegradation of Environmental Pollutants // Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal / Ed. H.M. Freeman. - N.Y., St. Louis etc., 1989. - P. 953 - 960.

117. Thayer A.M. Bioremediation. Innovative technology for cleaning up hazardous waste // Chem. and Eng. News. - 1991. - Vol. 69, N 34. - P. 23, 25, 28, 32 - 37, 39 - 44.

118. Hardman David J. Microbial pollution control: a technology in its infancy // Chem. and Ind. - 1991. - N 7. - P. 244 - 246.

119. Bourquin W. Bioremediation of hazardous waste // Biofutur. - 1990. - N 93. - P. 24 - 35.

## УТИЛИЗАЦИЯ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ УЧЕБНЫМИ ЗАВЕДЕНИЯМИ И ВОЛЬНИЦАМИ

Проблема отходов, зачастую токсичных, генерируемых в небольших количествах больницами, школами, университетами, мелкими химическими и фармацевтическими предприятиями заключается в большом разнообразии веществ, входящих в состав этих отходов и требующих различного подхода к их обезвреживанию. Небольшие предприятия и учреждения зачастую не имеют материальной возможности, чтобы провести квалифицированное обезвреживание опасных отходов.

Химические лаборатории университетов США генерируют 0,1 - 1% суммарных вредных отходов [1], а больничные отходы составляют около 3% от общих отходов [2]. Размещение этих отходов из-за опасной природы материалов требует тщательного контроля. Законы штатов поддерживают переработку отходов. Установлен порядок лицензирования таких процессов. Приведены данные о динамике увеличения объема медицинских отходов в 1985 - 1996 гг. [3].

Особенно остро проблема утилизации отходов учебных заведений и больниц встала в последнее десятилетие XX в., так как количество учреждений постоянно растет, соответственно и увеличиваются объемы опасных отходов, возрастают трудности их обезвреживания и затраты на эффективное обезвреживание.

Во Франции только больничных отходов генерируется около 700 тыс. т в год, и обработка их обходится в 1 млрд франков [4]. В Германии ежегодно образуется более 1 млн т биологических отходов. Стоимость их санирования - 3 немецкие марки за 1 кг [5].

До недавнего времени считалось аксиомой, что сжигание опасных отходов является достаточной гарантией их обезвреживания. Однако, как показывают последние исследования, необходимо контролировать процессы сжигания, применять эффективные установки, обеспечивающие уничтожение патогенов, джигание полихлорированных dibenzodioxin и dibenzofuranов [6 - 8], определять тяжелые металлы в золе [8, 9] и т.д. Установки сжигания должны включать системы очистки абгазов. Для этих целей используются различные скрубберы [7], керамические фильтры [10]. Все это ведет к удорожанию технологий обезвреживания отходов, поэтому большое значение имеет комплекс мероприятий по сортировке отходов, уменьшению их количества, созданию специализированных фирм, занимающихся сбором, складированием, транспортированием и обезвреживанием отходов.

В работе [1] разработан проект контроля за опасными отходами для учебных заведений и исследовательских институтов США. Авторы разделили все химические отходы на 5 групп:

1. Частично использованные емкости с веществами, вызывающими коррозию (кислотную или щелочную), окислители, яды, горючие вещества.
2. Водные и неводные растворы токсичных и канцерогенных веществ.
3. Бумажные и пластиковые отходы, загрязненные токсичными и канцерогенными материалами.
4. Большие количества горючих растворителей, в том числе, галоид-содержащих, нитрилов и амидов.

5. Отходы масел от вакуумных насосов, компрессоров и др.

С учетом количеств и типов отходов проект содержит следующие элементы:

1. Площадь для складирования;
2. Систему слежения за химикатами;
3. Лабораторию;
4. Программу обучения;
5. План минимизации отходов;
6. План на непредвиденные обстоятельства.

Большая часть химических продуктов, поступающих в распоряжение химплощадки, - частично использованные или неиспользованные реактивы с поврежденными этикетками, просроченным сроком годности и пр. Основной целью программы является возвращение таких реактивов для повторного использования. С этой целью однородные реактивы объединяются, очищаются, тестируются и предлагаются исследователям. Созданы компьютерные списки этих реактивов. Некоторые вещества концентрируются и регенерируются, тем самым, уменьшается количество отходов. Для выполнения указанных работ создана специальная лаборатория, оснащенная системами для дистилляции, центрифугой, хроматографом и спектрофотометром.

Химикаты, которые нельзя использовать, классифицируются в 2 группы: опасные или неопасные отходы. Совместимые жидкости объединяются в цистерну на 55 галлонов для уничтожения термическим путем. Твердые вещества растворяются в подходящей жидкости и собираются в соответствующую цилиндрическую емкость. Фиксируются наименования всех компонентов, собранных в емкость. Вещества, не подлежащие термическому разрушению, отделяются и помещаются в специальные пакеты для отправки на предприятие, занимающееся возвратом таких отходов в цикл, или для захоронения на разрешенном участке.

Описанный проект [1], касающийся опасных отходов, с минимальными затратами может быть адаптирован в любом научно-исследовательском институте.

В работе [11] предложена программа управления опасными отходами, генерируемыми в лабораториях США. Она включает идентификацию отходов, минимизацию, сохранение ресурсов, контроль за инвентарем и контейнерами, индивидуальную защиту и обучение персонала, складирование, транспортирование, критерии выбора места обезвреживания отходов, меры ответственности.

Вопросы размещения отходов, генерируемых учебными заведениями, современная политика их захоронения, создание норм на выбросы при обработке таких отходов рассмотрены в работах [12 - 16].

Охрана здоровья персонала и меры безопасности при ликвидации химических остатков и отходов в лабораториях, обрабатывающих опасные химикаты, подробно рассмотрены в работе [17]. Здесь дана классификация соединений по их токсичности (табл. 1).

По опасности химикаты подразделяются: а) на чрезвычайно опасные, б) опасные, в) умеренно опасные, г) практически неопасные. Факторы определяющие опасность: 1. Токсичность; 2. Абсорбция препарата кожей; 3. Локальный токсический эффект (разъедающий); 4. Раздражающие свойства (глаза, кожа); 5. Повышенная чувствительность к препарату; 6. Мутагенность; 7. Тератогенность; 8. Канцерогенность; 9. Другие эффекты, включая хронические; 10. Аккумуляция в организме; 11. Небольшая разница между порогом токсичности и  $LD_{50}$ , высокая летучесть материала, неизвестны antidotes; 12. Опасность для окружающей среды. Если не определена химическая и токсикологическая природа отходов, они должны рассматриваться как чрезвычайно токсичные и чрезвычайно опасные вещества.

Отходы непосредственно оказывают воздействие на здоровье персонала, поэтому должны применяться средства индивидуальной защиты (табл. 2).

Предлагаются также наряду с термическим обезвреживанием отходов альтернативные методы ликвидации особо опасных химикатов - канцерогенов (табл. 3).

Проблемы сбора и разложения токсичных опасных отходов, генерируемых в небольших количествах в больницах, школах, университетах Франции, описаны в работе [18]. Обобщен опыт Агентства по защите вод департамента Артуа-Пикардии с общественными организациями и частными фирмами в г. Лилле и его пригородах. Указано, что часто отходы без обработки сливаются в канализацию, что совершенно недопустимо.

Т а б л и ц а 1

Классификация химических соединений по их токсичности, мг/кг  
[17]

| Категории токсичности                     | Яды  | Ядовитые   | Слабо ядовитые                                        | Практически нетоксичные |
|-------------------------------------------|------|------------|-------------------------------------------------------|-------------------------|
| <b>Оральная <math>LD_{50}</math></b>      |      |            |                                                       |                         |
| твердые                                   | 50   | 50 - 500   | 501 - 5000                                            | 5000                    |
| жидкие                                    | 200  | 200 - 2000 | 2001 - 10000                                          | 10000                   |
| <b>Дермальная <math>LD_{50}</math></b>    |      |            |                                                       |                         |
| твердые                                   | 100  | 100 - 1000 | 1001 - 4000                                           | 4000                    |
| жидкие                                    | 400  | 400 - 2000 | 2001 - 5000                                           | 5000                    |
| <b>Ингаляционная <math>LD_{50}</math></b> |      |            |                                                       |                         |
| экспозиция 4 ч                            | 1000 | 1000-10000 | 10001 до концентрации, выселяющей кислород из воздуха | Инертные газы или пары  |

Т а б л и ц а 2

**Физико-химические и биологические свойства, токсические  
эффекты и индивидуальная защита [17]**

| Материалы                                                    | Токсические эффекты                                       | Защита                                           |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Нелетучие, абсорбирующиеся через кожу                        | Местный, острый, хронический, системный, пролонгированный | Защита всего тела (спецодежда + очки + перчатки) |
| Летучие, абсорбирующиеся через кожу                          | То же                                                     | Респиратор + защита всего тела                   |
| Летучие, не абсорбирующиеся через кожу, без местных эффектов | Острый, хронический, системный, пролонгированный          | Респиратор                                       |

Т а б л и ц а 3

**Ликвидация канцерогенов [17]**

| Соединение                              | Процесс                 | Реагент                                |
|-----------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|
| Бензол                                  | Пиролиз                 | Кислород, 800°C                        |
| Детергенты, жирорастворимые канцерогены | Пиролиз                 | Кислород, 800 - 1200°C                 |
| Метил- и этилметансульфонаты            | Нуклеофильное замещение | Раствор тиосульфата натрия             |
| N-Метил-N-нитро-N-нитрозогуанидин       | То же                   | Раствор тиосульфата натрия, pH = 8 - 9 |
| Этиленимин                              | —                       | Раствор тиосульфата натрия, pH = 5     |
| Льюизит                                 | —                       | Раствор едкого кали                    |
| Циклофосфамид                           | —                       | То же                                  |
| Триэтиленамин                           | Гидролиз                | 1 н. соляная кислота                   |
| Митомицин С                             | Окисление               | Раствор перманганата калия             |
| Гидразины и нитрозосоединения           | То же                   | То же                                  |
| N-Нитрозодиметиламин                    | —                       | Хромпик*                               |
| Другие органические вещества            | —                       | Хромпик                                |

\* Cr(VI) является канцерогеном и, возможно, тератогеном, поэтому необходимо предусмотреть его разложение в стоках.

Чтобы избежать этого, необходимо целевое финансирование, и лучше всего, обезвреживание отходов поручать специализированным фирмам.

В работе [19] рассмотрены вопросы обезвреживания опасных

непромышленных отходов в Париже и окрестностях. В частности, создано национальное агентство по регенерации и уничтожению отходов, состоящее из 100 человек. В 1986 г. эта организация имела в своем распоряжении 83 млн франков.

Департамент санитарного регулирования Франции различает две категории больничных отходов: загрязненные и незагрязненные, последние могут быть присоединены к бытовым отходам. Загрязненные отходы составляют около 50 % всех больничных отходов, из них 1 - 5 % особо опасные. Загрязненные отходы должны транспортироваться в специальных контейнерах с двойными стенками, храниться не более 48 ч под ответственность районных властей, при их сборе и накоплении должны применяться особые меры предосторожности, такие отходы преимущественно должны сжигаться.

Особое место среди рассматриваемых отходов занимают инфекционные. Обработке таких отходов посвящена глава в монографии [20], где все отходы по горючести разделяют на 4 класса (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Классификация отходов по горючести, % [20]

| Принципиальные компоненты                             | Источники                         | Примерный состав                  | Влага | Негорючие |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-----------|
| <b>Класс 0: Мусор</b>                                 |                                   |                                   |       |           |
| Высокогорючие отходы: бумага, картон, дерево, пластик | Торговля, промышленность          | Мусор 100%                        | 10    |           |
| <b>Класс 1: Хлам</b>                                  |                                   |                                   |       |           |
| Горючие отходы: бумага, тряпье, картон, дерево        | Домашний, торговый, промышленный  | Мусор 20%                         | 25    | 10        |
| <b>Класс 2: Отбросы</b>                               |                                   |                                   |       |           |
| Хлам и мусор                                          |                                   | Хлам 50%<br>Мусор 50%             | 50    | 7         |
| <b>Класс 3: Очистки</b>                               |                                   |                                   |       |           |
| Животные и растительные отходы                        | Рестораны, рынки, клубы           | Очистки 65%<br>Мусор 35%          | 70    | 5         |
| <b>Класс 4: Твердые животные отходы и органы</b>      |                                   |                                   |       |           |
| Органы, твердые органические отходы                   | Больницы, лаборатории, скотобойни | Животные и человеческие ткани 10% | 85    | 5         |



По оценкам, в больницах образуется 4,54 - 9,08 кг отходов в день на койко-место. Состав их следующий, %:

|         |    |
|---------|----|
| класс 0 | 70 |
| класс 1 | 15 |
| класс 3 | 10 |
| класс 4 | 5  |

В каждом из этих классов отходов присутствуют инфекционные отходы. Инфекционные свойства различных категорий отходов представлены в табл. 5.

К категории инфекционных отходов относятся: специальные отходы; культуры и стоки инфекционных агентов и биологических жидкостей; кровь и кровяные продукты; патологические отходы; загрязненный инструмент; загрязненные скелеты животных, части тела, постельное белье; особо загрязненные отходы.

В летнее время инфекционные отходы представляют особую опасность, особенно если они размещены в доступных местах.

Скорость образования инфекционных отходов больницы на 500 коек - 454 кг/день. Эти отходы необходимо перед уничтожением обработать. В монографии [20] описаны несколько методов обработки инфекционных отходов, которые обычно собирают в красные пластиковые мешки, - это стерилизация, дезактивация, химическая дезинфекция и огневое обезвреживание. Предпочтительным методом обезвреживания является сжигание.

В соответствии с федеральным регулированием США учреждения, генерирующие опасные отходы, могут хранить их на месте до 90 дней и менее. На хранение более 90 дней требуется разрешение и необходим оператор, отвечающий за это хранилище. Допускается хранить не более 6 кг отходов в течение 270 дней, если учреждение должно вывозить отходы на расстояние свыше 320 км.

В последние годы появилась серия публикаций, в которых рассматриваются различные технологии переработки и обезвреживания больничных отходов. В работе [21] описана программа переработки пластмассовых больничных отходов в США. Затраты на реализацию программы несет фирма, поставляющая материалы.

Т а б л и ц а 5

Композиции больничных отходов [20]

| Тип отходов                                   | Вес, % | Скорость накопления, кг/кровать в день |
|-----------------------------------------------|--------|----------------------------------------|
| Патологические                                | 0,5    | 0,1                                    |
| Инфекционные                                  | 10,0   | 2,0                                    |
| Общественно-административные (неинфекционные) | 50,0   | 10,0                                   |
| Пища                                          | 30,0   | 6,0                                    |
| Картон                                        | 9,5    | 1,9                                    |
| Всего                                         | 100    | 20,0                                   |

Во Франции создана специальная фирма "Medicollecte", занимающаяся обработкой больничных отходов, включая содержащие гипс и перевязочные материалы. Все отходы перевозятся в герметичных машинах, которые дезинфицируются после каждой поездки [22].

Новая технология обезвреживания больничных отходов описана в работе [23]. Отходы загружают в прочный пластиковый мешок к которому приварены 2 трубки, в одной из них хлорит, в другой - твердая кислота (например, лимонная). После заполнения мешок заваривают и помещают в емкость для измельчения, туда же подают горячую воду (50°C), растворяющую хлорит и кислоту. Образовавшийся гипохлорит дезинфицирует отходы в течение 20 мин. После отделения отходы выбрасывают на свалку.

Е.Н. Pearson [24] патентует аппарат с кипящим слоем с использованием окислителя - озона. В патенте приведена технологическая схема процесса.

Описан новый процесс [25], используемый в ряде стран Европы и США, позволяющий трансформировать больничные отходы в отходы, совместимые с бытовыми. Обработка заключается в воздействии перегретым паром в течение 16 мин после измельчения. Пар производится генератором мощностью 36 кВт. Производительность установки 245 - 630 кг/ч, в зависимости от плотности отходов.

В патенте [26] предлагается метод стерилизации и дезинфекции медицинских отходов в автоклаве с микроволновым обогревом в присутствии воды. Происходит дезинфекция загрязненного патогенами материала, включая возбудителей СПИДа и гепатита. Степень обезвреживания настолько высока, что допускается брикетирование и повторное использование отходов.

Фирмой "Teschem" (Германия) создана установка для ежегодного рециклинга 12 млн стеклянных ампул, заполненных лекарствами с истекшим сроком годности [27]. Разработанная технология позволяет одновременно регенерировать растворы и стекло после разделения.

Z. Grabowski обсуждает особенности установок обезвреживания больничных отходов [28]. Конструкцию их определяет состав отходов. Приводит параметры одного из сжигателей в Кракове. Рассматривает последствия нештатных ситуаций.

В работе [29] указано, что существует риск сохранения инфекций после дезинфекции и переработки пластиковых больничных отходов.

Предложен метод автоматизации и контроля за работой сжигателей медицинских отходов [30]. Контроллер обеспечивает фиксирование и регулировку параметров сжигания. Интерфейс и программное обеспечение позволяют при необходимости изменять параметры процесса.

М. Green отмечает необходимость оценки эффективности существующих и потенциально возможных технологий переработки медицинских отходов и подчеркивает важность контроля газовых выбросов, твердых частиц, состава золы и сточных вод [31].

Агентством охраны окружающей среды США разработана программа по исследованию газовых загрязнений, образующихся при сжигании медицинских отходов [32], а также стандарты, ограничивающие также

выделения. Предложена эффективная очистка газов с использованием скрубберов, тканевых фильтров и сухих сорбентов.

Обзор термических способов санирования биоточходов из кухонь, садов и больниц Германии дан в работе [33]. Приведены схемы различных установок, применяемых фирмами Германии, рабочие режимы, системы газоочистки и удаления конечных остатков.

Различные методы обработки лабораторных химических отходов описаны W. Bergnek [34]. Они позволяют преобразовать отходы в форму, пригодную для безопасного сброса в канализацию. Практическое руководство по обращению с отходами дано в работе [35].

\*\*\*

Особенность отходов, генерируемых учебными заведениями, исследовательскими лабораториями, больницами и малыми предприятиями, заключается в большом разнообразии входящих в них ингредиентов при сравнительно небольших общих объемах. Эти отходы содержат весь спектр горючих, взрывоопасных, токсичных и инфицированных веществ.

Главными задачами размещения отходов больниц, лабораторий и других учреждений является организация сортировки, маркировки, безопасного хранения и транспортирования этих отходов. В этой связи, необходимо иметь квалифицированных операторов, занимающихся сбором и приемкой отходов. Большое значение имеет выбор эффективных технологий обезвреживания, обеспечивающих полную дезинфекцию патогенов и разложение опасных веществ.

Как показывает практика развитых капиталистических стран, утилизация и обезвреживание опасных отходов при каждом учреждении экономически нецелесообразна. Лучше всего, если сбором и обезвреживанием отходов занимаются специализированные фирмы. Такие фирмы работают в США, Германии, Франции, они получают субсидии от государства, так как способствуют сбережению ресурсов и охране окружающей среды. При такой организации обезвреживания отходов легче наладить контроль за эффективностью применяемых технологий. Необходимо создание организаций, разрабатывающих нормативные документы на выбросы и остатки и контролирующих их соблюдение.

В последнее десятилетие, как показывает обзор мировой литературы, все больше исследователей занимаются разработкой эффективных технологий дезинфекции, утилизации и обезвреживания опасных отходов. Разрабатываются новые специальные устройства для улавливания абгазов, методы использования негорючих остатков, предлагаются методы минимизации отходов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hipps P.P., Hickok R.J., Dixon M. Development and operation of a hazardous waste disposal program at a USA private, urban, academic and research institution //

- Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment / Ed. R. Abbou. - Amsterdam, 1988.
2. Darcey S. State laws boost medical waste handling // World Wastes. - 1992. - Vol. 35, N 11. - P. 44.
3. Greene M. Approaches to medical waste characterization // Incinerat. Conf. "Therm. Treat. of Radioact., Hasardous Chem., Mixed and Med. Wastes", Knoxville, Tenn., May 13-17, 1991.
4. Trescher J. How to consider recycling the hospital waste // Adv. Recycl.: Concepts and Technol.: Collec. Pap. ReC 93 Int. Recycl. Congr., Geneva, 1993, Vol. 1. - Copenhagen, 1993. - P. 192.
5. Krost H. Weniger Mull im Krankenhaus // Umwelt. - 1991. - Bd. 21, N 9. - S. 515.
6. Koo Ja-Kong, Kim Seok-Wan, Parc Gi-Ho Evaluation of medical waste incinerator operation in Korea // Adv. Recov. and Recycl. Concepts and Technol. Collec. Pap., ReC 93 Int. Recycl. Congr., Geneva, 1993, Vol. 1. - Copenhagen, 1993. - P. 219.
7. Brady J.D. Submicron aerosol generation and aerosol emission control in infectious waste incinerators // Incinerat. Conf. "Therm. Treat. of Radioact., Hasardous Chem., Mixed and Med. Wastes", Knoxville, Tenn., May 13-17, 1991.
8. Characterization of emissions from hospital incinerators / G.C. England et al. // Incinerat. Conf. "Therm. Treat. of Radioact., Hasardous Chem., Mixed and Med. Wastes", Knoxville, Tenn., May 13-17, 1991.
9. Santarsiero A., Ottaviani M. Heavy metals in residues from hospital solid waste incineration // Microchem. J. - 1992. - Vol. 46, N 1. - P. 100.
10. Zievers E.C. Porous ceramics in medical waste incineration // Incinerat. Conf. "Therm. Treat. of Radioact., Hasardous Chem., Mixed and Med. Wastes", Knoxville, Tenn., May 13-17, 1991.
11. Fischer K.E., Clarke A.N. Good management practices for hazardous wastes generated in laboratories / Ed. R. Abbou // Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment. - Amsterdam, 1988. - P. 141.
12. Waste mix-up stirs debate // Chem. and Ind. - 1992. - N 17. - P. 21.
13. Allen R.O., Loving T.I. Increasing regulations and costs of hazardous wastes: impact in academic programs // Abstr. Pap., 194th ASC Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, La, 1987. - Washington, D.C., 1987. - P. 257.
14. McClelland N.I., Hammer F.T. Responsible waste management in the laboratory // Ibid.
15. Ashbook P.C. How laboratories respond-current policies on municipal disposal // Ibid.
16. Alam I.A., Husain T., Hoda A. Management of hazardous materials at King Fahd university of petroleum and minerals // J. Hazardous Mater. - 1988. - Vol. 19, N 1. - P. 69.
17. Occupational health and safety rules for liquidation of chemical residues and wastes in laboratories handling hazardous chemicals / G. Ungvary et al. / Ed. R. Abbou // Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment. - Amsterdam, 1988. - P. 1117.
18. Noel J.-C. Collection and destruction of toxic hazardous waste in small quantities: an experience // Ibid. - P. 1235.
19. Mesmin G. Hazardous non-industrial wastes in Paris and surroundings // Ibid. - P. 1223.
20. Cross F.L., Robinson R. Infectious waste // Standard Handbook of Hazardous Waste. Treatment and Disposal / Ed. H.M. Freeman. - McGraw-Hill Book Company, USA, 1988. - P. 4.35.
21. Petrilli L. From red bags to green: plastics recycling at U.S. hospitals gets the "go" // Adv. Recov. and Recycl.: Concepts and Technol.: collec. Pap., ReC 93 Int. Recycl. Congr., Geneva, 1993, Vol. 1. - Copenhagen, 1993. - P. 209.
22. Trois O. Medicollecte: des normes hospitalieres // Medicollecte. - 1992. - N 47. - P. 21.
23. Cleaning up clean up // Chem. Ind. - 1992. - N 22. - P. 851.
24. Pat. 718633. CIIIA. Batch treatment process and apparatus for the disinfection

- of infections waste / E.H. Pearson; Заявл. 21.06.91; Опубликовано. 31.12.91; ИКИ 422/3.
25. Flute Y. Une installation de traitement dechets hospitaliers a risques // Eau, Ind., nuisances. - 1992. - N 154. - P. 59.
26. Пат. 550469 США. Method for processing infections waste using microwaves / D.A. Brent; Заявл. 10.07.90; Опубликовано. 23.06.92; ИКИ 422/21.
27. Recyclinganlage von Verdunsterröhrchen in Betrieb // TAB: Techn. Bau. - 1993. - N 2. - P. 98.
28. Grabowski Z. Termiczne unieszkodliwianie specyficznych odpadów szpitalnych // Zesz. nauk AGH im. Stanisława Staszika. Soz. i sozotechn. - 1992. - N 35. - P. 89.
29. Tressalti E., Sommella L. Recycling hospital waste: a challenge for hygienists // Adv. Recow. and Recycl.: Concepts and Technol.: Collec. Pap. ReC 93 Int. Recycl. Congr., Geneva, 1993, Vol. 1. - Copenhagen, 1993. - P. 175.
30. Shuler S.E., Jimison M., Malmberg C. Automation and maintenance of medical waste incinerators // Incinerat. Conf. "Therm. Treat. of Radioact., Hazardous Chem., Mixed and Med. Wastes", Knoxville, Tenn., May 13-17, 1991.
31. Green M. Evaluating the efficacy incineration a medical waste treatment technology // Ibid.
32. Durkee K.R., Eddinger J.A. Status of EPA regulatory program for medical waste incinerators test program and characterization of emissions // Ibid.
33. Ahrens-Botzong R., Redmann E. Das Schmelz-Brenn-Verfahren: Restmüllbehandlung wie die Abfallpolitik vorgibt // Brennst. Wärme-Kraft. - 1993. - Bd. 45, N 5. - S. 225, 269.
34. Beranek W. Pretreatment technologies for laboratory waste // Abstr. Pap., 194<sup>th</sup> ASC Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, La, 1987. - Washington, D.C., 1987. - P. 250.
35. Practical guide to waste // Polym. Paint Colour J. - 1992. - Vol. 182, N 4318. - P. 586.

А.С. Басин, М.Ф. Жуков, А.Н. Тимошевский,  
В.П. Лукашов, И.М. Засыпкин

## ПЛАЗМЕННОЕ УНИЧТОЖЕНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ОТХОДОВ

### ВВЕДЕНИЕ

Со многих точек зрения можно и целесообразно считать, что лечебные учреждения и предприятия медицины и системы охраны здоровья являются типичными производственными предприятиями, но только со специфической продукцией - здоровыми людьми, специфическими целями - производством и воспроизводством здорового человека и даже жизни людей, новых и поживших. Специфичность целей и продукции не исключают, однако, типических характеристик, присущих любым производствам. Одна из них - следствие законов сохранения: никакое производство не может осуществляться без отходов. Отходы есть неизбежная специфическая "продукция" любого производства; отходы медицины и здравоохранения безусловно существуют, их немало и в их составе есть очень вредные компоненты.

## Глава 1. СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК

### 1.1. Отечественные данные

Вредность медицинских отходов - свойство известное и понимаемое; некоторые из компонент считаются до того вредными, что их нельзя смешивать с твердыми бытовыми отходами. Именно так, по-видимому, необходимо понимать предписание из справочника [1], что "Персонал контрольной лаборатории (компостирующего завода) должен периодически ... наблюдать за разгрузкой мусоровозов для обнаружения вредных компонент (перевязочных материалов, ртутных ламп и т.д.)". В более "старом" справочнике [2] проблема освещена подробнее. Главная вредность: в больничных отходах общее количество микроорганизмов более чем в 1000 раз превышает их содержание в бытовых отходах (ТБО).

К сожалению, никакой другой информации о медицинских отходах (безусловно возникающих в цивилизованных "населенных местах") в справочнике [2] не имеется. Аналогичная "краткость" наблюдается в учебнике [3]. В зданиях больниц на 250 коек и более и родильных домов на 130 коек и более предусматривается удаление мусора (Sic!). Загрузка мусором производится с каждого этажа. Помещения с приемным клапаном

мусоропровода оборудуются тамбуром. В лечебно-профилактических учреждениях в населенных пунктах, не имеющих служб централизованного сбора мусора и отходов, устанавливаются мусоросжигательные печи. Расстояние от этих печей до корпусов с палатами должно быть не менее 30 м<sup>2</sup>. (И все!). Некоторую рекомендательную информацию можно получить в переводной книге [4], например: "Части органов и тканей, как правило, сжигаются сразу же... Пепел от установки для сжигания мусора перевозится в контейнерах... к месту свалки. Свалку, чтобы не поднималась пыль, нужно сделать в защищенном от ветра месте и на достаточном расстоянии от лечебных блоков"... (Но и в [4] все описание проблемы и методов ее решения занимает только одну страницу.)

Такая краткость кажется по меньшей мере странной в условиях, когда вредность больничных отходов в 1000 раз больше, чем бытовых. В то же время анализ зарубежной информации показывает, что проблема медицинских отходов не только существенна, но и становится все более острой и является предметом беспокойства общественности и специалистов во многих странах [5 - 9].

Наличие болезнетворных бактерий и вирусов в больничных отходах и даже - возможность (!) наличия болезнетворных микроорганизмов определяют принципиальную вредность всех больничных отходов и отходов многих других учреждений медицины и здравоохранения. Аналогичные проблемы, т.е. - вредность отходов, имеются и в других производствах.

Среди всего больничного мусора к специфическим медицинским отходам относятся, как минимум, следующие [1]: перевязочные материалы (бинты, вата, салфетки); операционные отходы (иссеченные органы, кожные лоскуты, эмбрионы, ампутированные конечности); металл (сломанные медицинские инструменты, проволоочные шины, иглы для шприцев, другие металлические предметы); стекло (ампулы, банки, флаконы и др.); резина, кожа, пластики (операционные перчатки, трубки, грелки, рентгеновская пленка и т.д.); гипсовые повязки.

По отечественным данным [1], специфические отходы составляют около 22% по массе от всего больничного мусора, а их накопление от 0,5 до 0,64 кг на койку в сутки. Последние цифры показывают, что "производство" больничных отходов - это, в общем, "малотоннажное производство". Именно этим объясняется, по-видимому, отмеченная краткость описания технологии сбора и уничтожения медицинских отходов и в [2], и в других общедоступных руководствах.

Однако изучение зарубежной информации показывает, что количества больничных (госпитальных) отходов в современных медицинских учреждениях на порядок больше. Соответственно, больше вероятность инфицирования и требуемые мощности для ликвидации отходов.

Для населенных мест России, имеющих медицинские учреждения, проблема их вредных отходов более остра, вероятно, чем в зарубежных промышленно и технологически развитых странах. Целесообразно иметь в виду некоторые из причин этой остроты и некоторые следствия:

1. Соответствующее отечественное законодательство все еще отсутствует [1-3, 5]. (Существует инструкция СанПиН 5179-90: "Санитарные правила устройства,

оборудования больниц, родильных домов и других лечебных стационаров" (М.: Минздрав СССР, 1991, 29 с.), где в п. 5.3 сказано только следующее: "Специфические (послеоперационные, патологоанатомические и др.) больничные отходы подлежат обязательному централизованному сжиганию в специальных печах." с примечанием: "Печи для сжигания отходов производительностью до 100 кг/ч размещаются в составе хозяйств больницы на расстоянии 50 м от корпусов ..."

2. Краткость информации в [1 - 4] и подобных книгах и практически полное отсутствие специальной литературы показывают вероятность того, что рассматриваемая экологическая проблема в какой-то мере замалчивается и поэтому мала, вероятно, информированность врачей и другого персонала о проблеме в целом и мало специалистов, понимающих всю остроту проблемы.

3. Оборудованность и работоспособность, культура обслуживания и эффективность обычных мусоросжигательных печей [2] вряд ли являются достаточно высокими, чтобы обеспечить экологическую безопасность больниц и больных, всего населения и окружающей его среды; к тому же точное соблюдение персоналом технологических инструкций за пределами лечебных зданий вряд ли контролируемо, а централизованных мусоросжигательных заводов и специализированной системы сбора медицинских отходов просто нет [1 - 5].

4. Высока вероятность того, что значительная часть больничных отходов неконтролируемо попадает на полигоны (свалки) вместе с бытовыми отходами или захороняется неупорядоченным образом (какие вредности дремлют внутри наших многолетних свалок - неизвестно никому!).

Таким образом, целесообразно предполагать, что и медицинские учреждения являются постоянными источниками опасных отходов, загрязняющих и землю, и воды, и воздух, поэтому "... проблема удаления медицинских отходов актуальна и для нашей страны" [5]. Немал вклад этой проблемы и в общее экологическое неблагополучие городов Сибири.

## 1.2. Зарубежные данные

Согласно законодательству США, опасные отходы - "это отходы, которые ввиду их природы, концентрации или физических, химических или инфицирующих свойств могут: а) быть причиной (или в значительной степени способствовать) повышению показателей смертности или увеличения частоты серьезных и необратимых заболеваний, а также болезней, приводящих к состоянию инвалидности; б) в случае неправильной обработки, хранения, транспортировки, удаления и т.п. создавать в настоящее время или в будущем потенциальную опасность для здоровья человека" [5]. Доля вредных, главным образом, инфицированных отходов составляет для разных зарубежных больниц от 5 до 23% в общей массе отходов, производимых в количестве от 4 до 9 кг в день на койко-место [5 - 9] (или до 7 - 9 л [4]). При этом, как отмечается, велика вероятность того, что при неупорядоченном сборе и длительном хранении может инфицироваться значительная часть отходов.



В долю вредных, в том числе инфицированных (заразных) американского законодательство относит следующие отходы [5, 7 - 9]:

- использованные (загрязненные) перевязочные материалы;
- бактериальные культуры, биомассы инфекционных бактерий и связанные с ними биологические объекты;
- человеческую кровь и продукты крови;
- патологические отходы;
- другие отходы хирургии и вскрытия трупов;
- загрязненный острый инструментарий (иглы);
- отходы диализа;
- испорченные туши больных животных, их фекалии и подстилки (навоз);
- зараженные пищевые и другие продукты;
- отбрасываемые за ненадобностью биологические объекты (в том числе лекарства);
- разнообразные смешанные загрязненные отходы.

В зарубежной практике патологические и инфицированные отходы подлежат сбору в специальную тару - "красные мешки", которые герметизируются на месте сбора и в таком (контролируемом!) виде доставляются к месту временного хранения и затем - уничтожения, сжигания (рис. 1.1). Нарушение этой технологии преследуется по закону большими штрафами и даже уголовно наказуемо.

В бытовых отходах присутствуют, в общем, многие токсичные вещества, мутагены и канцерогены, наркотические и радиоактивные вещества. Массовая доля их невелика, но при переработке некоторые из них (например, ртуть и другие тяжелые металлы) могут накапливаться в отдельных частях оборудования. В некоторых случаях, при недостаточно совершенной конструкции или неправильной эксплуатации, мусоросжигательные печи бактериально заражаются, а многие вредные вещества попадают в воздух с дымовыми газами или в землю с грязной водой, сажей и золой [1 - 4].

## Глава 2. ТЕХНИКА СЖИГАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ОТХОДОВ

Тем не менее, именно сжигание является основным методом уничтожения вредных медицинских и аналогичных отходов [1 - 5]. Сжигание рекомендуют санитарные правила (СанПиН, все справочники и другая литература). Только канализируемые отходы быта инфекционных отделений (см. рис. 1.1) иногда подвергаются промежуточной термохимической обработке.

Абсолютно большая часть больниц нашей страны оборудована примитивными мусоросжигательными печами (incinerator's - инцинераторами). Они представляют собой железные (стальные) ящики, иногда метровых размеров (рис. 2.1). Часто они имеют внутреннюю футеровку из огнеупорного или простого красного кирпича. Такие печи снабжены дверцей для забрасывания топлива и отходов на металлическую колос-



Рис. 1.1. Общая схема организации сбора и ликвидации отходов и мусора крупных больниц, госпиталей и патологоанатомических учреждений [7].  
 Сплошными линиями показаны нормативные пути потока отходов; штриховой стрелкой - возможный путь переработки отходов с сокращением объема

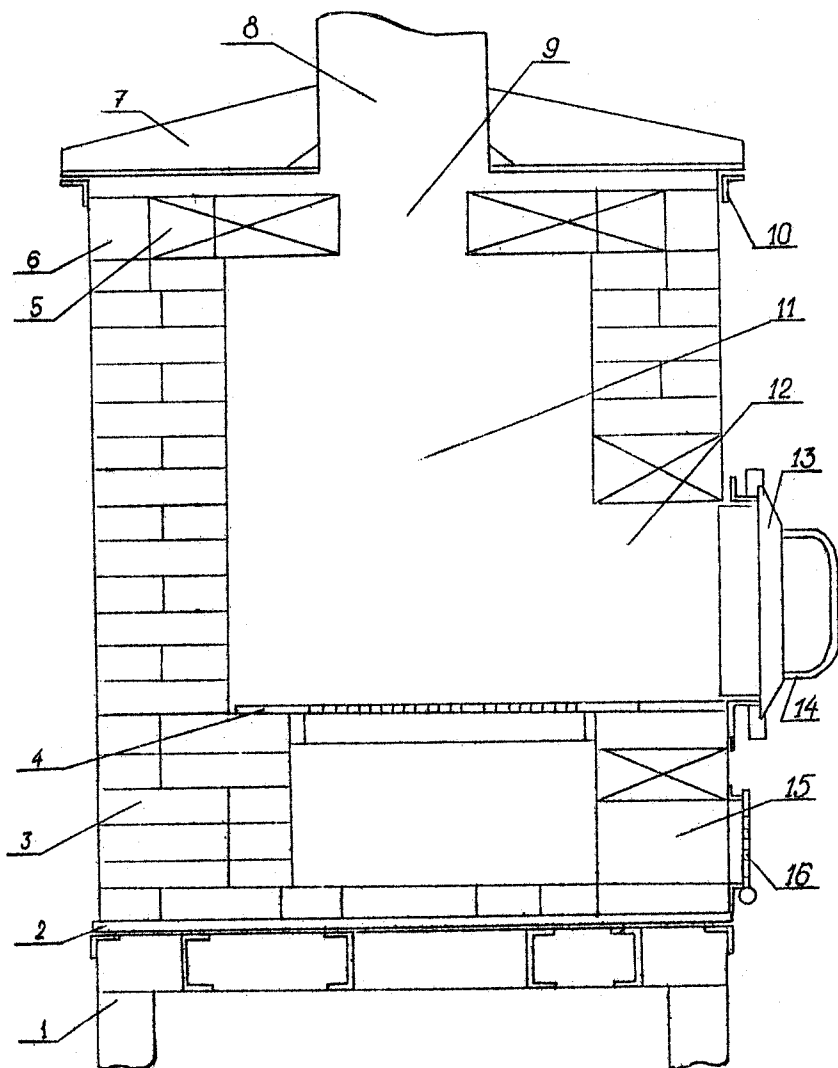


Рис. 2.1. Простейшая конструкция футерованной печи для сжигания отходов:

1 - каркас опоры; 2 - опорная стальная плита; 3 - кирпичная кладка (футеровка); 4 - колосниковая решетка (дырчатый лист); 5 - кирпичный свод; 6 - задняя стенка металлического кожуха; 7 - верхняя крышка с распорками трубы; 8 - дымовая труба; 9 - дымоход; 10 - передняя стенка кожуха; 11 - рабочая камера сжигания; 12 - загрузочное отверстие для топлива и отходов; 13 - загрузочная дверца; 14 - рукоятка загрузочной дверцы; 15 - канал зольника и поддувала; 16 - дверца поддувала.

никовую решетку. Через отверстия в ней проходит воздух из поддувала, который объединен обычно с золоборником. Над решеткой или сзади нее располагается дымовая труба, иногда - высокая.

Однако большая часть больничных отходов сама не горит, поскольку имеет низкую теплотворную способность ( $< 8$  кДж/кг) и высокую влажность (30%) [1, 2]. Для их нагрева и сжигания требуется дополнительное топливо. В малых больничных (и других) мусоросжигательных печах применяются дрова, уголь и жидкие топлива для розжига.

Для хорошего горения в печах требуется хорошее топливо, интенсивное дутье (как в кузнечных горнах и т.п.) и горячие стенки печи. Тогда слой отходов, перемешивающийся с горячим топливом при шуровке, будет иметь высокую среднюю температуру, гореть достаточно интенсивно и результативно, т.е. будет мало недожога и остатков - золы, твердого шлака, недогоревших отходов и вредностей в уходящих дымовых газах.

Если указанных условий нет, что бывает очень часто, процесс сжигания затягивается из-за малой температуры в печи (600 - 900°C). Образуется много недожога в шлаке и в газах, а в уходящих газах остается большое количество оксида углерода и появляются другие вредные химические вещества, которых не было в уничтожаемых отходах. Все они попадают в атмосферу, потому что системы очистки газов в малых примитивных печах обычно не предусматриваются.

В более совершенных, но и более сложных конструкциях использовались мазут, природный газ (рис. 2.2) и даже нагрев с помощью резистивных электронагревателей (рис. 2.3) [2, 10], однако газоочистка предусматривалась в очень редких случаях, а активно рекомендуется лишь в самое последнее время [1, 2].

Современные мусоросжигательные установки, в которых применяется жидкое или газовое топливо, обеспечивают, в принципе, довольно эффективное уничтожение многих вредных отходов, в том числе медицинских. Однако, как видно на рис. 2.2, газовые печи - это сложные установки, требующие для обслуживания персонал высокой квалификации. Устройства газоочистки, не показанные на рис. 2.2, 2.3, это тоже сложные системы (рис. 2.4), со своими схемами питания и управления. При этом требуется также отдельная система газоснабжения с дополнительными проблемами: взрыво- и пожароопасности, специальных коммуникаций, хранилищ и т.д.

Важно, также, что в газовых печах (см. рис. 2.2) обеспечить нужную температуру рабочего пространства легко только до 1000 - 1200°C. Однако именно при этих температурах негорючие компоненты отходов могут размягчаться, частично расплавляться и зашлаковывать колосниковые решетки, что создает проблемы с удалением золы и шлака. Поэтому радикальным средством признается высокотемпературный плазменный нагрев и инициация деструкции и горения отходов типа медицинских или отходов сложных органических веществ [5 - 10].

В данном случае под плазмой понимается газ, нагретый до температуры выше 4000°C. До таких температур газы могут нагреваться только за счет тепла "электрической дуги" в специальных аппаратах -

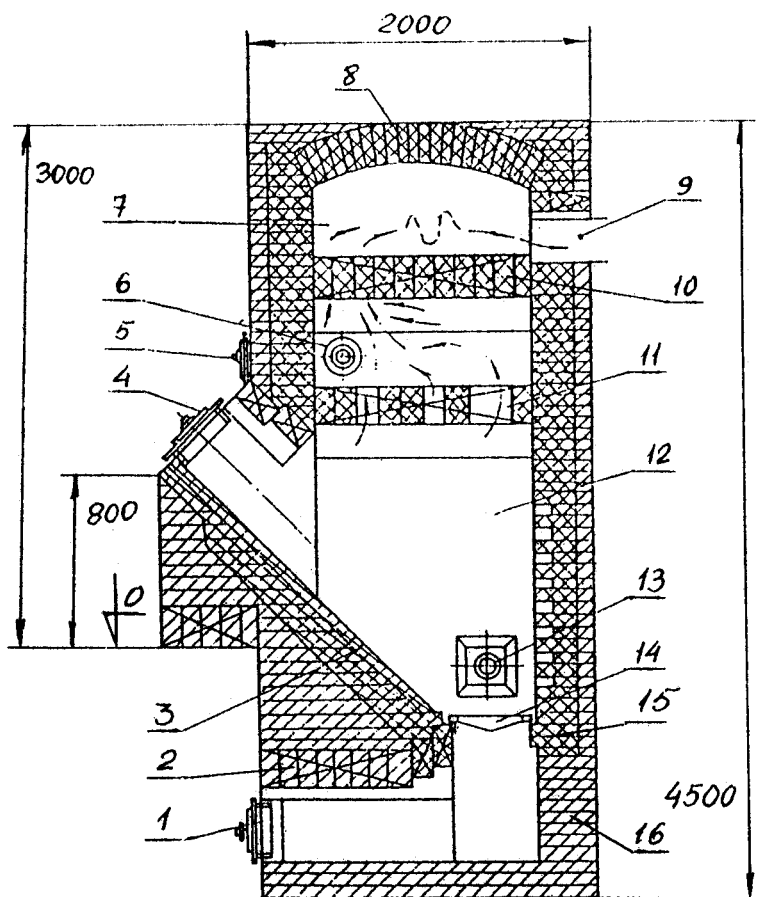


Рис. 2.2. Газовая печь производительностью 100 кг/ч для сжигания операционных и других больничных отходов (разработка АКХ им. К.Д. Памфилова и МИТЭП [2]):

1 - зольная дверца; 2 - балка; 3 - наклонный под, 0 - уровень пола рабочего помещения под огнеупорной футеровкой; 4 - загрузочная дверца; 5 - дверца для загрузки влажных операционных отходов; 6 - газовая горелка для дожигания продуктов неполного сгорания (недожога); 7 - камера дожигания; 8 - свод из огнеупорного клиновидного кирпича; 9 - выходной дымоход; 10 - огнеупорное перекрытие камеры просушки влажных отходов; 11 - окно для сталкивания подсушенных отходов в основную камеру сжигания; 12 - основная камера сжигания; 13 - основная газовая горелка с каналом воздушного дутья; 14 - колосниковая решетка; 15 - огнеупорная футеровка; 16 - слой теплоизолирующего кирпича.

Примечание: габаритные размеры указаны исходя из размеров загрузочной дверцы 400×400 мм.

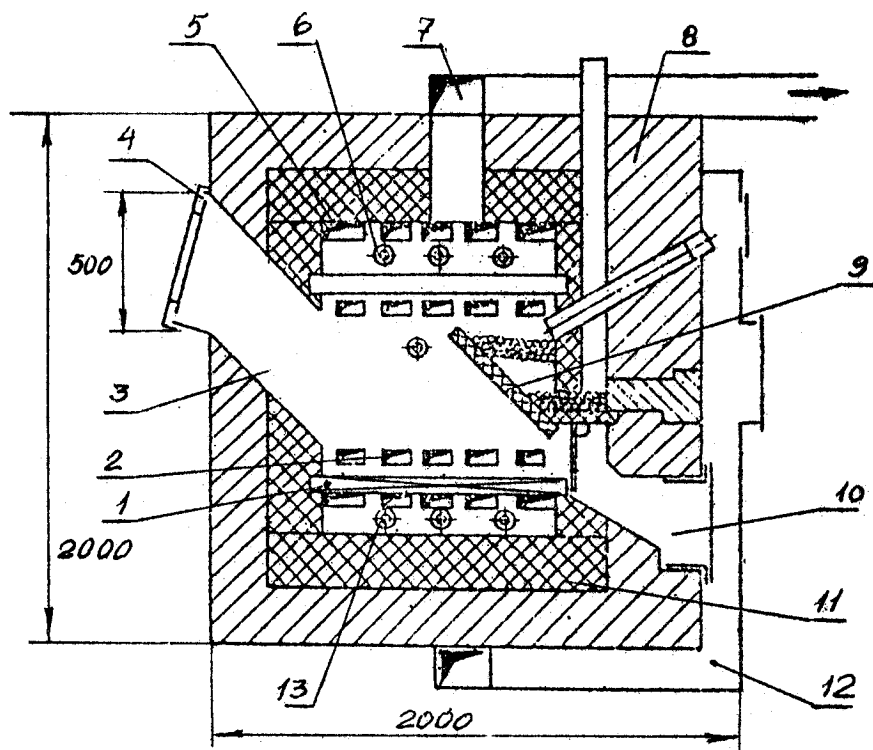


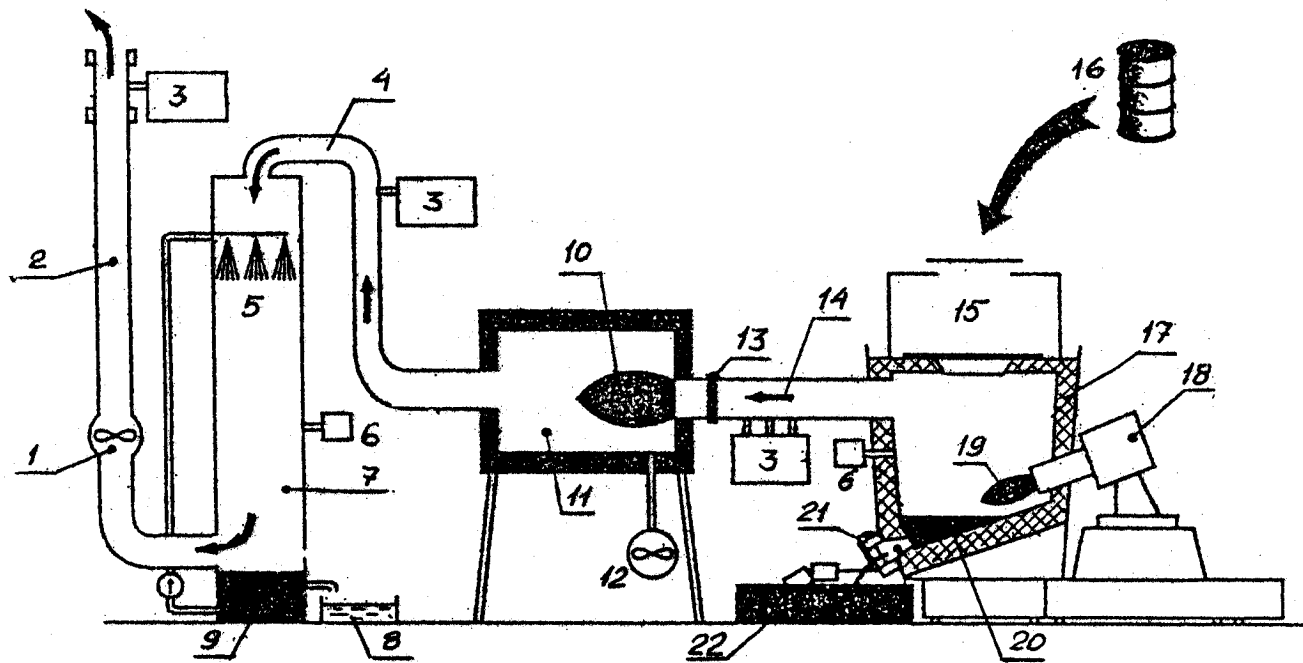
Рис. 2.3. Электропечь для сжигания операционных отходов [2]:

1 - колосниковая решетка; 2 - нижние дутьевые отверстия; 3 - наклонный канал для забрасывания отходов; 4 - загрузочная дверца; 5 - отверстия для выхода дыма; 6 - верхние нагревательные элементы (ТЭНы); 7 - дымосборный канал (дымоход); 8 - слой теплоизолирующего кирпича; 9 - тепловой экран у среднего ряда ТЭНов; 10 - золосборник с дверцей; 11 - огнеупорная футеровка; 12 - трубопровод воздушного дутья; 13 - нижний ряд ТЭНов.

**Примечание:** габаритные размеры указаны исходя из размеров загрузочной дверцы 500×500 мм.

Рис. 2.4. Плазменная установка фирмы "EdF" (Франция) для уничтожения металлических бочек и других крупногабаритных упаковок с отходами [9]:

1 - дымосос; 2 - дымовая труба; 3 - точки и аппаратура полного теплотехнического и экологического контроля процесса; 4 - дымоход горячего дыма; 5 - струйно-капельные потоки водного раствора NaOH для промывки дыма от пыли и остаточных вредных газов типа HCl, NO, SO и др.; 6 - точка рабочего контроля температуры; 7 - газопромыватель (мокрый скруббер); 8 - слив загрязненного раствора; 9 - бак для сбора промывочного раствора; 10 - факел пламени в дожигателе; 11 - камера дожигателя с огнеупорной футеровкой; 12 - дутьевой вентилятор; 13 - регулирующая диафрагма из жаропрочного металла; 14 - поток дыма; 15 - изолируемая форкамера для упаковок с отходами; 16 - упаковка с отходами (в виде бочки); 17 - футерованный корпус высокотемпературной рабочей камеры сжигания (в качестве которой используется металлургический ковш большой емкости); 18 - корпус плазмотрона; 19 - плазменный факел из плазмотрона; 20 - жидкие шлак и металл на дне рабочей камеры; 21 - отверстие (летка) с шибберным затвором для выпуска жидких шлака и металла; 22 - шлакоосборник-гаситель или изложницы для сбора жидких шлака и металла и их остужения.



электродуговых плазмогенераторах или плазмотронах [8 - 13]. Для применения плазменного нагрева требуется дополнительно только электроэнергия, что не создает новых проблем, поскольку электроэнергия обязательно используется (и подводится) для обеспечения работы и больших мусоросжигательных установок (см. рис. 2.2, 2.3): для работы конвейеров, насосов, вентиляторов, дымососа, систем газоочистки, управления, освещения и т.д., и для малых - хотя бы для освещения.

Кроме исключения дополнительного топлива применение плазменного нагрева создает еще ряд преимуществ, главное из которых следующее. Использование плазмогенераторов позволяет поднять рабочую температуру в камере сжигания до  $1500^{\circ}\text{C}$  и более, что на  $400 - 600^{\circ}\text{C}$  выше, чем в мусоросжигательных печах с газовым факелом или с резистивным электронагревателем. За счет увеличения температуры резко ускоряются реакции разложения и окисления отходов, что повышает эффективность обработки (снижение концентрации вредных веществ в уходящих газах и других выбросах), снижает материалоемкость и дает все преимущества универсальности.

Во всех разработанных современных мусоросжигательных установках - инцинераторах с плазменным нагревом используется еще одна принципиальная особенность схемы: наличие в камере сжигания ванны с жидким шлаком и металлом на дне и системы их удаления в жидком виде, как на рис. 2.4. Такая система типична в металлургии и давно известна в энергетике, однако в установках для уничтожения вредных отходов она начала применяться только в последние 10 - 15 лет и непрерывно совершенствуется [8, 9].

Разрабатываемая нами опытно-промышленная установка - плазменный инцинератор для уничтожения медицинских и других вредных отходов - будет основана на таких же принципах, но должна быть более современной и экономичной.

### Глава 3. НОВАЯ РАЗРАБОТКА

Основные цели разработки представляются следующими.

1. Оздоровление экологической обстановки в городах и прилегающих районах за счет создания системы сбора и надежного уничтожения вредных малотоннажных трудноучитываемых отходов.

2. Создание первого образца новой техники современного уровня для системы здравоохранения, городского и областного хозяйства.

3. Создание новой техники высокотемпературного обезвреживания вредных отходов с оптимизацией теплотехнической и газоочистной систем;

4. Создание новой техники высокой эффективности с минимизацией энергозатрат, ручного труда и материальных ресурсов.

Плазменный инцинератор предназначен для обезвреживания и уничтожения биологически опасных отходов медицинских и ветеринарных учреждений и предприятий, а также учебных, научно-исследовательских и технологических институтов и лабораторий. Плазменный инцинератор



разрабатываемого типа может быть технологически приспособлен для уничтожения других вредных отходов - твердых и некоторых жидких. Плазменный инцинератор может быть использован в системах коммунальной и муниципальной гигиены городов и других населенных пунктов, на отдельных предприятиях сельского хозяйства и промышленности: машиностроительной, нефтедобычи и переработки, химической, фармацевтической и микробиологической промышленности, а также промышленности продуктов питания и торговли, где в целом образуется большое количество отходов.

### 3.1. Особенности конструкции

Первый образец нового плазменного инцинератора разрабатывается на "производительность" по отходам около 200 кг/ч. Габариты рабочего пространства рассчитываются на переработку несортируемых и неусредняемых отходов в закрытых упаковках типа мешков и картонных коробок единичным весом до 20 кг. Предусматривается механизированная подача упаковок с ограничением доступа к ним. Развернутая блок-схема создаваемого инцинератора представлена на рис. 3.1. Основные ее элементы видны на рис. 2.4.

Биологическая опасность отходов определяет необходимость доставки их к инцинератору в закрытом и упакованном виде. Упаковки неодинакового веса будут содержать самые разнообразные отходы, в общем, меняющиеся по составу. Персонал инцинератора не сможет знать, что будет сжигаться и должен управлять работой инцинератора "по факту". Переменность веса и состава уничтожаемых упаковок определяют необходимость наладки и получения технологического опыта в условиях экспериментальной и опытно-промышленной эксплуатации. Эти условия определяют также целесообразность оснащения первой установки повышенным количеством измерительных приборов (в том числе - для непрерывного экологического контроля) и регулирующих устройств.

Предложенная схема основных узлов инцинератора соответствует показанной на рис. 2.4. Принципы действия создаваемой установки, обобщающие информацию [5 - 10], заключаются в следующем [11].

В плазменном инцинераторе отходы уничтожаются (сгорают, разлагаются, превращаются и др.) за счет действия воздуха и высоких температур, создаваемых в рабочем пространстве:

- 1) первичными газоплазменными струями с температурой в ядре 4000°C и выше;
- 2) вторичными огневыми газовыми потоками с температурой до 1700°C;
- 3) потоками тепла с поверхности ванны жидкого шлака, нагретого 1400 - 1500°C, и с расплавленным металлом на дне ванны;
- 4) потоками тепла со стен рабочего пространства, нагреваемых до 1500 - 1600°C.

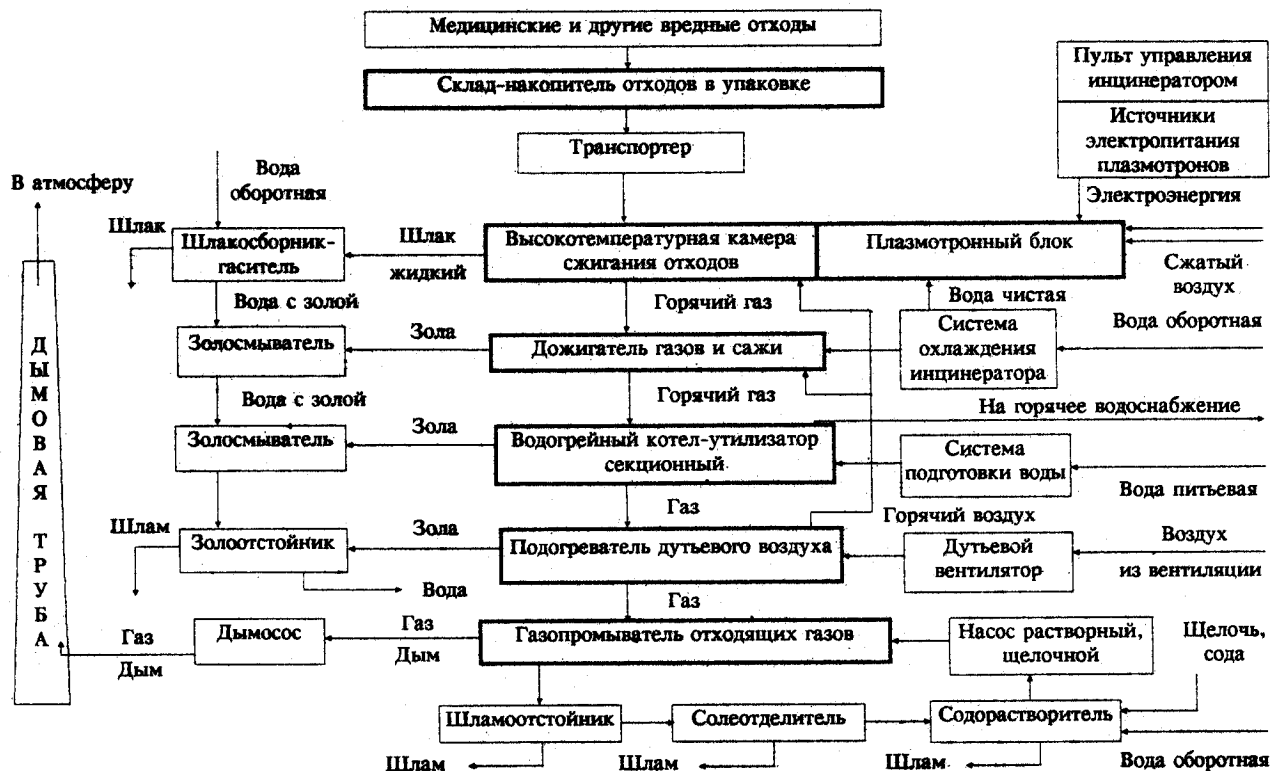


Рис. 3.1. Развернутая блок-схема плазменного инцинератора с котлом-утилизатором. Жирными линиями выделена основная часть - высокотемпературный агрегат [11].

Горючая компонента отходов сгорает за счет действия высоких температур и воздуха, подаваемого в рабочее пространство с плазменными струями и дополнительно. Плазменные струи создаются специальными устройствами - электродуговыми плазмотронами. (В создаваемом инцинераторе будут использованы плазмотроны, разработанные в Институте теплофизики СО РАН [12 - 14].)

Органическая составляющая отходов (в том числе биологическая - токсичная) и сложные неорганические соединения в основном разлагаются перед сгоранием за счет действия высоких температур, потоков термической радиации и воздействия активных компонент, появляющихся в рабочем пространстве. Негорючая компонента отходов частично превращается в пыль и газ и удаляется из рабочей камеры вместе с основным потоком отходящих газов, а частично - переходит в шлаковую ванну. Жидкий шлак действует и как растворитель для нереагирующей части отходов, и как катализатор некоторых реакций разложения. Металлическая компонента уничтожаемых отходов частично выгорает и уносится с отходящими газами в виде пыли, частично окисляется и переходит в шлак, а крупные куски большей частью тонут в шлаковой ванне и расплавляются на ее дне.

Условие, что отходы должны находиться в закрытом, упакованном виде, определяет периодический режим поступления упаковок на уничтожение. Соответственно этому режим работы инцинератора не может быть вполне равномерным. Дополнительную неравномерность режима работы вносит нерегулярность (разнообразие) состава отходов в упаковках. В результате может оказаться, что какая-то небольшая часть сложных органических и неорганических веществ, в том числе биологически вредных (а также часть простых горючих газов), не успеют разложиться и сгореть в первичной рабочей камере инцинератора и будут унесены газовым потоком. (Это происходит постоянно в примитивных мусорожигательных печах, работающих без газоочистных устройств.)

Для предотвращения попадания этих вредных веществ в воду, атмосферу, золу и шламы в составе плазменного инцинератора есть дожигающее устройство с упорядочиваемым потоком горячего газа и подачи вторичного воздуха. Вторичный воздух (горячее дутье) подогревается в воздухоподогревателе. Кроме этого в конструкции дожигателя предусмотрено наличие горячих стенок, а также большое проходное сечение газопотоков, чтобы снизилась скорость проходящих газов и успели закончиться реакции разложения и окисления и смогли осесть самые крупные частицы золы, пепла и сажи.

В газах, образующихся при термическом уничтожении медицинских отходов, будет находиться значительное количество соединений азота, фосфора, хлора, серы и, вероятно, кальция, которые чрезвычайно вредны для человека, биосферы и технических устройств. Для снижения содержания вредных примесей в уходящих газах до уровня, определяемого экологическими требованиями по месту расположения инцинератора, в составе плазменного инцинератора, как и в [6 - 9], есть газоочистные устройства с промывкой газа щелочным раствором.

### 3.2. Системы удаления остатков и утилизации

Предварительное обеспыливание газового потока происходит в золоуловителях, являющихся частями конструкции высокотемпературной части инсинератора (дожигателя и котла-утилизатора). Весь газовый тракт работает от дымососа, после которого уходящие газы удаляются в атмосферу через дымовую трубу и рассеиваются.

Шлам из накопителя газопромывочной системы, зола из золоуловителей в газоходах из системы гидрозолоудаления и гранулятора шлака собирается в общий золоотстойник, периодически опорожняемый. Осветленная вода возвращается в систему гидрозолоудаления.

Количество твердых остатков, образующихся при переработке медицинских отходов, составляет около 20 - 25% [2]. Из этого количества 5 - 8% уносится из камеры сжигания в виде пыли, до 15 - 20% остается в виде шлака, а 2 - 3% - в виде жидкого металла на дне ванны рабочей камеры. Жидкий шлак из ванны в рабочей камере плазменного модуля самостоятельно вытекает по наклонной трубе в наружный шлакоуловитель: бак-гранулятор, в воду. Мелкая фракция уносится в систему гидрозолоудаления. Крупная фракция гранулята удаляется периодически в наружный накопитель.

Шлам - сложная смесь оксидов, солей и щелочей - после кристаллизатора в составе газопромывочной системы может быть переработан в индивидуальные вещества или возвращен в рабочую камеру для переплава в шлак.

Жидкий металл со дна ванны рабочей камеры будет сливаться периодически через донное отверстие по мере накопления в специальную изложницу достаточного объема. Металл будет представлять собой очень сложный сплав, часть которого можно использовать в металлургических отраслях (тоже по мере накопления).

Основной "полезный продукт" уничтожения медицинских или других вредных отходов - это тепло в виде отходящих газов высокой температуры. Для использования этого тепла в конструкции плазменного инсинератора предусматривается котел-утилизатор специальной схемы. В котле-утилизаторе происходит нагрев воды, которая затем может использоваться для горячего водоснабжения или водяного отопления, включая собственные нужды [15, 16].

### 3.3. Газоочистка

Следует отметить, однако, что практическая ценность горячей воды и твердых отходов от работы инсинератора и их использование дело не первостепенной важности. Главная задача - это уничтожение "входящих отходов". На втором месте стоит задача минимизации выбросов вредных веществ в атмосферу. Наличие достаточно мощной индивидуальной системы газоочистки - это главное, что отличает совершенную мусоросжигательную

установку от примитивной. Наличие системы газоочистки - обязательное (теперь!) требование к мусоросжигательному оборудованию [1]. В общей сумме стоимости создания плазменного инцинератора доля стоимости газоочистки вместе с системой управления и вспомогательными устройствами может составить более половины. Но таковы современные условия экологической безопасности. Задача разработчиков - минимизировать стоимость газоочистки, поскольку нормы по составу выбрасываемых газов и вод хорошо известны. С этой целью в создаваемом инцинераторе будут использованы газопромывочные устройства высокой интенсивности: так называемые центробежно-барботажные аппараты (ЦБА), разработанные также в Институте теплофизики СО РАН и дочерних организациях [17 - 19].

В центробежно-барботажном аппарате силами проходящего газового потока создается вращающийся слой воды или специального водяного раствора, удерживаемый центробежными силами. Газ проходит через этот слой в виде очень мелких пузырьков. Поскольку поверхность пузырьков очень большая, они маленькие и их много, массо- и теплообменные процессы между газом и водой (раствором) протекают очень быстро и эффективно. В процессе массообмена быстро протекают реакции взаимодействия вредных компонент (пыли и газов типа  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}$  и др.) с водой или щелочным раствором. В результате уходящий дымовой газ очищается и быстро охлаждается (так, что зимой его придется подогреть). Эффективность ЦБА по очистке газов от пыли составляет не менее 99,9%, по нейтрализации свежим щелочным раствором ( $\text{pH}$  10 - 12) и вымыванию  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}$  и некоторых других веществ не менее 99%, по вымыванию  $\text{NO}$  - не менее 50% [20]. По сравнению с типовыми скрубберами, используемыми в [6 - 9 и др.], металлоемкость ЦБА в десятки раз ниже. При этом практически одинаковы затраты на вспомогательное оборудование, контрольно-измерительные приборы и регулирующие устройства.

В проработанных конструктивной и технологической схемах плазменного инцинератора предполагается использовать и другие новые технические предложения. Создаваемая опытно-промышленная установка вместе с системами контроля и управления является довольно сложным техническим устройством, в котором могут быть применены еще многие технические новшества. Часть из них будет рождаться в процессах экспериментальной и опытной эксплуатации.

### 3.4. Некоторые принципы эксплуатации

Эксплуатация создаваемого инцинератора может начаться, в принципе, как только сложенная из огнеупорного кирпича камера сжигания будет подключена к достаточно высокой дымовой трубе. Работы по сжиганию модельных отходов можно начать на дровах или на угле. При этом будет низкой производительность, возникнут проблемы с удалением золы и недожога, но уже можно налаживать приборы экологического и тепло-

технического контроля практически в реальном режиме. Выбросы вредных веществ в атмосферу не будут превышать при этом уровней, имеющих у простых мусоросжигательных печей (см. рис. 2.1). Для начала таких работ будет достаточно подробных технических описаний инсинератора и проектов технологических инструкций.

Для экспериментальной эксплуатации инсинератора в режиме уничтожения реальных отходов должны быть в полной готовности склад-накопитель, транспортеры и пакет утвержденных санитарных инструкций на все стадии сбора, доставки и хранения отходов, показанные на рис. 1.1.

Работы с уничтожением реальных отходов целесообразно начинать только после отладки режима шлаковой ванны и системы удаления шлака в жидком виде. Опыт работы плавильных металлургических печей показывает некоторую сложность этого процесса, к чему необходимо быть готовым.

Однако главное здесь не в сложности работы с жидким шлаком и жидким металлом. Главная проблема будет с хранением отходов. По зарубежным данным специфические медицинские отходы могут храниться в накопителе не более 3 суток [5 - 8]. Таким образом, после одних суток простоя первого больничного плазменного инсинератора по любым причинам ситуация станет близкой к критической, а для ее разрешения потребуется розжиг старых печей. Для централизованных (муниципальных, как на рис. 1.1) инсинераторов эта проблема гораздо менее остра, поскольку их отладка должна будет вестись в условиях, когда все больничные инсинераторы старого типа должны будут работать.

Главным критерием эффективности плазменных инсинераторов будет стабильность их работы - по меньшей мере 3, а лучше все 4 смены подряд. Чем чаще будет останавливаться инсинератор по любым причинам и чем больше будет охлаждаться рабочая камера и дожигатель, тем меньше будет срок их службы. Для любых высокотемпературных печей это один из главных показателей.

Вторым критерием работы плазменных инсинераторов будет их экономичность. Минимизация выбросов вредных веществ в атмосферу с грязной водой и в шлаках должна быть одной из главных задач всех стадий запуска в эксплуатацию. За работой первого плазменного инсинератора будут пристально и постоянно следить санитарнадзор и экологическая служба. Это неизбежно и это важно. Поэтому в проекте необходимо предусмотреть, в частности, точку контроля газов даже на срезе дымовой трубы (как на рис. 2.4), анализы сбрасываемой воды, шлака и шламов, а также специальный экологический пул.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время медицинские лаборатории и клиники интенсивно оснащаются современной диагностической и лечебной аппаратурой. Как и всякий другой, этот прогресс тоже имеет две стороны. Первая и главная

из них - повышение скорости и результативности диагностики, хирургии и лечения, уменьшение страданий больных. Создание плазменных инцинераторов для уничтожения больничных отходов - это тоже внедрение техники современного уровня для конечной стадии медицинской технологии. Однако результат применения высокотемпературных инцинераторов не столь очевиден, как в случае внедрения новой диагностической и лечебной техники. Особенно, если не знать и не догадываться о ситуации с больничными отходами (и не желать знать, как большинство больных и здоровых). Только когда выясняется, что свалки больничного мусора могут быть устроены на расстоянии всего лишь чуть более 30 м от лечебных корпусов [4], что эти свалки более вредны, чем обычные, что кому-то из обслуживающего персонала (из людей!) так или иначе приходится иметь дело с больничными отходами, начинается понимание того, что здесь не всегда можно обойтись простыми средствами типа сжигания отходов в куче или в ведре. Особенно, когда неблагоприятная экологическая ситуация в целом [21, 22].

Вторая сторона технического прогресса в медицинской технологии - это увеличение стоимости диагностики и лечения. Плазменные инцинераторы тоже будут немало стоить и внесут свою долю в цены. Однако и капитальные вложения и стоимость эксплуатации плазменных мусоросжигательных печей в сравнении с газовыми (см. рис. 2.2) или с резистивными электропечами (см. рис. 2.3) будут ненамного выше, а может быть и практически одинаковыми - при одинаковых мощностях и общей схеме (наличии котла-утилизатора, воздухоподогревателя, газоочистки и т.д.).

Высокотемпературная технология уничтожения отходов (см. рис. 3.1) обладает, кроме надежного уничтожения вредностей, дополнительными признаками полезности.

1. Наличие котла-утилизатора позволит на 70 - 80% восстановить затраченную энергию (топлива или электричества) и получить в качестве продукции горячую воду или пар. Их можно использовать на отопление отдельных зданий, в прачечной, в кабинете водных процедур и т.д.

2. Плавленный шлак из рабочей камеры будет представлять собой инертный строительный материал высокого качества, недостижимого при низко- и среднетемпературном сжигании. Такой шлак можно использовать, прежде всего, для ремонта дорог и тротуаров на территории больниц, но можно и продавать.

Продажа горячей воды и шлака может создать эффект окупаемости даже больничных инцинераторов (см. рис. 1.1). Для централизованных и муниципальных инцинераторов эти составляющие доходов тоже будут, но главным будет доход от оказания услуг по уничтожению вредных отходов, цена на которые будет складываться на основе баланса затрат на уничтожение, транспортировку и хранение вредных отходов и на штрафы за загрязнение окружающей среды [23].

За рубежом высокотемпературные инцинераторы начинают давать доход очень быстро, поскольку стоимость уничтожения медицинских и других вредных отходов высока и быстро растет в связи с ужесточением природоохранного законодательства и рыночных условий [24].

Для первого в городе плазменного инцинератора все это будет иметь меньшее значение. Главным будет, по-видимому, вопрос минимизации вредных выбросов, прежде всего - в атмосферу. Следует отметить, однако, что добиваясь высокой чистоты выбрасываемых газов, воды и твердых остатков, важно добиться также высокого качества самого плазменного инцинератора и в смысле технического совершенства основного и вспомогательного оборудования и систем, и в смысле отделки и содержания помещений и всего оборудования, и в смысле квалифицированной эксплуатации. Это требуется и по правилам санитарной безопасности и потребуется для обеспечения культурных условий работы персонала. Последнее важно не только в лабораториях и лечебных кабинетах, оно важно и в хозяйственных корпусах больниц.

Разработка плазменного инцинератора нового типа [11] проводится в Институте теплофизики СО РАН по заданию мэрии г. Новосибирска и Новосибирского городского комитета по экологии и природным ресурсам. Данная инициатива является, по-видимому, первым шагом в Сибири и только первым шагом. Но это очень важный шаг, поскольку известное экологическое неблагополучие во многих городах Сибири, в некоторых случаях - катастрофическое [25, 26], уже нельзя преодолеть без применения специальных устройств для уничтожения вредных отходов, в частности - накопившихся за многие годы экологической небрежности

## ЛИТЕРАТУРА

1. Санитарная очистка и уборка населенных мест: Справ. / А.Н. Мирный, Н.Ф. Абрамов, Д.Н. Беньямовский и др. - М.: Стройиздат, 1990. - 245 с.
2. Шевченко Ю.Л., Дмитренко Т.Д. Справочник по санитарной очистке городов и поселков. - Киев: Будивельник, 1978. - 216 с.
3. Коммунальная гигиена: учеб. для студентов сан.-гигиен. факультетов мед. ин-тов / Под ред. К.И. Акулова, К.А. Буштуевой. - М.: Медицина, 1986. - 607 с.
4. Больничная гигиена. Гигиена учреждений здравоохранения и социального обеспечения: Пер. с нем. / Под ред. В. Войффена, Ф. Обердестера, А. Крамера. - Минск: Беларусь, 1984. - 464 с.
5. Русаков Н.В., Авхименко М.М. Эколого-гигиенические проблемы утилизации медицинских отходов за рубежом // Гигиена и санитария. - 1993. - N 6. - С. 60 - 63.
6. Mesmin G. Hazardous non-industrial wastes in Paris and surrounding // Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment / Ed. R. Abbou. - Amsterdam, Elsevier Sci. Publ., 1988. - P. 1223 - 1227.
7. Cross F.L., Robinson R. Infectious Waste // Standart Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. - N.Y., 1988. - P. 35 - 45.
8. Cross F.L., Robinson R. Infectious - Waste Incineration // Standart Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. - N.Y., 1988. - P. 213 - 222.
9. Guenard J., Bourdil C. Procédé EDF d'inertage des déchets industriels a haute temperature par torche a plasma electrobuleur // J. High Temper. Chem. Processes. - 1992. - Vol. 1, N 3. - P. 167 - 181.
10. Беньямовский Д.Н. Термические методы обезвреживания твердых бытовых отходов. - М.: Стройиздат, 1979. - 193 с.



11. Создание опытно-промышленной установки плазменного - инциператора для плазмохимического уничтожения медицинских отходов с механизированной загрузкой упаковок и утилизацией тепла: техн. задание / А.С. Басин, М.Ф. Жуков, А.Н. Тимошевский; Ин-т теплофизики СО РАН. - Новосибирск, 1994. - 70 с.
12. Жуков М.Ф., Смоляков В.Я., Урюков Б.А. Электродуговые нагреватели газа (плазмотроны). - М.: Наука, 1973. - 232 с.
13. Электродуговые плазмотроны / Под ред. М.Ф. Жукова. - Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, СКБ "Энергохиммаш", 1980. - 83 с.
14. Плазмохимическая переработка углеводородного сырья, органических отходов химических производств и угля / М.Ф. Жуков, В.П. Лукашов, И.М. Засыпкин и др. // Ионные материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. - С. 103 - 111.
15. Левин Б.П., Демидов Ю.Л., Хоткевич А.А. Современные мусоросжигательные установки и их включение в системы теплоснабжения. - М.: ЦБНТИ Минжилкомхоза РСФСР, 1977. - Вып. 1. - 59 с.
16. Братенков В.Н., Хаванов П.А., Вэскер Л.Я. Теплоснабжение малых населенных пунктов. - М.: Стройиздат, 1988. - 152 с.
17. О скорости вращения газожидкостного слоя в вихревой камере / М.А. Гольдштейн, Т.В. Ли, В.М. Хений, Н.П. Смирнов // Процессы переноса в энергохимических многофазных системах. - Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1983. - С. 93 - 99.
18. Структура жидкостного слоя и тепломассоперенос в вихревых аппаратах барботажного типа / А.П. Бурдуков, М.А. Гольдштейн, В.И. Казаков и др. // Пристенные струйные потоки. - Новосибирск: ИТ СО АН СССР, СКБ "Энергохиммаш", 1984. - С. 66 - 69.
19. Исследование и разработка сепараторов жидких аэрозолей / Ю.М. Петин, В.И. Кореньков, А.Р. Дорохов и др. // Энергосбережение в химических производствах. - Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1986. - С. 99 - 112.
20. Вихревые технологии в системах очистки уходящих газов ТЭС / А.П. Бурдуков, Н.П. Смирнов, А.Р. Дорохов и др. // Новые технологии и техника в теплоэнергетике: Сб. тр. междунар. семинара. - Новосибирск; Гусиноозерск, 1995. - С. 102 - 111.
21. Лебедева А.И., Лаврик О.Л. Природоохранное законодательство развитых стран. - Новосибирск, 1991. - Ч. 1. - 196 с.
22. Опасные отходы / В.И. Данилов-Данильян, В.Г. Горшков, Ю.М. Арский, К.С. Лосев // Окружающая среда между прошлым и будущим. Мир и Россия. - М.: Минэкологии, 1994. - С. 75 - 80.
23. Крейт У. Расчет стоимости удаления отходов на свалку // Ресурсосберегающие технологии: Экспресс-информ. межотрасл. вып. - 1993. - N 11. - С. 22 - 28.
24. Юдин А. Новые направления европейского сообщества в отношении отходов // Ресурсосберегающие технологии: Экспресс-информ. / ВИНТИ. - М., 1995. - N 8. - С. 31 - 32.
25. Лебедев В.Н., Девяткин В.В. Переработка отходов - путь к экономическому и экологическому обновлению России // Ресурсосберегающие процессы, оборудование, материалы: Межотрасл. науч.-техн. сб. / НИПКТ ресурсосбережения. - М., 1993. - N 1/2. - С. 3 - 8.
26. Промышленные предприятия России, оказывающие наибольшее негативное воздействие на состояние природной среды / А.В. Шеховцов, С.Г. Чижов, В.И. Звонков и др. // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов: обзор информ. - М., 1994. - N 8. - С. 1 - 23.

## ПЕРЕРАБОТКА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Одним из результатов жизнедеятельности цивилизации является, к сожалению, огромное количество несомоуничтожающихся отходов. Причем, чем выше уровень технического развития общества, тем больше отходов и тем опаснее они для человека и окружающей среды. Места концентрации отходов (так называемые свалки) выводят из землепользования огромные территории. Существует и другая сторона проблемы: многие отходы токсичны и являются возможными источниками экологических эксцессов.

Происхождение отходов самое разнообразное. Это бытовые отходы (муниципальные), отходы химической, металлургической, радиотехнической и прочих отраслей промышленности, выведенные из применения по каким-либо причинам минеральные удобрения и ядохимикаты, отходы энергетики, в том числе и ядерной, и многое другое.

В развитых странах, ранее других столкнувшихся с проблемой накопления отходов, ее пытаются решать путем их уничтожения, либо, в благоприятных случаях, переработки в некоторые полезные материалы. Одним из основных методов уничтожения токсичных отходов в настоящее время является их огневое обезвреживание (чисто термическое или с применением катализаторов). При этом в атмосферу зачастую выбрасываются вредные компоненты, а также уничтожаются органические вещества, которые могли бы явиться ценным сырьем целевых продуктов.

Для получения высокой степени разложения токсичных отходов, особенно галогенидсодержащих, конструкция сжигающей печи должна обеспечивать достаточное время пребывания в зоне горения, тщательное смешение исходных реагентов с воздухом, поступающим в зону горения, температуру, соответствующую полному разложению органических соединений, а также необходимое количество кислорода, обеспечивающее полное сгорание.

Четыре критерия - продолжительность пребывания, смешение, температура и воздух, поступающий в зону горения, обеспечивают эффективное и полное разложение токсичных веществ. С другой стороны, для подавления образования свободных галогенов и полного перевода галогенов в галогеноводороды кроме высокой температуры необходим избыток воды и минимальное количество кислорода. Избыток воды снижает теоретическую температуру горения газов примерно с 2000°C до 1000 - 1600°C, а недостаток кислорода вызывает образование большого количества сажи. Снижение температуры, как указывается в [1, 2], приводит при разложении хлорорганических продуктов к образованию высокотоксичных и весьма устойчивых веществ - диоксинов. Технические трудности,

возникающие при организации процесса сжигания, удовлетворяющего указанным противоречивым условиям, - достаточно высокие расходы органического топлива [3, 4] для обеспечения высокого уровня температур, возможность утилизации только тепловой энергии исходных веществ. Эти очевидные недостатки огневого сжигания стимулировали поиск более эффективных технологий обезвреживания токсичных отходов.

Применение низкотемпературной плазмы - одно из перспективных направлений в этой области, позволяющее найти новые решения, более эффективные по сравнению с традиционными методами, особенно при обезвреживании наиболее опасных и токсичных отходов. Гибкость использования, очень высокая температура в реакционной зоне, малая термическая инерционность позволяют достигать высокой степени разложения особо токсичных веществ, уничтожать трудносжигаемые отходы химической промышленности, вредные отходы медицинских учреждений. Степень деструкции галогенсодержащих органических соединений (наиболее токсичных и значительных по составу компонентов отходов) в плазменном факеле достигает практически 100%. Плазмохимический метод может быть применен для переработки отходов практически любого физического состояния (твердых, пастообразных, жидких, газообразных), органических и неорганических, слаборадиоактивных, отходов медицинских учреждений, бытовых, отходов металлургического производства и прочих.

Наиболее эффективен плазменный метод при деструкции углеводородных материалов [5]; при этом в присутствии водяного пара устойчиво образуются  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др.

Следует иметь в виду, что отходы, образующиеся в результате жизнедеятельности населения развитых стран, в значительной мере являются углеводородными. Это, прежде всего, бумага, картон, пластик, резина, текстиль, дерево, пищевые и дворовые отбросы, растворители и т.д. Так, в США 80% из 160 млн т муниципальных твердых отходов, производимых ежегодно, являются углеводородсодержащими. Промышленность производит еще 90 млн т углеводородных отходов.

Технология плазменного дугового нагрева идеально подходит для безрасходного нагревания твердых и жидких углеводородов, чтобы превратить их в ценный газовый полуфабрикат. Пиролиз углеводородов протекает быстро и полно при температурах, которые способны поддерживать только плазменные дуговые нагреватели. В результате получают только газы и расплавленная смесь шлаков. Газовая смесь состоит в основном из  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  ("синтез-газ"). Расплавленная смесь шлаков превращается в твердое тело. Твердые продукты пиролиза могут быть захоронены в землю без потенциального вреда окружающей среде. Синтез-газ используется в производстве метанола или как топливо при производстве пара для электростанций и т.д.

Основными реакциями при пиролизе углеводородных отходов являются обычные реакции газификации:



Уравнение (1) - эндотермическое, и при пиролизе углерода в присутствии пара образуются СО и водород. Уравнение (2) - хорошо известное уравнение сдвига равновесия. Эта реакция протекает благоприятно только при низких температурах, при которых СО<sub>2</sub> устойчив. При высоких температурах СО<sub>2</sub> реагирует с углеродом согласно уравнению (3) с образованием СО. Моноксид углерода устойчив при высоких температурах, поэтому в результате плазменного пиролиза углеводородных отходов в полученных газообразных продуктах наблюдается высокое содержание СО. Образованию метана по уравнению (4) также благоприятствуют низкие температуры (до 400°C). Результаты пиролиза углеводородных отходов при высокой температуре показывают, что содержание метана в отходящих газах менее 1%. Галоиды, содержащиеся в отходах, практически полностью переходят в галоидводороды и легко улавливаются известными способами.

В результате исследований и опыта работы экспериментальных и опытно-промышленных установок, выполненных как у нас в стране, так и за рубежом, определились следующие основные направления применения низкотемпературной плазмы:

переработка отходов химических производств путем их пиролиза в водородной плазме с целью получения из отходов товарных продуктов типа хлористого и фтористого водорода, хлорфторуглеводородов, а также этана, ацетилен и других углеводородов с возможностью их разделения и возврата в основной технологический цикл;

термоокислительный пиролиз (газификация) чистого углеводородного сырья или содержащего галоиды в окислительных средах: водяной пар, двуоксид углерода, кислород воздуха с получением синтез-газа, состоящего в основном из СО и Н<sub>2</sub>. Получаемый синтез-газ может быть использован как энергетическое топливо или как сырье для синтеза метанола, искусственного жидкого топлива и т.д.;

полное сгорание в воздушной или кислородной плазме при высокой температуре, исключающей образование вторичных высокотоксичных веществ. При этом возможна утилизация только тепловой энергии продуктов сгорания.

Разложение и пиролиз хлоруглеводородных отходов в интервале температур 600 - 6000 К как для гомогенной, так и для гетерогенной (с конденсированным углеродом) систем рассмотрены в работе [6] на основе термодинамического анализа системы С-Н-Сl. Расчеты проводились для соотношений [С]:[Н]:[Сl], соответствующих пиролизу дихлорэтана. При малых соотношениях [Н]/[С] в равновесной системе ([Н]/[С] = 3,5) практически весь углерод находится в конденсированном состоянии. При увеличении соотношения [Н]/[С] степень превращения углерода в непредельные соединения возрастает. При [Н]/[С] = 11 конденсированный углерод при температуре 1000 К отсутствует. В квазиравновесной системе степень превращения углерода отходов в непредельные соединения и хлора отходов в хлористый водород при 1000 - 2500 К составляет 100%.

Термодинамические расчеты для С:Н:F:Сl выполнены в работе [7]. В основном они совпадают с результатами [6], однако и расчеты, и экспери-

ментальные данные, приведенные в [7], показывают, что в силу более высоких энергий связи во фторуглеводородах процесс деструкции фторсодержащих отходов требует более высоких (1600 - 1800°C) температур, чем для хлорсодержащих.

В 1977 г. проведены расчеты процессов газификации различных органических продуктов (полиэтилена, полипропилена, полиметилакрилата, фенольной смолы, масла от производства капролактама) кислородсодержащими соединениями (водяным паром, двуоксидом углерода, кислородом и воздухом) [8]. Так как эти процессы в реакторах протекают при высоких температурах, при которых равновесие устанавливается быстро, то расчеты осуществлялись в приближении термодинамического равновесия. Расчет проводился для системы C-H-O в интервале температур 400 - 6000 K при соотношении атомов углерода и кислорода равном единице, что соответствует стехиометрическому количеству реагентов, необходимому для осуществления реакции полного превращения исходного вещества в оксид углерода и водород.

В системе C-H-O при соотношении C/O = 1 в интервале температур 1200 - 2500 K в составе конечных продуктов присутствуют в основном CO и H<sub>2</sub>. Использование различных отходов при сохранении неизменным соотношения C/O = 1 качественно не меняет диаграммы равновесного состава, а приводит к изменению соотношения между CO и H<sub>2</sub> в конечных продуктах. При конверсии органических веществ состава C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>O<sub>p</sub> в интервале температур 1200 - 3000 K соотношение между CO и H<sub>2</sub> в продуктах реакции определяется по формулам:

1) окислитель - водяной пар  $[CO]/[H_2] = m/(m-p+n/2)$ ; (5)

2) окислитель - двуоксид углерода  $[CO]/[H_2] = (3m-p)/n$ ; (6)

3) окислитель - кислород  $[CO]/[H_2] = 2m/n$ ; (7)

где  $[CO]+[H_2]=1$ .

При низких температурах (меньше 1000 K) существенных концентраций в системе достигают CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> и конденсированный углерод. В этой области температур зависимость выхода CO и H<sub>2</sub> от температуры носит линейный характер. Величины степеней превращения отходов в конденсированный углерод, водяной пар и углекислый газ падают с увеличением температуры и при T = 1200 K практически равны нулю. Удельные затраты энергии на получение CO и H<sub>2</sub> минимальны при T = 1100 - 1200 K, причем при повышении температуры удельные энергозатраты растут незначительно, что позволяет интенсифицировать процесс конверсии путем повышения температуры без значительного увеличения энергозатрат. Это важно для трудноперерабатываемого сырья, так как увеличение температуры реакции позволяет ускорять процессы. Величина удельных затрат энергии на получение CO и H<sub>2</sub> зависит от вида реагентов (тип отходов и окислителя), используемых при конверсии. Наибольшие затраты энергии необходимы при использовании в качестве окислителя двуоксида углерода, наименьшие - при использовании кислорода.

Одно из основных устройств установки для плазменного пиролиза отходов - генератор низкотемпературной плазмы (плазматрон). В таких установках, как правило, используются дуговые плазматроны, в которых плазма образуется за счет нагрева рабочего тела (газа, водяного пара)

электрической дугой, горящей между двумя электродами - катодом и анодом. Условно можно разделить применяемые плазменные генераторы на два типа: прямого и косвенного действия. В плазмотронах первого типа передача тепловой энергии от дуги к подвергающимся воздействию отходам происходит при контакте с токопроводящим столбом дуги. Если отходы имеют высокое содержание металлов, то они могут быть включены в электрическую цепь питания дуги в качестве одного из полюсов - "плюса" или "минуса" - (анода или катода). При использовании плазмотронов второго типа теплоперенос к отходам осуществляется при помощи бестоковой плазмы, образующейся при прохождении и нагреве рабочего тела через область электрической дуги.

Выбор способа нагрева определяется конкретными условиями применяемой технологии переработки отходов. Так, в плазмотронах прямого действия эффективность теплопередачи может быть существенно выше, но при этом возникают проблемы поджига дуги, устойчивости ее горения и т.д. В зависимости от назначения установки по переработке отходов мощность применяемых плазмотронов может составлять от нескольких киловатт до нескольких мегаватт. Следующим важным параметром, характеризующим применимость той или иной схемы плазмотрона, является ресурс работы его электродов (или одного из электродов в случае, когда дуга горит на расплав). В свою очередь, ресурс работы зависит от многих параметров процесса: силы тока дуги, рода и расхода рабочего тела, материала электродов и т.д. Лучшие конструкции плазменных генераторов обеспечивают сотни часов непрерывной работы [9, 10].

Другим важнейшим элементом плазменной установки по переработке отходов является плазменный реактор, т.е. тот ограниченный объем, в котором происходит термический процесс разложения отходов на химические составляющие с последующей рекомбинацией. Далее по технологической цепочке осуществляются закалка, разделение, очистка и пр. Реактор может быть совмещен с плазмотроном (т.е. плазмотрон полностью введен в объем реактора либо является частью его; плазмотрон пристыкован к реактору и т.д.). В зависимости от вида и структуры отходов реактор может быть выполнен в виде печи (например, шахтной) либо проточной камеры. Разнообразны и методы подготовки и подачи отходов в реакционный объем. Для твердых отходов применяется брикетирование. Подача может быть непрерывной или дискретной. Пастообразные отходы могут разбавляться растворителями либо подогреваться до заметного снижения вязкости.

Как уже отмечалось, далее по технологической схеме установки располагаются системы закалки образующихся продуктов деструкции, фильтрации, дожигания - в различных сочетаниях в зависимости от видов отходов и задач, решаемых на данной установке. Конструкции этих систем разнообразны и целесообразнее их рассматривать в конкретных схемах установок.

В конце 70- начале 80-х гг. в Московском институте химического машиностроения (г. Москва) проведены исследования процесса высокотемпературной переработки органических отходов. Так, изучался процесс получения водорода и оксида углерода из различных органических отходов

путем их окислительной переработки в плазменной струе углекислого газа [11]. Эксперименты проводились на установке мощностью 20 кВт, при среднемассовой температуре струи 1500 - 5500 К, расходе углекислого газа 1 - 4  $\text{м}^3/\text{ч}$ . При обработке полиэтилена концентрация конечных продуктов составляла в об. %:  $\text{CO}$  - 45 - 67;  $\text{H}_2$  - 28 - 35;  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{CO}_2$  - менее 2. При переработке отходов производства капролактама концентрация конечных продуктов в об. %:  $\text{CO}$  - 47;  $\text{H}_2$  - 44;  $\text{CO}_2$  - 3,3;  $\text{CH}_4$  - 2,9;  $\text{C}_2\text{H}_2$  - 1,5;  $\text{C}_2\text{H}_4$  - 1,3.

Изучение процесса конверсии органических отходов в плазменной струе водяного пара проводилось этими же авторами [12]. Различные органические отходы (полиэтилен, полиметил, метакрилат, фенольная и эпоксидная смолы) состава  $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p$  могут быть переработаны в  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  путем их окисления кислородсодержащими окислителями. При этом, если соотношение атомов углерода и кислорода в системе равно 1, то в области температур более 1300 К степень превращения сырья в целевые продукты составляет практически 100% независимо от состава исходных реагентов. В данной работе реагенты подавались в твердом, жидком и пастообразном состоянии. В качестве плазмообразующего газа в плазмотроне мощностью 20 кВт использовался водяной пар. При обработке полиэтилена состав конечных продуктов (об. %):  $\text{CO}$  - 20 - 30;  $\text{H}_2$  - 50 - 65;  $\text{CO}_2$  - 30 - 40;  $\text{CH}_4$  - 0,2 - 2;  $\text{C}_2\text{H}_2$  - 0,5 - 0,75.

Сообщается о проведении исследования процесса высокотемпературной переработки органических отходов [13], химическую формулу которых можно представить в виде:  $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p\text{N}_x$ . В частности, в качестве сырья для опытов использовалось масло ПОД - сложная смесь высокикипающих продуктов, получаемая при производстве капролактама. Исследования проводились на экспериментальной плазмохимической установке мощностью 20 кВт, которая состояла из электродугового плазмотрона, узла подачи сырья, теплоизолированного реактора и устройства для отбора и анализа продуктов реакции. В качестве плазмообразующего газа использовался водород, который, проходя через плазмотрон, нагревался до температуры 1800 - 3500 К. С помощью струйной форсунки навстречу потоку плазмы подавалось сырье (масло ПОД и вода), в котором соотношение атомов углерода и кислорода ( $\text{C}/\text{O}$ ) равнялось 1. В результате взаимодействия высокотемпературного газового потока с сырьем образовывался конвертированный газ, состав которого определялся хроматографическим способом.

Получена зависимость концентрации сухих газообразных продуктов реакции и количества конденсированного углерода от энергетического критерия (КЭН), который характеризует отношение затрачиваемой энергии на процесс конверсии к теоретически необходимой. В составе конечных продуктов высокотемпературной переработки органических отходов при  $\text{КЭН} > 1,4$  в основном присутствуют оксид углерода (38%) и водород (57%). Общая сумма побочных продуктов ( $\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$ ) при этом не превышает 4,5%.

Получены также показатели процесса высокотемпературной конверсии масла ПОД в зависимости от энергетического критерия. Как следует из

цитируемой работы; степень превращения углерода в оксид углерода ( $\text{пСО}$ ) и степень превращения водорода в молекулярный водород ( $\text{пН}_2$ ) при  $\text{КЭН} = 1,4$  достигают практически 100%. Затраты энергии на получение конвертированного газа ( $\text{аСО} + \text{Н}_2$ ) составляют 3 - 5 Мдж/м<sup>3</sup>.

Плазменный пиролиз отходов хлорорганических производств наиболее масштабно исследован в АО НПО "Технолог" (г. Стерлитамак) [14 - 16]. Процесс утилизации этих отходов включает стадии пиролиза, очистки газов от томологов ацетилен и углеводородов  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ , и синтеза хлорорганических продуктов. Пиролиз отходов осуществляется в плазме водорода, генерируемой в плазмотронах типа ЭДП-109/200, ЭДП-120, ГНП-1.3. Плазменная струя водорода поступает в футерованный пирографитом плазмохимический реактор, в котором происходит смешение с сырьем и его пиролиз. Пиролизные газы подвергаются быстрому охлаждению (закалке) в закалочном устройстве и дополнительно охлаждаются в теплообменнике, в котором также происходит отделение сажи, являющейся товарным продуктом, от газов пиролиза.

Охлажденный пирогаз сжимается в компрессоре и подается в реактор очистки. Очищенные газы пиролиза состоят из ацетилен, хлористого водорода, метана, водорода и по качеству удовлетворяют требованиям, предъявляемым к олефиновым углеводородам, применяемым для синтеза органических продуктов. Ацетилен и хлористый водород являются сырьем для синтеза винилхлорида. Процесс проходит в реакторе синтеза, из которого реакционная масса поступает на разделение в колонну, где происходит выделение товарного продукта, возвращаемого в основной процесс. Кубовые остатки из реактора очистки и колонны разделения возвращаются на стадию пиролиза. Таким образом обеспечивается замкнутость, безотходность процесса.

Технология переработки отходов в плазме водорода позволяет достичь степени превращения углерода в ацетилен до 70% по массе, затраты энергии на разложение отходов - до 2 кВт·ч/кг.

В промышленности используются плазмохимические модули производительностью по сырью (отходам) 325 и 750 кг/ч (мощность плазмотронов соответственно 750 и 1500 кВт).

Разработчиками технологии и оборудования являются ИТ СО РАН, АО НПО "Технолог" (г. Стерлитамак) и Новосибирский филиал НИИхиммаш.

Авторским коллективом [14 - 16] выполнен также цикл работ (устное сообщение) по обезвреживанию в воздушной плазме пестицидов, содержащих хлор, серу, фосфор, металлоорганику. В результате обезвреживания образуются продукты полного окисления ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HCl}$ ), которые легко улавливаются в системах мокрой газовой очистки. Степень деструкции исходных веществ не менее 99,999%, удельные энергозатраты - 1 - 1,5 кВт·ч/кг.

Значительный объем работ по применению низкотемпературной плазмы выполнен в Пермском филиале НПО ГИПХ [7, 17, 18]. В приведенных работах показана возможность переработки фторхлорорганических отходов в струе низкотемпературной дуговой плазмы с получением в качестве конечных продуктов галогенводородов. Приведены технологические усло-



вия переработки и определены энергозатраты на проведение процесса обезвреживания отходов.

Лабораторные исследования плазмохимической переработки галоидорганических отходов проводились на модельных смесях газов следующего состава:  $\text{Cl}_2$  - 0 - 50% вес.;  $\text{CF}_4$  - 0 - 100;  $\text{CF}_3\text{Cl}$  - 0 - 20% вес. Модельные смеси соответствовали составу реальных газов в некоторых электрохимических производствах. Эксперименты проводились по трем схемам нагрева газов плазмой.

Первая схема предусматривала предварительный нагрев в плазмотроне фторхлорсодержащих газов. По данному способу возможен пиролиз галоидсодержащих отходов (газообразных) тех производств, в которых газы перед выбросом в атмосферу находятся под давлением 10 - 40 атм и могут быть направлены в плазмотрон, для работы которого необходимо давление газов 1 - 5 атм. В этом случае в качестве водородсодержащего сырья можно использовать воду или любые органические соединения, содержащие водород.

По второй схеме возможно обезвреживание низконапорных газовых сдувок ( $P < 1$  атм) в струе водородной плазмы. Способ предусматривает переработку газовых сдувок технологических процессов, связанных с вакуумом, так как в данном случае не требуется создания высоких давлений для подачи отхода, что вызвало бы необходимость разработки компрессорного оборудования для перекачки этих газов. Кроме того, по этому методу возможно обезвреживание твердых и жидких галоидсодержащих отходов.

Обе вышеописанные схемы предусматривают выделение из системы углерода в виде сажи. В промышленности имеется определенный дефицит технического углерода (сажи), но товарная ценность сажи, получаемой в процессе плазмохимической переработки галоидсодержащих отходов, пока не определена. Это связано с ее составом, в который наряду с углеродом, водородом и кислородом входят галогены.

Обезвреживание галоидорганических отходов с возможностью получения товарной сажи можно проводить по третьей схеме. Метод заключается в проведении процесса в струе водородной плазмы в присутствии кислорода, что дает возможность выделить углерод из системы в виде двуоксида, т.е. вести процесс в так называемом бессажевом режиме. В качестве индивидуальных компонентов использовались: тетрафторметан, трифторхлорметан, трифторметан, хлор, водород.

Результаты пиролиза модельных газовых смесей в струе водородной плазмы показывают, что основными продуктами разложения галоидорганических отходов (газовая фаза) являются галоидводороды. Практически весь углерод (в бескислородной системе) находится в конденсированной фазе в виде сажи, которая в зависимости от исходного сырья и условий проведения процесса может содержать до 6% галогенов и до 2% водорода. Причем галогены и водород находятся в виде  $\text{C}_x\text{F}_y$  и  $\text{C}_x\text{F}_y\text{H}_z$ , где F - фтор или хлор. На наличие таких соединений указывает нейтральный характер сажи и данные ИК-спектроскопии.

С увеличением энергозатрат растет степень превращения фторхлор-

углеводородов в галоидводороды, причем конверсия по хлору практически во всем исследуемом интервале мощностей равна 100%. Кроме того, в процессе экспериментальной проверки пиролиза галоидорганических отходов в струе водородной плазмы было выяснено, что степень конверсии фторхлоруглеводородов и элементарного хлора зависит не только от величины вкладываемой мощности, но и от содержания в системе хлора. И безразлично, в каком виде находится хлор в системе: трифторхлорметана или в свободном виде. Конверсия в системе с хлором протекает при более низких удельных энергозатратах.

В газовой фазе наряду с галоидводородами практически всегда присутствуют незначительные количества метана и фторорганических соединений: тетрафторметана, трифторхлорметана, трифторметана, дифторметана, фторметана. Из анализа химических реакций системы F-Cl-C-H следует, что лимитирующей стадией при термических реакциях фторорганики с водородом является стадия образования атомарного водорода, поэтому в первом способе с предварительным нагревом в плазмотроне галоидорганических отходов необходима стадия активации молекул водорода для их диссоциации.

Во втором способе обезвреживания с предварительным нагревом водорода из плазмотрона истекает водородная плазма со среднemasсовой температурой от 1800 до 3000 К, которой соответствует концентрация атомов водорода от 0,1 до 5%, а в центральном ядре плазмы гораздо выше, чем и объясняется факт различия удельных энергозатрат на пиролиз по первому и второму способам.

В первом способе при пиролизе галоидорганических соединений с конверсией более 99% для процессов с нагревом галоидорганики в плазмотроне и последующим добавлением в систему водородсодержащего сырья энергозатраты составляют около 4 кВт·ч/кг. Во втором способе ведения процесса плазмохимической переработки галоидорганических соединений в струе предварительно нагретого водорода удельные энергозатраты составляют около 1,3 кВт·ч/кг.

Проведен процесс переработки галоидорганических соединений во фтористый водород в струе водородной плазмы в присутствии кислорода. Для достижения степени конверсии  $\text{CF}_3\text{H}$  98% необходимы энергозатраты около 1,2 кВт·ч/кг, при этом доля связанного углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) составляет 60%. Некоторое снижение степени конверсии при относительно высоких энергозатратах можно объяснить значительным уменьшением времени пребывания газов в реакторе и разбавлением смеси инертным азотом. Для полного выжигания сажи необходимо увеличение времени пребывания газов в реакторе или большее количество воздуха для образования  $\text{CO}_2$ .

Из цитированных выше работ можно выбрать оптимальный температурный диапазон проведения плазмохимического пиролиза различных типов отходов. Например, для пиролиза органических отходов достаточны температуры до 1000°C, для пиролиза хлорорганических отходов требуются температуры от 1200 до 1300°C, а для фторорганических отходов - от 1700 до 2000°C.

Обезвреживание плазмохимическим методом многокомпонентных токсичных отходов (жидких, газообразных, пастообразных), содержащих соединения хлора, фтора, серы, фосфора, металлоорганику, производится с минимальной утилизацией вторичных продуктов. Главная задача установок подобного типа - эффективное обезвреживание отходов, высокая степень экологичности. В связи с этим большинство известных установок, как опытных, так и опытно-промышленных, komponируется по схемам, близким друг к другу. Типичной в этом смысле является установка, созданная в Новосибирске и описанная в работе [19].

Установка состоит из плазмохимического реактора, парогенератора, жидкостного оросителя, скруббера, систем подачи реагентов, блока контроля и управления, аппаратуры для контроля состава отходящих газов. Плазмохимический реактор состоит из плазмотрона, узла ввода отходов, собственно реактора и теплообменника. Предусмотрено использование плазмотронов для нагрева воздуха и водяного пара.

Разложение отходов происходит по следующей схеме: отходы через узел ввода вместе с воздухом или водяным паром подаются в плазменную струю воздуха или водяного пара, смешиваются и поступают в реактор. Реактор футерован огнеупорным материалом, в нем поддерживается температура около 1200°C. Время пребывания смеси реагентов в реакторе составляет 0,5<sup>-1</sup> с, что обеспечивает полную деструкцию наиболее температуростойких органических молекул и образование смеси (например, при уничтожении ПХБ\*) CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HCl. Полученная газовая смесь может охлаждаться в поверхностном теплообменнике, поступающая далее в жидкостный ороситель, где происходит окончательное охлаждение до температуры 70 - 80°C смешением с жидкостными струями щелочного раствора. Происходит закалка и нейтрализация хлористого водорода и свободного хлора. Возможен вариант, при котором из реактора газовая смесь поступает сразу в жидкостный ороситель, без применения поверхностного теплообменника, и скруббер, для разделения жидкой и газовой фаз. Газ поступает на горелочное устройство.

Принятая компоновка установки позволяет проводить разложение отходов по следующим технологическим схемам:

1. Конверсия отходов в воздушной среде.
2. Конверсия отходов в пароводяной среде.
3. Конверсия отходов в паровоздушной среде.
4. Пиролиз отходов при малых концентрациях кислорода.

Выбор той или другой схемы переработки, возможность вариаций по количественным соотношениям реагентов позволяет оптимизировать работу установки для широкого спектра отходов по их химическому составу.

На этой установке отработывалась технология разложения модельной смеси из CCl<sub>4</sub> и ацетона (50% на 50% в мольных концентрациях). Производительность установки - 20 кг/ч по сырью. Степень деструкции четыреххлористого углерода - не менее 99,995%, достигнутый уровень

---

\* ПХБ - полихлорбифенил (в английской транскрипции PCB).

энергозатрат - 1 - 2 кВт·ч/кг. Технические решения, принятые при оформлении технологической схемы, позволяют создавать на ее основе передвижные установки для обезвреживания.

Из зарубежных установок для обезвреживания жидких галогенсодержащих отходов наиболее полно описана одна в работе [20]. Технологическая схема ее близка к описанной выше [19]. Принципиальным моментом как этой установки [20], так и других подобных, является использование плазмотрона с полыми медными электродами.

Установка снабжена оборудованием для анализа газообразных продуктов, позволяющим контролировать эффективность разложения отходов с тем, чтобы содержание любых токсичных веществ в отходящих газах было ниже норм, установленных законодательством. В случае, если уровень содержания вредных веществ в газе превышает допустимые пределы, аналогичное оборудование определяет это и автоматически отключает подачу отходов до тех пор, пока рабочие параметры установки не изменятся настолько, чтобы уровень содержания вредных веществ соответствовал установленным ограничениям.

Оборудование для анализа газа включает газовый хроматограф Hewlett-Packard 5792 A, соединенный с масс-селективным детектором Hewlett-Packard 5970 A. Один из методов отбора проб предполагает отбор пробы газа объемом 100 л и пропускание этой пробы через термическую линию слежения к фильтру для удаления углерода. Очищенный газ пропускается через абсорбер с к.п.д. поглощения 99%. После этого абсорбер быстро нагревают для выделения захваченных органических веществ. Поток азота перемещает их в масс-спектрометр для анализа. Анализируется до шести удельных масс, соответствующих тем ионам, присутствие которых указывает или на степень разложения токсичных отходов, или на возможное образование новых токсичных соединений. Если концентрация этих химических веществ превышает определенные пределы, то подача отходов в плазменную горелку прекращается. Если допустимые пределы концентрации не превышены - анализ автоматически повторяется. Если в газообразном продукте содержатся вещества, которые масс-спектрометром не просматривались, то осуществляется сканирование соединений с атомной массой от 200 до 450. При необходимости эти границы раздвигаются от 10 до 600. Если обнаружены неизвестные соединения с атомной массой, равной атомной массе ядовитого химического соединения, и в количестве, превышающем допустимые пределы, то подача отходов в плазмотрон прекращается и происходит автоматическое отключение установки. Рассмотрена хроматографическая система для анализа на такие вещества, как водород, вода, азот, метан, монооксид углерода, диоксид углерода, этилен, этан, ацетилен, пропан, пропилен, бутан-1 и хлорид водорода.

Оснащение любой установки аналитическим оборудованием является обязательным из-за высокой токсичности как первичных, обезвреживаемых веществ, так и возможного получения в ходе обезвреживания вторичных продуктов, с еще более высокой токсичностью.

Дальнейшее развитие технологической схемы, изложенной в [20], можно найти в работе [21]. Здесь в схему добавлен высокотемпературный

циклонный блок для улавливания образующейся сажи перед мокрой очисткой пылегазового потока.

Известна разработка технологического процесса плазменной переработки жидких хлорорганических отходов, осуществляемая совместно фирмами "Westinghouse" и "Pyrolysis System Inc." [22]. Принципиально схема процесса практически не отличается от рассмотренной выше. Процесс основан на плазменном пиролизе органических молекул в высокотемпературной плазменной струе (6000 - 10000°C). Он включает систему подготовки и подачи жидких отходов, плазменный генератор схемы, обычно используемой фирмой "Westinghouse", с выпрямителем, реактор пиролиза. Отходы подаются в плазменную струю. На выходе из реактора установлен скруббер Вентури для очистки отходящих газов от пыли и промывки их щелочным раствором. После этого газожидкостная смесь поступает в водоотделитель, откуда охлажденные газы при помощи вентилятора подаются в факельную трубу на дожигание, а раствор солей может быть слит в сточные воды. В схеме имеется аварийный углеродный фильтр, а также лабораторное оборудование для оперативного анализа как отходящих газов, так и состава щелочного раствора. Все это оборудование смонтировано на передвижной 13,5-метровой платформе-трейлере и может перемещаться от завода к заводу. К 1988 г. было построено две передвижные установки со следующими параметрами:

| Показатель                        | Установка 1 | Установка 2 |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Мощность плазмотрона, кВт         | 350         | 500         |
| Производительность, л/мин         | 4,5         | 13,5        |
| Время пребывания в реакторе, с    | 2           | 0,5         |
| Температура в камере реактора, °C | 1200        | 1200        |
| Капитальные вложения, млн дол.    | —           | 1           |

Установка № 1 работает с конца 1985 г. на очистке шлама канала Любви (США): Установка № 2 находится в эксплуатации на заводах с октября 1986 г. Для оценки качества работы установок в 1985 - 1986 гг. были проведены испытания по сжиганию моделирующей смеси  $CCl_4$  с метилэтилкетонем, а после этого - смеси полихлорированных бифенилов. Результаты испытаний приведены в таблице.

Проведенные испытания показывают, что степень разложения отходов ПХБ превышает 99,9999%. Необходимые анализы и измерения для оценки эффективности обезвреживания были выполнены в соответствии с требованиями Европейской Ассоциации охраны окружающей среды и Агентства защиты окружающей среды США.

В 1991 г. на конференции по физике низкотемпературной плазмы в г. Минске было сообщено об исследованиях по переработке жидких органических отходов в плазмохимическом реакторе, проведенных в Институте тепло- и массообмена АН Беларуси [23]. Изучался процесс переработки сложной смеси различных непредельных и ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений в воздушной плазме. Основной частью

## Результаты испытаний

| Показатель                                           | Испытание 1 | Испытание 2 | Испытание 3 |
|------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| 1                                                    | 2           | 3           | 4           |
| <b>на <math>\text{CCl}_4</math></b>                  |             |             |             |
| Длительность эксперимента, мин                       | 60          | 60          | 60          |
| Расход $\text{CCl}_4$ , л/мин                        | 0,63        | 0,63        | 0,63        |
| Расход метилэтилкетона, л/мин                        | 2           | 1,6         | 2           |
| Полная загрузка $\text{CCl}_4$ , кг                  | 60          | 60,6        | 60,6        |
| Доля хлора в массе, %                                | 35          | 40          | 35          |
| Температура реактора, °C                             | 974         | 1008        | 1025        |
| Мощность плазмотрона, кВт                            | 280         | 298         | 300         |
| <b>Параметры газов в факельной трубке</b>            |             |             |             |
| Средний расход потока газов, нм/мин                  | 38,13       | 29,69       | 29,81       |
| Средняя температура, °C                              | 893,3       | 807,1       | 677,3       |
| Концентрация $\text{NO}_4$ , ppm (v/v)               | 106         | 92          | 81          |
| Расход $\text{NO}_4$ , кг/ч                          | 0,46        | 0,31        | 0,28        |
| Концентрация $\text{CO}$ , ppm (v/v)                 | 48          | 57          | 81          |
| Расход $\text{CO}$ , кг/ч                            | 0,13        | 0,12        | 0,17        |
| $\text{O}_4$ , %                                     | 12,7        | 14,4        | 15,1        |
| $\text{CO}_4$ , %                                    | 6,0         | 5,7         | 4,9         |
| $\text{HCl}$ , мг/нм                                 | Дан. отсут. | 137,7       | 247,2       |
| Расход $\text{HCl}$ , кг/ч                           | Дан. отсут. | 0,25        | 0,44        |
| Концентрация $\text{CCl}_4$ , ppb                    | 0,83        | 0,43        | 0,63        |
| Расход $\text{CCl}_4$ , мг/ч                         | 12,1        | 4,90        | 7,21        |
| <b>Параметры жидкости на выходе из скруббера</b>     |             |             |             |
| Расход жидкости, л/мин                               | 30          | 30          | 30          |
| Концентрация $\text{CCl}_4$ , ppb                    | 1,27        | 5,47        | 3,26        |
| Расход $\text{CCl}_4$ , мг/ч                         | 2,29        | 9,85        | 5,87        |
| Степень деструкции $\text{CCl}_4$ , % обезвреживания | 99,99995    | 99,99996    | 99,9999     |
| <b>на ПХВ</b>                                        |             |             |             |
| Длительность эксперимента, мин                       | 50          | 60          | 60          |
| <b>Параметры газов в факельной трубе</b>             |             |             |             |
| Расход потока газов, нм/мин                          | 37,9        | 45,0        | 38,1        |

| 1                       | 2                       | 3                      | 4                       |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| Температура, °C         | 836                     | 678                    | 962                     |
| NO <sub>4</sub> , ppm   | 117                     | Дан. отсут.            | 139                     |
| HCl, мг/нм              | Дан. отсут.             | 43                     | 68                      |
| O <sub>4</sub> , %      | 14                      | 14,5                   | 16,5                    |
| CO <sub>4</sub> , %     | 5,5                     | 5,0                    | 3,0                     |
| CO, %                   | 0,01                    | 0,01                   | 0,01                    |
| ПХБ, мкг/нм             | 0,013 <sup>*</sup>      | 0,46 <sup>*</sup>      | 3,0 <sup>*</sup>        |
|                         | 0,013 <sup>**</sup>     | 0,32 <sup>**</sup>     | 0,011 <sup>**</sup>     |
| Диоксины, мкг/нм        | 0,076                   | 0,43                   | 0,13                    |
| Фураны, мкг/нм          | 0,26                    | 1,66                   | 0,30                    |
| Степень деструкции ПХБ, | 99,99999 <sup>*</sup>   | 99,99994 <sup>*</sup>  | 99,9999 <sup>*</sup>    |
| % обезвреживания        | 99,999999 <sup>**</sup> | 99,99997 <sup>**</sup> | 99,999999 <sup>**</sup> |

\* Значение относится к монодекалорированному бифенилу.

\*\* Значение относится к тридекалорированному бифенилу.

экспериментальной плазмохимической установки мощностью 100 кВт являлся цилиндрический реактор с трехструйной камерой смешения. Подача отходов осуществлялась через форсунку с внутренним смешением диспергируемой жидкости и распылителя - воздуха. Параметры форсунки позволяли достичь среднего диаметра капель распыла 50 - 70 мкм. Гидродинамические параметры камеры смешения таковы, что в этой области должно происходить дальнейшее дробление капель жидкости до размеров в несколько микрон. В результате время нагрева капель до температуры загорания или испарения компонентов сырья будет достаточно мало, что, соответственно, влияет на степень его разложения. Хроматографический анализ показал, что в изученных режимах работы плазмохимической установки осуществляется практически полная деструкция жидких отходов до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а также происходит значительное снижение концентрации оксидов азота в отходящих газах по сравнению с аналогичными режимами работы установки без подачи сырья.

Компания "Madison" (США) в 1986 г. создала две мобильные установки, способные уничтожить 3,8 и 11,4 л опасных органических отходов в минуту [24]. Установки размещаются в обычном трейлере. Деструкция отходов осуществляется при помощи плазмотрона, аналогичного тем, которые используются для розжига доменных печей. Плазмотрон потребляет 750 кВт и имеет температуру дуги 5000 - 15000°C. Газовая часть продуктов термодеструкции органических отходов содержит 40% H<sub>2</sub>, 25% CO и 10% воды; их теплотворная способность в 2 - 3 раза превышает энергию, потребляемую установкой. Содержащиеся в продуктах деструкции HCN и аэрозоли удаляются с помощью жидкостного щелочного скруббера. Испытания, включающие деструкцию смесей CCl<sub>4</sub> с метилэтилкетон и водой, а также трансформаторного масла в смеси с

трихлорбензолом, показали, что эффективность уничтожения хлорсодержащих компонентов превышает 99,99995%.

Шведская компания "SKF Steel Engineering AB" предложила способ и установку для получения стойких готовых продуктов из отходов [25, 26]: отходы в виде материала, допускающего постепенную подачу, пропускают через реакционную зону, предварительно нагретую до 2000°C плазмой. Эта зона ограничена объемом в газопроницаемом кусковом наполнителе, находящемся в реакционной камере, имеющей огнеупорную футеровку. Объем предварительно образован струей плазмы из плазмотрона, направленной на наполнитель и проникающей в его массу, иначе говоря, "выплавлен" в массе наполнителя. Отходы подают через фурму, расположенную за плазмотроном. Кислородный потенциал в реакционной зоне поддерживают на таком уровне, который обеспечивает непрерывное превращение продуктов термического разложения в стойкие продукты.

Эта же компания предложила способ уничтожения вредных отходов, не разлагающихся в естественных условиях, например, хлорированных углеводородов [27]. Отходы сжигают при дефиците воздуха и при температуре не ниже 1200°C. При этом отношение между массой подаваемых отходов и массой окислителя регулируется таким образом, чтобы на выходе отношение  $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$  было меньше 0,1. В одном из вариантов предложенного способа отходы впрыскиваются через патрубок для сжигания в газе-окислителе, нагреваемом плазмотроном. Образующиеся газы сначала проходят через заполненную углем камеру, в результате чего образуются CO и  $\text{H}_2$  (газификация), а затем - через реактор дехлорирования, в котором находятся известь и доломит. В другом варианте образующиеся газы пропускают через скруббер для удаления хлора, а затем сжигают в камере дожигания.

В 1984 г. в США опубликован патент, заявленный шведскими учеными [28]. Предложены способ и установка для термического разложения стойких химических соединений, в частности, токсичных отходов. Установка предусматривает нагрев этих отходов до 1100 - 1200°C с помощью плазмы. Оборудование для термического разложения включает: плазменный генератор - плазмотрон, реакционную камеру, дожигательную печь, газоохладитель и др. Может быть использован любой выпускаемый промышленностью плазмотрон, предпочтительно цилиндрической формы. Температура плазмы должна достигать 3000 - 4000°C. Отходы в жидком, испаренном или диспергированном виде непосредственно или в среде газа-носителя подаются в зависимости от оптимальной температуры их разложения на вход плазмотрона или установленной за ним реакционной камеры, в которой отходы нагреваются плазмой до заданной температуры. Сюда же может быть подан окислитель - воздух или кислород - для сжигания продуктов разложения. Далее по ходу установлена неохлаждаемая печь дожигания, которая позволяет увеличить время пребывания отходов при высокой температуре, 1200°C, чтобы обеспечить их полное разложение и окисление. Печь дожигания может быть частично или полностью заполнена катализатором, обеспечивающим разложение особо стойких отходов при пониженных температурах. Одновременно печь



позволяет исключить постепенное охлаждение продуктов разложения, при котором возможно восстановление или образование новых отходов. Их быстрое охлаждение примерно до 300°C производится в установленном за дожигательной печью скруббере впрыском охлажденной воды. Расход электроэнергии на разложение 1 т отходов должен составлять ~1МВт·ч.

Корпорация бывшей ГДР "Chemieanlagenbaukombinat Leipzig-Grimma" заявила о себе в стране [29], а также в Великобритании [30] способ и плазменно-химический реактор для уничтожения токсичных отходов. Токсичные отходы (например, хлористые и фтористые углеводороды), поступающие в реактор, смешиваются со струей плазмы водяного пара при температуре ~1500°C с пребыванием в потоке плазмы 10 - 3 с. В первой плазменно-реакционной ступени реактора атомы галогена преобразуются в галогениды водорода, а углеводороды подвергаются газификации, образуя топливо. Во второй реакционной ступени топливо вводят в окислительную среду для получения диоксида углерода и воды, удаляемых в атмосферу после щелочной промывки. Реакцию, индуцированную плазмой, осуществляют в керамической трубе, охлаждаемой снаружи средой, используемой для окисления во второй реакционной ступени.

В работе [31] сообщается об изобретении способа и устройства для разложения жидких хлоруглеводородов, преимущественно бифенилов. Целью является полное термическое расщепление этих веществ в плазменно-химической ступени пиролиза и их разложение на неядовитые и безвредные для окружающей среды компоненты. Достигается это тем, что жидкое вредное вещество через одножиклерное устройство вводится в реакционную камеру, смешивается с плазменной струей водорода и вследствие экстремально высоких температур расщепляется в сильно восстановительной атмосфере, частично гидрируется и в последующих ступенях сжигания с кислородом переводится в неядовитые компоненты.

L. Niemeyer и N. Wiegari из фирмы "BBC Brown Boveri AG" (Швейцария) имеют патент на плазменный реактор для пиролиза отходов [32], в котором предусматривается размещение в герметичном корпусе реактора электродуговой камеры. В этой камере имеются два электрода для создания электрической дуги, горящей в атмосфере рабочего газа и вызывающей пиролиз сырья. Плазменный реактор предназначен для переработки твердых и жидких отходов и характеризуется большой производительностью по сырью и высокой степенью превращения. Это достигается благодаря расположенному в корпусе реактора дополнительному сосуду для испарения сырья под воздействием электрической дуги, а также тому, что испарительный сосуд отделен теплообменной стенкой от электродуговой камеры и соединен с ней трубопроводом.

В патентах США [33, 34] делается акцент на анаэробность процесса обработки жидких и твердых шламов и опасных отходов. Отходы подвергаются деструкции при помощи промышленного плазменного генератора, где в качестве плазмообразующего газа используется азот или аргон. В случае уничтожения кислородсодержащих отходов сюда также может подаваться водород для химического связывания кислорода. Температура плазмы 5500-16500°C. Продукты деструкции попадают в камеру, в которой

с помощью вакуумного насоса поддерживается разрежение. В этой камере накапливаются выпадающие твердые частицы, которые удаляются либо по окончании работы устройства, либо специальными средствами в рабочем режиме. Снижение температуры газового потока достигается путем пропускания его через водоохлаждаемые аппараты (теплообменники). Затем газы поступают в колонну с NaOH для очистки от галогенводородов, очищаются с помощью молекулярных сит, сжимаются компрессорами и нагнетаются в баллоны-накопители. Производительность устройства при обработке жидких отходов 11,3 - 22,6 л/мин, твердых - до 2 т/ч.

Особенностью предложенной компанией "Retech Inc." установки для уничтожения вредных отходов [35] является вращающийся барабан-камера для приема отходов и плазменного потока из плазмотрона. Благодаря особой конструкции внутренней поверхности вращающегося барабана и изменению частоты его вращения отходы могут быть эффективно распределены тонким слоем по всей внутренней поверхности барабана для более быстрого их нагрева до заданной температуры с помощью плазмотрона. Отходы могут рециркулировать и перемешиваться при периодическом уменьшении частоты вращения барабана. Поток плазмы направляют на его вращающуюся часть, что способствует более эффективному распределению теплоты и позволяет охлаждать части барабана при перерывах в работе, когда эти части не контактируют с плазмой. Вращающийся барабан можно одновременно загружать жидкими и твердыми отходами. Органические отходы в результате реакции превращаются в расплавленную массу и газообразные продукты. Тяжелые металлы, если они содержались в исходном сырье, остаются в расплаве и впоследствии, при остывании, оказываются внутри остеклованного брикета. Такие брикеты весьма устойчивы от выщелачивания и могут быть захоронены без ущерба для окружающей среды. Газы дополнительно обезвреживаются во вторичной камере дожигания.

Установка, основанная на применении центробежного плазменного реактора (ЦПР), предложенного выше, создана и прошла испытания в Буттэ, Монтана (США) [36]. Результаты испытаний весьма обнадеживающие, и в дальнейшем планируется длительная эксплуатация комплекса по переработке отходов.

В 1992 г. появилось сообщение [37], что фирма "Retech Inc." произвела доработку электрической печи для переработки отходов. Теперь установка снабжена двумя плазмотронами; один, мощностью 1,2 МВт, установлен под углом к вертикали, другой, мощностью 0,3 МВт, - по оси центрифуги. В остальном компоновка установки сохранена.

Интересное решение, направленное на защиту стенок реактора от воздействия потока плазмы и агрессивных компонентов отходов, предложено венгерскими исследователями [38]: футеровка реактора выполнена из газопроницаемой трубы. Объем между этой трубой и наружным металлическим корпусом заполняется газом, участвующим в плазмохимическом процессе переработки сырья. Этот газ под воздействием давления проникает в реакционный объем через поры керамической трубы, возвращая часть теплового потока, поступившего от плазмы в трубу, одновременно

отнесенные компоненты разложившегося сырья (могущие быть весьма агрессивными).

В сентябре 1990 г. в г. Одейо (Франция) состоялся Первый европейский конгресс по проблеме использования плазмы для переработки материалов [39]. Круг рассматриваемых вопросов свелся к конкретной тематике - обработке отходов с помощью плазмы.

Приведенные статистические данные по количеству производимых отходов, объемам и методам их переработки показали, что в настоящее время подвергаются обычному термическому обезвреживанию (сжиганию): 1,2 - 1,5 млн т токсичных промышленных отходов, 50% потенциально опасных отходов медицинских учреждений, значительное количество городских и сельскохозяйственных отходов. В целях достижения высокой степени разложения токсичных веществ возникает необходимость повышения температуры сжигания. Повышение температуры может быть обеспечено только использованием плазмы электрической дуги, которая позволяет достичь в зоне деструкции 4000 К, гарантируя высочайшую степень разложения веществ.

В 1991 г. в Европе эксплуатировались две опытно-промышленные установки, использующие для переработки промышленных отходов плазму дуги: в г. Ле-Пон-де-Кле (Франция) и в г. Муттенц (Швейцария). Первая установлена на предприятии фирмы "Rhon-Poulenc" и разработана фирмой "Aerospatiale Societe Nationale Industrielle" совместно с "EDF" и "SPIE-Batijol". Ее производительность - 1000 т в год хлорированных углеводородных отходов. Установка эксплуатируется в опытно-промышленном режиме, т.е. проводится отработка режимов: изучение термодинамического равновесия; определение диапазона оптимальных температур для деструкции различных компонентов отходов и их смесей; исследование кинетики реакций и определение оптимального времени пребывания порции отходов в печи, а также ее габаритов; разработка рекомендаций для охлаждения остатков отходов при выходе из печи. Инвестиции в сооружение указанной установки составили 20 млн франков. "Rhon-Poulenc" намерена решить проблему полного уничтожения промышленных отходов собственными силами в течение 10 лет.

В ФРГ плазменные установки (как дуговые, так и индукционные) используются фирмой "Moser-Glaser AG" для переработки отходов, в том числе и токсичных [40]. При плазменном нагреве температура достигает 10000 - 20000°C, попадание в такие условия вещества разлагаются, что и используется для ликвидации отходов. Объем заправки в имеющихся в распоряжении фирмы плазменных установках - 30 - 200 л. Отходящие газы дожигаются или подвергаются повторной плазменной обработке. Плазменные установки позволяют ликвидировать отходы в местах их возникновения в производственных линиях, а также используются для уничтожения накопленных отходов. Установки компактны, могут быть передвижными или встраиваться в существующие печи. Возможные области применения - химические заводы и другие индустриальные предприятия.

По своим физико-химическим характеристикам бытовые отходы близки к бытовым. Однако степень их опасности более высокая, что

связано с большим удельным весом пластиков в составе отходов (до 15% по весу, США), загрязненностью отходов используемыми медпрепаратами сложного химсостава и высокой инфекционной опасностью. Выделение отдельных токсикантов или их групп с последующим селективным подходом по методам их уничтожения является сложным и дорогостоящим мероприятием, поэтому применение универсального способа переработки, гарантированно уничтожающего всю сумму опасных факторов, является предпочтительным. Плазменная переработка позволяет решить весь комплекс проблем.

Известны работы по обезвреживанию больничных отходов плазменным пиролизом в печах шахтного типа или с горячим подом, на который дует струя воздушного плазмотрона и где происходит образование расплава неорганической и металлической частей отходов.

Технологическая схема переработки больничных отходов может применяться так же, как и при переработке бытовых отходов. Больничных отходов значительно меньше, чем бытовых, следовательно на порядок величины уменьшается мощность плазменного генератора. Кроме того, в связи с этим же фактором, нет необходимости ставить вопрос об утилизации получаемого синтез-газа, а сразу после очистки от галогенов и серы синтез-газ можно направлять на сжигание с выбросом продуктов сгорания в атмосферу.

Наиболее детально переработкой больничных отходов занимались во Франции совместно фирмы, указанные на с. 23 в работе [40].

Результаты исследований по плазменному обезвреживанию больничных отходов можно суммировать следующим образом: а) происходит практически полная газификация органической части отходов и эффективная очистка отходящих газов, полностью исключая выбросы вредных газов и оксидов металлов; б) полное уничтожение бактериологической активности отходов; в) неорганическая и металлическая часть отходов плавится и преобразуется затем в компактную твердую форму типа металлургических шлаков; с возможностью их использования в дальнейшем, в частности, для дорожных покрытий; г) удельные энергозатраты при переработке медицинских отходов составляют 0,8 - 1 кВт·ч/кг отходов.

Очищенные газы пиролиза имеют теплотворную способность (5 - 8)  $\cdot 10^3$  кДж/м<sup>3</sup>. Возможны варианты с утилизацией потенциального тепла газов и без нее.

По данным исследований, выполненных во Франции и США, накопление больничных отходов составляет 2,0 - 2,5 кг/день на больничную койку. Если ориентироваться на больничные комплексы в 400 - 800 коек, то установка для переработки отходов должна иметь мощность плазменного электрогазогенератора в 150 - 250 кВт (при работе установки не более 8 ч в день). Установка будет компактной, может выполняться в стационарном и передвижном вариантах и размещаться на территории больничного комплекса, вне зависимости от места его расположения. Экологическая безопасность такой установки при этом гарантируется.

Для термической переработки горючих радиоактивных отходов под руководством В.К.Литвинова [41] была разработана комбинированная

технология с использованием энергии плазменных струй воздуха, в которые дополнительно вводится углеводородное сырье активированное, содержащее галоиды или чистое. Такой способ термической переработки образующихся твердых радиоактивных отходов получил широкое применение при сжигании органических отходов низкого (НАО) и среднего (САО) уровня активности. Этот способ позволяет перевести биологические и пожароопасные отходы в инертную форму и уменьшить их объем в десятки раз. Большие объемы НАО и САО, образующиеся на АЭС, а также на установках, не связанных с топливным циклом, и предприятиях ядерного топливного цикла, требуют переработки в высокопроизводительных установках.

Вертикальная печь [41] представляет собой футерованную шахту, снабженную системой загрузки отходов в верхней части и камерой плавления в нижней части. Под действием собственной массы отходы, опускаясь вниз по шахте, проходят три зоны: сушки, газификации и пиролиза, плавления. Газы из зоны горения поднимаются по шахте вверх через слой обрабатываемых отходов. Коксовый остаток и негорючие материалы образуют шлак, который непрерывно удаляется из установки. Отходящие газы из шахтной печи последовательно проходят камеру дожигания, где сгорают летучие продукты пиролиза ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  и др.), испарительный теплообменник, металлокерамический фильтр, блок низкотемпературной очистки.

Обогрев шахтной печи обеспечивается топливно-плазменной горелкой, работающей с коэффициентом избытка воздуха 0,3 - 0,5. Удельная производительность печи составляет 500 кг/чм<sup>2</sup>, что в 5 - 6 раз выше, чем у печей сжигания радиоактивных отходов с избытком воздуха. Процесс сжигания отходов в печи характеризуется незначительным объемом отходящих газов, в 3 - 4 раза меньшим, чем при сжигании в обычных печах той же производительности.

Унос радионуклидов ( $^{137}Cs$ ) зависит от высоты шахты у слоя материала в шахте и составляет не более 2%. Образующийся шлак относится к категории кислых и улавливает до 98% радионуклидов ( $^{137}Cs$ ,  $^{90}Sr$ ,  $^{57}Fe$ ,  $^{60}Co$ ). Удельные затраты тепловой мощности на 1 кг перерабатываемых отходов составляет 1,5 кВт, из которых 0,7 кВт приходится на питание плазмотронов.

В настоящем обзоре приведена только небольшая часть обширных исследований и разработок по применению низкотемпературной плазмы в процессах переработки и обезвреживания промышленных и бытовых отходов. Однако даже по этим материалам видно, что накоплен значительный опыт научного и технического характера, который позволяет ставить вопрос о создании достаточно крупных установок промышленного типа. Предварительные технико-экономические оценки, выполненные за рубежом и в России, показывают, что для многих видов отходов плазмохимическая технология обезвреживания является предпочтительной экономически и в особенности по экологической эффективности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриев В.И., Коршунов Н.Н., Соловьев И.И. Термическое обезвреживание отходов хлорорганических производств // Хим. технология. - 1976. - N 5. - С. 58 - 60.
2. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Дниоксин - проблема научная или социальная? // Природа. - 1985. - N 3. - С. 3 - 15.
3. Богущевская Е.К., Беспмятников Г.П. Термические методы обезвреживания отходов. - Л.: Химия, 1975. - С. 170 - 175.
4. Мальцева А.С., Фролов Ю.Е., Розловский А.И. Огневое обезвреживание отходов хлорорганических производств // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1982. - Т. XXVII. - С. 76 - 73.
5. Camacho S.L. Plasma Pyrolysis of Hydrocarbon Wastes: BNCE Technical Conference at Wadham College, Oxford, England, 25-27 September 1990.
6. Шмыков Ю.И., Шорин С.Н., Сурис А.Л. Исследование процесса пиролиза хлоруглеводородов в плазмохимическом реакторе // Химия высоких энергий. - 1977. - N 4. - С. 371 - 375.
7. Фролов К.И., Назаренко А.А., Яковлев П.В. Исследование процесса пиролиза галоидоорганических отходов в среде водорода // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по плазмохимии. - Днепрпетровск, 1984. - Т. 2. - С. 242 - 243.
8. Артамонов А.Г., Сурис А.Л., Шорин С.Н. К расчету высокотемпературного реактора для получения синтез-газов из органических продуктов // Плазмохимия. - М., 1977. - С. 7 - 11.
9. Жуков М.Ф., Смоляков В.Я., Урюков Б.А. Электродуговые нагреватели газа (плазмотроны). - М.: Наука, 1973. - 232 с.
10. Электродуговые подогреватели и плазменные технологии / Под ред. М.Ф. Жукова. - Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 1993. - 47 с.
11. Артамонов А.Г., Сурис А.Л., Шорин С.Н. Исследование процесса переработки органических отходов в плазменной струе двуокиси углерода // Плазмохимия. - М., 1979. - С. 149 - 150.
12. Артамонов А.Г., Сурис А.Л., Шорин С.Н. Исследование процесса конверсии органических отходов в плазменной струе водяного пара // Там же. - С. 153 - 159.
13. Бесков А.Г., Сурис А.Л., Артамонов А.Г. Высокотемпературная переработка органических отходов // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по плазмохимии. - Днепрпетровск, 1984. - Т. 2. - С. 228 - 229.
14. Тухватуллин А.М., Берсенева И.В., Хохлова Л.Н. Переработка тяжелых смол пиролиза плазмохимическим методом // Тез. докл. IV Всесоюз. симп. по плазмохимии. - Днепрпетровск, 1984. - Т. 2. - С. 232 - 233.
15. Тухватуллин А.М., Шмыков Ю.И., Берсенева И.В. Утилизация отходов производства пестицидов плазмохимическим методом // Там же. - С. 230 - 231.
16. Утилизация хлорорганических отходов плазмохимическим методом / А.М. Тухватуллин и др. // Там же. - С. 57 - 62.
17. Фролов К.И., Шайдулов В.С. Плазмохимическая переработка фторхлорорганических отходов // Химия и технология защиты окружающей среды: Сб. тр. / ГИПХ. - Л., 1980. - С. 52 - 60.
18. Плазмохимическая регенерация фтористого водорода из фторорганического сырья / К.И. Фролов, В.С. Шайдулов, А.А. Назаренко и др. // VII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. - Душанбе, 1984. - С. 328.
19. Плазмохимическая установка для обезвреживания галоидсодержащих отходов / В.П. Лукашов, В.С. Кобрин, А.И. Янковский и др. // Материалы конф. "Физика и техника плазмы". - Минск. - Т. 2. - С. 214 - 217.
20. Пат. 4644877 США, МКИ F23 G5/10, 5/12. Plasma Pyrolysis Waste

Destruction / T.G. Barton, E.S. Fox // Pyroplasma International N.V. - N 611541; Filed 17.05.84.

21. Пат. 4886001, МКИ F23G5/00. Method and Apparatus for Plasma Pyrolysis of Liquid Waste / Chang et al. // WEC. - N 339879; Заявл. 14.04.89; Оpubл. 12.12.89.

22. Lee C.C. Plasma Systems // Standard Handbook of Hazardous and Disposal / Ed. H.M. Freeman McGraw-Hill Book Company. - N.Y. 1988. - P. 8.169 - 8.177.

23. Алешин Н.Ф., Горбунов А.В., Моссэ А.Л. Переработка жидких отходов в плазмохимическом реакторе // Физика низкотемпературной плазмы: Материалы 8-й Всесоюз. конф. - Минск. - 1991. - Ч. 3. - С. 95.

24. Krieger J. Chem. and Eng. News, 1986. - Vol. 64, N 51. - P. 20 - 21.

25. Заявка 2113815 Великобритания, МКИ F23 G7/04 // SKF Steel Engineering AB, SE. - N 8219476; Заявл. 6.07.82; Оpubл. 10.08.83.

26. Заявка 2520091 Франция, МКИ F23 G7/00. Способы и установка для преобразования отходов в стойкие конечные продукты / Sven Santen // SKF Steel Engineering AB, SE. - N 8213477; Заявл. 2.08.82; Оpubл. 22.07.83.

27. Заявка 2164733 Великобритания, МКИ F23 G7/00 // SKF Steel Engineering AB, SE. - N 8510114; Заявл. 19.04.85; Оpubл. 26.03.86.

28. Пат. 4479443 США, МКИ F23 G3/00. Установка термического разложения стойких химических соединений / I. Falldt, L. Bjorklund, SE. - N 383226; Заявл. 28.05.82; Оpubл. 30.10.84.

29. Заявка 299915 ГДР, МКИ F23 G7/00, G7/06. Способ уничтожения токсичных отходов // Maschinen- und Anlagenbau Grimma / Dummersdorf II. - U. u.a. - N 318833.2; Заявл. 11.08.88; Оpubл. 14.05.92.

30. Заявка 2222600 Великобритания, МКИ F23 G5/027, 7/00, C10 B53/00. Chemieanlagebaukombinat Leipzig-Grimma (Incorporated in the GDR); Заявл. 01.08.89 B8917589.7; Оpubл. 12.03.90.

31. Экон. пат. 278847 ГДР, МКИ F23 G7/00. Уничтожение полихлорбифенилов (fPBX) с минимальным выделением вредных веществ / Heinz Hoffman // Akademie der Wissenschaften der DDR; Заявл. WPF23G/2823327 01.11.85; Оpubл. 16.05.90.

32. Заявка ЕПВ 0261477, МКИ C10 B53/00 / L. Niemeyer, N. Wiegari // BBC Brown Boveri AG, CH. - N 87112913.6; Заявл. 04.09.87; Оpubл. 30.03.88.

33. Пат. 4896614 США, МКИ F23 G7/00. Метод и устройство для обработки опасных отходов // Prabhakar Kulkarni, US. - N 244318; Заявл. 15.09.88; Оpubл. 30.01.90.

34. Пат. 5010829 США, МКИ F23 G7/04. Метод и устройство для обработки вредных отходов в бескислородной среде // Prabhakar Kulkarni, US. - N 471551; Заявл. 29.06.90; Оpubл. 30.04.91.

35. Заявка ЕПВ 0290815, МКИ F23 G5/10 / M.P. Schlinger // Retech, Inc., US. - N 88106068.5; Заявл. 15.04.88; Оpubл. 17.11.89.

36. Centrifugal plasma reactor cleans up in Montana // Process Eng. - 1990. - Vol. 71, N 7. - P. 24.

37. Ohdrey G. et al. // Chem.Eng. (USA). - 1991. - Vol. 98, N 12. - P. 32 - 35.

38. Пат. 4509434 США, МКИ F23 G5/12 / O. Boday, A. Herpay, F. Kralcsovics etc. // Villamosipari Kutato Int. el. - N 555492; Заявл. 28.11.83; Оpubл. 09.04.85.

39. Vanrenterghem J. Обработка отходов с помощью плазмы // Industrie (Fr.). - 1991. - N 7. - P. 18 - 19.

40. Bretscher H. Плазменный способ обработки отходов // Schweiz. Maschinenmarkt. - 1989. - Bd 89, N 19. - S. 102 - 103, 105.

41. А.с. 1810391 СССР, МКИ C21 F9/32. Плазменная шахтная печь для переработки радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности / В.К. Литвинов, С.А. Дмитриев, И.А. Князев и др. / Магнитог. горно-металлург. ин-т, Моск. НПО "Радон". - N 4858777102; Заявл. 13.08.90; Оpubл. 23.04.93.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Осознание того, что возможности природы не безграничны, что разрушаемые элементы окружающей среды имеют огромный ценовой эквивалент и влияют на экономику, заставило людей искать новые подходы к решению экологических проблем. Основным направлением экологической политики за рубежом стало развитие энерго- и ресурсосберегающих технологий (снижение потребления топлива, воды и воздуха), ужесточение законов и норм на выбросы вредных веществ, повышение требований к утилизации промышленных и бытовых отходов, уменьшение налогов для предприятий, использующих отходы, и, наоборот, увеличение их за загрязнение природной среды. Экономические и административные рычаги стимулируют разработку и создание новых видов очистного оборудования и безвредной продукции.

Видимо, и у нас настало время создания таких условий, при которых предприятия воспринимали бы необходимость защиты природной среды не только как статью расходов, но и как направление деятельности, возможность получения дополнительной прибыли. Создание и использование экологически вредных технологий и оборудования должно быть невыгодным в силу появляющихся дополнительных расходов.

В связи с социальной необходимостью проведения предохранительных мероприятий, ростом цен на топливо и энергоресурсы, важно не только решить задачу обезвреживания отходов, но и создать экономически эффективную технологию и оборудование.

Обследование большого количества предприятий, выпускающих промышленную продукцию, показало, что на современном уровне развития науки и техники можно существенно сократить количество не утилизируемых отходов, но отсутствуют технические решения их полной ликвидации. Отходы по агрегатному состоянию условно могут быть разделены на четыре группы: твердые, пастообразные, жидкие и газообразные. Они зачастую представляют собой сложные многокомпонентные смеси органических и минеральных соединений. Рассмотрим отходы, которые могут быть обезврежены термическим (огневым) методом.

Как правило, эти отходы содержат высокотоксичные органические соединения, имеют сложный химический состав, переработка их в полезные продукты экономически нецелесообразна, а удаление в отвалы ведет к загрязнению природной среды. Твердые отходы представляют собой пришедшую в негодность загрязненную тару из металла, дерева, картона, ткани и пластмасс; обтирочные материалы; спецодежду, отработанные фильтрматериалы, обрезки полимерных труб, кабельной продукции и т.п.

По элементному составу твердые промышленные (промышленный



мусор) и бытовые отходы близки. Пастообразные отходы - это шламы, смолы, осадки с фильтров и из отстойников, от очистки емкостного и теплообменного оборудования. Жидкие отходы представлены в основном сточными водами, содержащими органические и минеральные вещества, которые не подлежат приему на биоочистные сооружения ввиду высокой токсичности. Газообразные отходы - сдувки от дыхательных трубок емкостного оборудования, выбросы от участков обезжиривания, мойки, окраски продукции и т.п.

В основу термического (огневого) метода положен процесс высокотемпературного разложения и окисления токсичных компонентов отходов с образованием практически нетоксичных или малотоксичных дымовых газов и золы. Методы высокотемпературной обработки можно применять для обезжиривания отходов и получать ценные продукты: отбеливающие земли, активированный уголь, известь, соду и др. В зависимости от химического состава отходов, дымовые газы могут содержать оксиды серы, фосфора, азота, хлористый водород. В процессе очистки дымовых газов можно получить соляную и серную кислоты, соли щелочных и щелочноземельных элементов, инертные газы и другие продукты.

В настоящей работе обобщен двадцатилетний опыт Сибирского филиала НПО "Техэнергохимпром" по разработке технологии и огнетехнического оборудования для термического обезвреживания различных видов отходов. При разработке технологических процессов были исследованы составы и физико-химические свойства около 3 тыс. наименований отходов. Разработаны более ста проектов огнетехнического оборудования; установки производительностью от 50 до 40000 кг/ч для обезвреживания и переработки жидких отходов; производительностью от 100 до 10000 кг/ч для обезвреживания твердых и пастообразных; для совместного обезжиривания жидких и твердых отходов - производительностью от 150 до 1500 кг/ч; для газообразных отходов - от 0,5 до 25 тыс. м<sup>3</sup>/ч.

В разработанных установках применены оригинальные технические решения, направленные на сокращение потребления топлива и повышения санитарно-гигиенических показателей. Технические решения защищены авторскими свидетельствами СССР, соответствуют мировому научно-техническому уровню, прошли промышленную апробацию.

Для достижения требуемой санитарно-гигиенической полноты обезвреживания отходов при отработке технологии необходимо, как правило, экспериментально определять следующие основные условия проведения процесса:

- оптимальный уровень температуры;
- время пребывания отхода в высокотемпературной зоне;
- коэффициент избытка окислителя (воздуха) в зоне горения;
- интенсивность перемешивания горючих компонентов отхода с окислителем;
- равномерность подачи компонентов горения (отходов, топлива, воздуха).

Сжигание отходов в неоптимальных условиях приводит к появлению токсичных компонентов в продуктах сгорания и, в первую очередь, в

дымовых газах, чем опасно неорганизованное сжигание отходов на свалках и в малопригодных для этих целей устройствах. Так, при сжигании на свалках пластмасс, синтетических волокон, материалов на основе хлорсодержащих углеводородов в дымовых газах образуются токсичные вещества: оксид углерода, бензо[а]пирен, фосген, диоксины и др. Сжигание отходов в энергетических установках в большинстве случаев так же не даст положительного результата.

Сибирским филиалом НПО "Техэнергохимпром" разработаны камерные, барабанные, циклонные, комбинированные печи (рис. 1), используемые в зависимости от состава, физико-химических свойств и агрегатного состояния отходов.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены характеристики печей камерных (ПК).

В зависимости от вида отходов перечисленные печи отличаются системами подачи отходов в камеру сгорания, устройствами для удаления золы, дожигателями дымовых газов, футеровочными материалами и др.

Т а б л и ц а 1

Техническая характеристика камерных печей

| Печь - нагрузка,<br>м <sup>3</sup> /ч,<br>№ чертежа | Производительность, кг/ч |                  | Расход топлива макс.                |                            | Габаритные размеры<br>печи, мм |
|-----------------------------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
|                                                     | твердые<br>отходы        | жидкие<br>отходы | природный<br>газ, м <sup>3</sup> /ч | жидкое<br>топливо,<br>кг/ч |                                |
| ПК - 1000<br>СФ - 525.01                            | 20                       | 150              | 100                                 | —                          | 3100×3000×5000                 |
| ПК - 1200<br>СФ - 505.00                            | 50                       | —                | 50                                  | —                          | 3370×3700×3920                 |
| ПК - 1200<br>СФ - 452.00                            | 15                       | 85               | 80                                  | —                          | 4200×2500×3850                 |
| ПК - 1500                                           | 210                      | —                | 70                                  | —                          | 5900×4200×5800                 |
| ПК - 2000<br>СФ - 450.00                            | 125                      | 120              | 150                                 | —                          | 7472×6143×8222                 |
| ПК - 2000<br>СФ - 385.00                            | 350                      | —                | 225                                 | 180                        | 6700×5200×8800                 |
| ПК - 3000<br>СФ - 347.00                            | 270                      | 350              | 165                                 | —                          | 6000×6000×11000                |
| ПК - 4000<br>СФ - 389.00                            | 100                      | 650              | 260                                 | —                          | 5600×4600×8400                 |
| ПК - 4000<br>СФ - 353.00                            | 135-250                  | 0-115            | 130                                 | —                          | 11210×4600×7000                |
| ПК - 5000<br>СФ - 382.100                           | 350                      | —                | 225                                 | —                          | 6700×5200×8800                 |
| ПК - 6000<br>СФ - 285.00                            | 900                      | 100              | 115                                 | —                          | 6600×48000×10500               |
| ПК - 7000<br>СФ - 409.00                            | 230                      | 560              | 235                                 | —                          | 7400×4500×12500                |

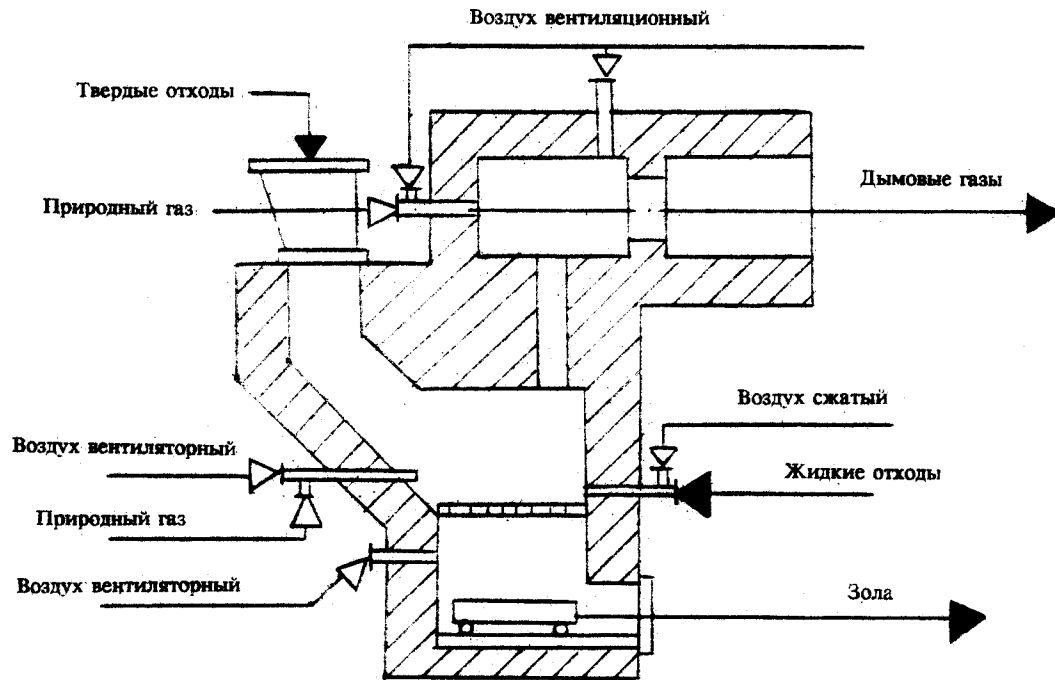


Рис. 1. Печь камерная

Для сжигания отходов с низкой теплотой сгорания разработаны агрегаты термического обезвреживания, включающие регенераторы тепла дымовых газов, в которых дымовой воздух подогревают до температуры 300 - 500°C.

Ряд агрегатов термического обезвреживания включает камерную печь для сжигания отходов, регенератор тепла дымовых газов, циклонно-пенный аппарат для нейтрализации и обеспыливания отходящих газов.

В табл. 2 и на рис. 2 приведены характеристики печей вращающихся специальных (ПВС).

Вращающиеся печи выполнены в виде агрегатов, включающих бункер для приема отходов, питатель, обеспечивающий равномерную загрузку отходов в камеру сгорания, камеру сгорания - вращающийся барабан, обеспечивающий непрерывное перемешивание и транспортирование отходов, устройство для охлаждения и удаления золы, вихревой дожигатель дымовых газов. Для сжигания отходов с низкой теплотой сгорания в агрегаты входят регенераторы тепла дымовых газов для подогрева дутьевого воздуха. Для очистки дымовых газов от кислых компонентов ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  и др.) и обеспыливания разработан типоряд циклонно-пенных аппаратов.

В табл. 3 и на рис. 3 приведены технические характеристики печей камерных циклонных (ПКЦ).

Циклонные камерные печи являются самыми совершенными для сжигания жидких отходов. Преимущества этих печей обусловлены аэродинамическими особенностями, обеспечивающими высокую интенсивность и устойчивость процесса горения с малыми тепловыми потерями и минимальными избытками воздуха.

Созданы малогабаритные устройства, работающие с высокими удельными нагрузками, иногда в десятки раз превышающими нагрузки камерных, шахтных и вращающихся печей.

Печи позволяют сжигать жидкости и суспензии с вязкостью до 10°C ВЧ и максимальным размером частиц твердой фазы до 300 мкм. В печах возможно и высокоэффективное сжигание твердых отходов в виде пыли.

Рекомендации по проведению процессов сжигания отходов в камерных, вращающихся и циклонных печах более подробно приведены в работах [1, 2].

Широкое применение могут найти дожигатели, предназначенные для обезвреживания газовых выбросов, содержащих органические вещества с концентрацией не более 10 г/м<sup>3</sup>.

Дожигатель состоит из камеры сгорания 1, двух регенеративных камер 2 с газопроницаемой теплообменной насадкой 3 и двух газовых переключателей 4 (рис. 4).

Обезвреживание осуществляется за счет окисления токсичных органических компонентов кислородом воздуха при температурах 800 - 1200°C. Глубокая регенерация тепла позволяет проводить процесс обезвреживания с расходом топлива не более 5 г на 1 м<sup>3</sup> газовых выбросов. При содержании органических веществ более 5 г/м<sup>3</sup> процесс окисления идет без расхода топлива.

Дожигатель позволяет надежно обезвреживать газовые выбросы с

Техническая характеристика вращающихся печей, движение газов в печи прямотоком

| Печь - диаметр и длина барабана, № чертежа | Производительность по отходам, кг/ч | Газовая нагрузка, м <sup>3</sup> /ч | Вид топлива           | Устройство загрузки отходов в печь                                    | Устройство выгрузки золы               | Габаритные размеры, мм |
|--------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------|
| ПВС-1,6-12МУ-01<br>СФ-502.01               | 270                                 | 3350                                | Природный газ         | Толкатель с гидравлическим приводом                                   | Шлаковый затвор, контейнер             | 19710×5470×9700        |
| ПВС-1,6-12ТУ<br>СФ-442.01                  | 100                                 | 1900                                | То же (мазут)         | То же                                                                 | То же                                  | 18247×4920×9000        |
| ПВС-1,6-12МУ-02<br>СФ-507.01               | 250                                 | 2900                                | Пропан-бутанов. смесь | —                                                                     | —                                      | 19790×5470×9700        |
| ПВС-2,2-18МУ-03<br>СФ-466.01               | 1300                                | 9000                                | Природный газ         | —                                                                     | —                                      | 28315×6500×8000        |
| ПВС-2,2-18ТУ<br>СФ-255.01                  | 500                                 | 4200                                | То же                 | Шнековый питатель                                                     | Шлаковый с рычажным приводом толкателя | 24405×8250×8054        |
| ПВС-2,2-10МУ<br>СФ-391.100                 | 600                                 | 4000                                | —                     | 2 сбрасывателя отходов, смесит. камера, толкатель с гидравл. приводом | То же                                  | 23815×12450×11080      |
| ПВС-2,2-10МУ-01<br>СФ-403.01-01            | 700                                 | 9000                                | —                     | Толкатель с гидравлическим приводом                                   | Шлаковый затвор, контейнер             | 19535×5840×9810        |
| ПВС-2,2-10МУ-04<br>СФ-483.100              | 1100                                | 7600                                | —                     | То же                                                                 | Шлаковый охладитель золы               | 19535×6760×8840        |
| ПВС-2,8-12МУ-06<br>СФ-429.01               | 1500                                | 11000                               | —                     | —                                                                     | Толкатель с гидравлическим приводом    | 28315×6700×10630       |
| ПВС-3,5-25ТУ-03<br>СФ-499.01               | 6000                                | 25000                               | Природный газ         | Шнековый загрузчик с электроприводом                                  | Вращающийся охладитель золы            | 32890×10790×12340      |
| ПВС-3,5-16МУ-01<br>СФ-392.100              | 3500                                | 22000                               | Мазут                 | Толкатель с гидравлическим приводом                                   | Толкатель с гидравлическим приводом    | 2778×5300×11720        |

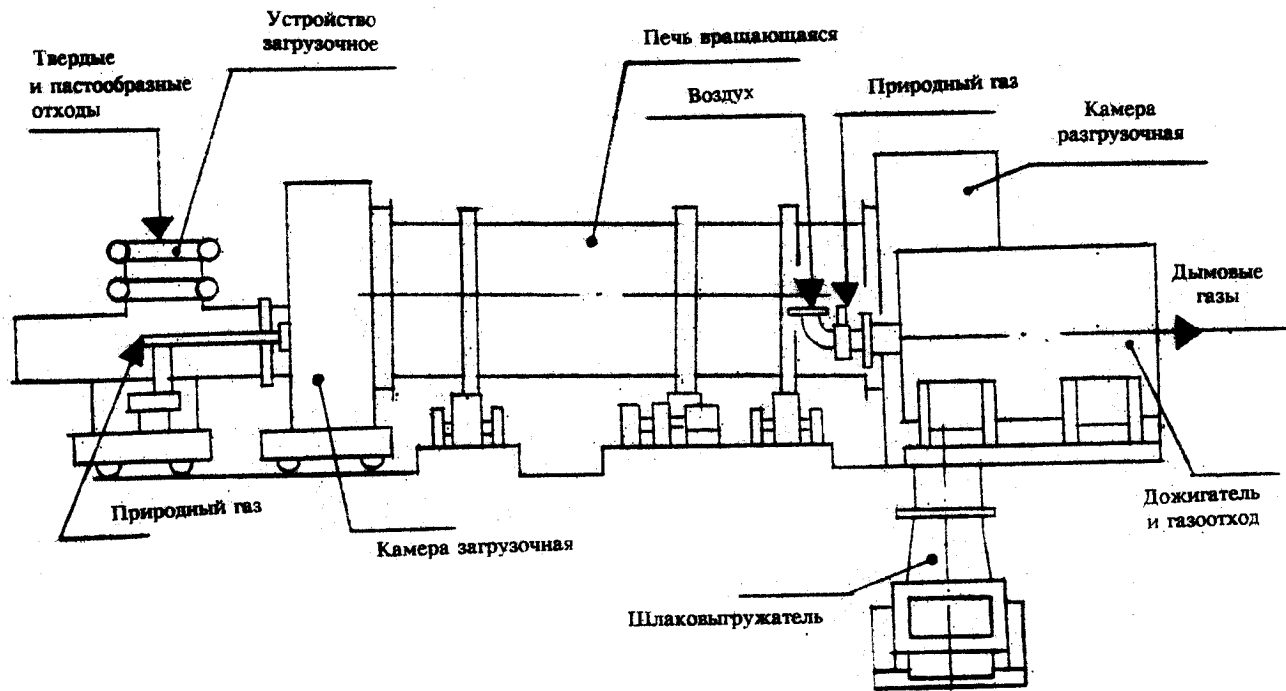


Рис. 2. Вращающаяся печь

Техническая характеристика печей камерных циклонных

| Печь - нагрузка,<br>тыс. м <sup>3</sup> /г,<br>№ чертежа | Производитель-<br>ность по отходам,<br>кг/ч | Вид топлива                | Максималь-<br>ный расход<br>топлива | Габаритные размеры,<br>мм |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| ПКЦ - 0,5<br>СФ - 491.01                                 | Жидкие 60                                   | Керосин                    | 25 кг/ч                             | 2100×1600×2500            |
| ПКЦ - 0,5<br>СФ - 472.00                                 | Жидкие 100                                  | Природный газ              | 24 м <sup>3</sup> /ч                | 2200×1600×2800            |
| ПКЦС - 1,5<br>СФ - 357.00                                | Жидкие 250                                  | Дизельное топ-<br>ливо     | 70 кг/ч                             | 4000×2600×6400            |
| ПКЦ - 2<br>СФ - 370.01                                   | Жидкие 420                                  | Мазут (природ-<br>ный газ) | 70 кг/ч<br>80 м <sup>3</sup> /ч     | 3500×2150×5000            |
| ПКЦ - 2,5<br>СФ - 446.01                                 | Газообразное<br>2000 м <sup>3</sup> /ч      | Коксовый газ               | 300 м <sup>3</sup> /ч               | 3400×3000×4600            |
| ПКЦС - 3,5<br>СФ - 385.01                                | Жидкие 450                                  | Дизельное топ-<br>ливо     | 150 кг/ч                            | 4200×3600×6500            |
| ПКЦ - 5<br>СФ - 425.01                                   | Жидкие 1000                                 | Природный газ              | 375 м <sup>3</sup> /ч               | 3900×3500×6800            |
| ПКЦС - 6°<br>СФ - 382.01                                 | Жидкие 1100                                 | Природный газ              | 110 м <sup>3</sup> /ч               | 6700×7000×6800            |
| ПКЦС - 7°<br>СФ - 391.01                                 | Жидкие 1835                                 | Природный газ              | 120 м <sup>3</sup> /ч               | 9800×3500×7800            |
| ПКЦ - 10<br>СФ - 487.01                                  | Жидкие 2800                                 | Природный газ              | 500 м <sup>3</sup> /ч               | 5000×4300×8100            |
| ПКЦ - 15<br>СФ - 483.01                                  | Жидкие 2600                                 | Мазут                      | 200 м <sup>3</sup> /ч               | 5000×4100×8100            |
| ПКЦ - 15<br>СФ - 528.01                                  | Жидкие 2250                                 | Природный газ              | 380 м <sup>3</sup> /ч               | 53000×5000×9300           |

\* Вывод зоны - в виде расплава.

переменным составом и объемом поступления. После обезвреживания содержание токсичных компонентов в выбросах составляет:

- оксида углерода не более 40 мг/м<sup>3</sup>;
- оксидов азота не более 10 мг/м<sup>3</sup>;

Аэродинамическое сопротивление джигателя составляет 300 - 400 мм вод.ст.

Кроме приведенных печей разработаны специальные для термической переработки катализаторов, отбеливающих земель, активированного угля, отходов фотоматериалов и др.

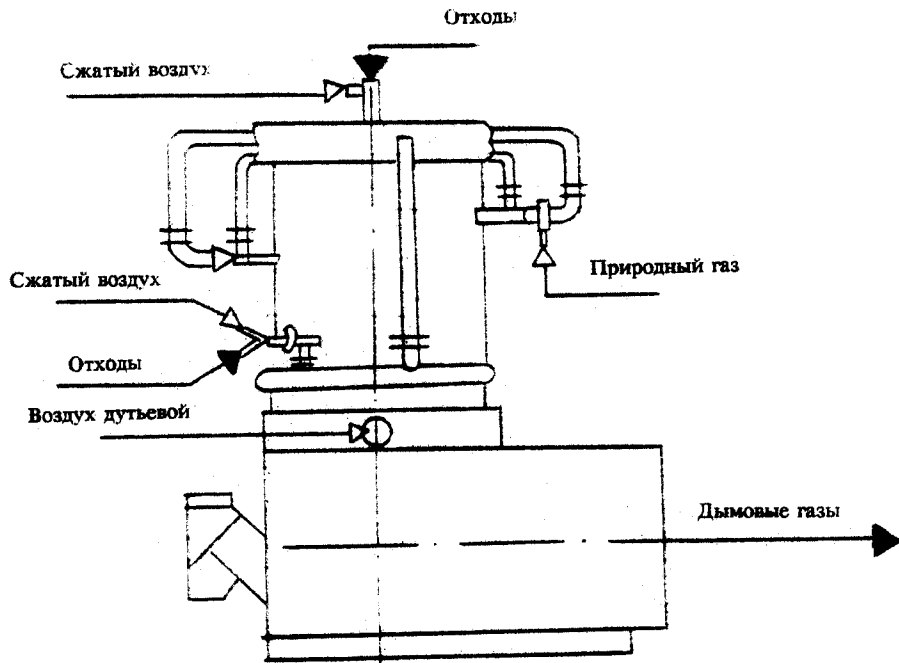


Рис. 3. Камерная наклонная печь



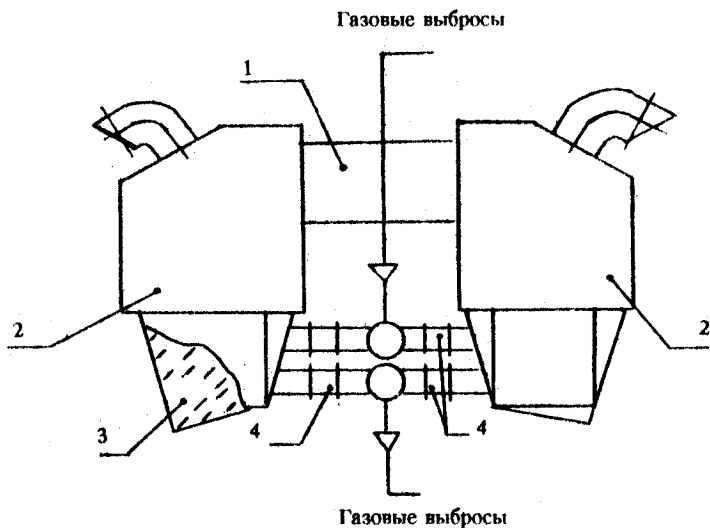


Рис. 4. Дожигатель

## ЛИТЕРАТУРА

1. Багрянцев Г.И., Псахис Б.И., Черников В.Е. Огневое обезвреживание отходов химических производств // Энергосбережение в химических производствах. - Новосибирск, 1986. - С. 69 - 81.

2. Технологические схемы обезвреживания отходов химических производств / Г.И. Багрянцев, Р.В. Котлярова, Л.П. Рябов и др. // Энерготехнологические процессы и аппараты химических производств. - Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1989. - С. 17 - 22.

Б.М. Малкин, Г.П. Пронь, И.Д. Фурсов,  
Л.К. Гусаченко, В.Е. Зарко

## УСТАНОВКИ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТОПЛИВА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

### ВВЕДЕНИЕ

Тепловые станции России дают до 80 % электроэнергии и энергетической программой предусмотрено резкое сокращение использования ими мазута с заменой его природным газом и твердым топливом. Планируемый рост потребления твердого топлива остро ставит проблемы снижения вредных выбросов газов в атмосферу, замены морально и физически устаревшего оборудования, эффективного сжигания низкосортных топлив, так как увеличение добычи угля неизбежно сопровождается снижением его качества. Для сжигания высокозольного и влажного топлива в последнее время находят широкое применение топки с кипящим слоем. Сжигание топлива в кипящем слое позволяет в принципе разрешить такие противоречивые проблемы энергетики, как эффективное сжигание влажного и высокозольного топлива, снижение выбросов золы, оксидов азота и серы, создание высокоманевренных котлоагрегатов, эффективная утилизация минеральной части топлива.

Реализация техники кипящего слоя в энергомашиностроении требует выполнения комплекса расчетно-теоретических, экспериментальных, проектно-конструкторских работ. Помимо новых проектных разработок установки кипящего слоя могут применяться для модернизации и реконструкции угольных топок.

Для опытно-промышленного опробования новой технологии сжигания гранулированного топлива в кипящем слое реконструируется котел ТП-230 Несветай ГРЭС.

В данной работе кратко изложена информация [1] по научному обеспечению проекта реконструкции: описана новая технология, приведены результаты сжигания гранул антрацитового штыба (АШ) в низкотемпературном кипящем слое на экспериментальных установках. В работе представлены результаты исследования процесса гранулирования АШ, способов растопки кипящего слоя, работы газораспределительного устройства, горения и теплофизических свойств гранул.

Новая технология позволяет избавиться от дорогостоящего процесса обогащения низкосортного угля, существенно снизить выбросы в атмосферу твердой фазы и оксидов азота и серы, сжигать шламы городских водоотстойников и получать на выходе вместо золы строительный материал типа керамзита.

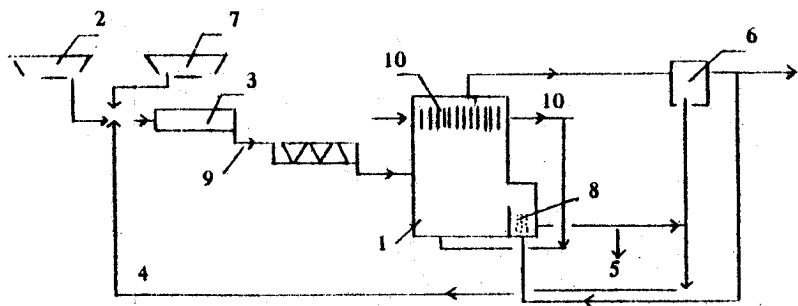
## Глава 1. СЖИГАНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТОПЛИВА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Из направлений совершенствования технологии сжигания углей большие перспективы имеет сжигание в низкотемпературном кипящем слое. Вместе с тем опыт стендовых и опытно-промышленных испытаний позволил выявить существенные недостатки этого метода. Основные из них — повышенный унос золы и недогоревшего топлива и интенсивный абразивный износ поверхностей нагрева. Известно, что среди источников вредных выбросов основные загрязнители атмосферы котельные и ТЭЦ. Эффективность сухих инерционных золоуловителей не превышает 80 - 85 %, что приводит к значительной остаточной запыленности атмосферы. Аппаратами же по улавливанию вредных газов отечественные котельные и ТЭЦ практически не оборудованы. Сжигание полидисперсного высокозольного топлива в низкотемпературном или циркулирующем кипящем слое приводит к резкому возрастанию выброса твердых частиц. Концентрация их в дымовых газах достигает 20 - 50 г/м<sup>3</sup>. Для снижения на 50 - 80 % выбросов диоксида серы в топку с кипящим слоем вводят известняк в количестве 300 - 400 кг/т сжигаемого топлива, что также увеличивает запыленность дымовых газов.

Для устранения указанных недостатков на кафедре котло- и реакторостроения Алтайского технического университета разработана новая технология сжигания твердого топлива в кипящем слое, основная идея которой состоит в гранулировании смеси из топлива с золой перед подачей ее в топку. На рисунке представлена принципиальная технологическая схема сжигания гранулированного топлива. Горение происходит в топке 1 кипящего слоя с широким диапазоном скоростей газа (от 1,5 до 9 м/с) при температуре 800 - 900°C и с коэффициентом избытка воздуха 1,1 - 1,2. Топливо из бункера дробленого угля 2 подается в мельницу 3. Туда же транспортером 4 поступает зола из слоя в виде выгоревших гранул, унос из золоуловителей 6 и известняка из бункера 7. Охлаждение выгоревших гранул до необходимой температуры производится в камере 8 кипящего слоя рециркулирующими газами. Размолотую и перемешанную смесь топлива, уноса, золы, известняка и воды подают в гранулятор 9, где формируются гранулы диаметром 4 - 6 мм. Содержание золы в гранулах - 70 - 80 %.

Топливо в гранулах распределено по объему, в связи с чем реакции окисления идут в основном внутри гранулы. Отсутствие развитой наружной поверхности горения приводит к тому, что поверхность гранул практически не разрушается при горении, вследствие чего унос недогоревшего топлива и золы значительно снижен. Высокая зольность гранул, предусмотренная технологией, позволяет использовать низкосортные топлива, сжигание которых в традиционных топочных устройствах невозможно.

Добавка известняка при изготовлении гранул позволяет связывать серу



Принципиальная технологическая схема сжигания гранулированного топлива в кипящем слое:

1 - топка кипящего слоя с распределенными поверхностями теплообмена; 2 - бункер; 3 - мельница; 4 - транспортер; 5 - вывод гранул; 6 - золоуловитель; 7 - бункер; 8 - охлаждающая камера кипящего слоя; 9 - гранулятор; 10 - подача воздуха.

в процессе горения топлива. Эксперименты показывают, что простое разбавление топлива золой приводит к снижению выбросов оксидов серы в 1,4 раза, добавление же кроме золы кальция (в составе известняка) позволяет снизить выбросы оксидов серы в 3 - 4 раза. При этом кальций используется в 1,5 - 2 раза эффективнее, чем в иных технологиях: выгоревшие гранулы возвращаются на размол, при котором поверхность частиц известняка частично освобождается от  $\text{CaSO}_4$  и может снова связывать оксиды серы.

Доступ кислорода к топливу затруднен, поскольку частицы топлива распределены в объеме гранул. Это создает восстановительную среду внутри гранулы и снижает образование оксидов азота. Экспериментально определено, что при сжигании гранулированного топлива в кипящем слое выбросы оксидов азота составляют менее  $150 - 200 \text{ мг/м}^3$ . Выгоревшие пористые гранулы - практически готовый строительный материал. Это выгодно отличает данный способ от пылеугольного сжигания и от сжигания в обычном или циркулирующем кипящем слое, в которых утилизация мелкодисперсной золы представляет серьезную проблему.

Результаты экспериментов подтверждают целесообразность использования описанного способа в котельно-топочной технике. Кафедрой котло-и реакторостроения Алтайского технического университета совместно с Таганрогским котельным заводом разработан проект реконструкции ряда устаревших котлов, в частности, котла ТП-230 на Неветай ГРЭС Ростов-энерго и двух аналогичных котлов Харьковэнерго. Результаты этих работ могут быть использованы при техническом перевооружении Барнаульской

ТЭЦ-2, на которой установлены котлы аналогичного типа, и в разработке более мощных котельных установок. Гранулированное твердое топливо перспективно для применения в парогазовых энергетических установках с внутрицикловой газификацией и атмосферных газификаторов с подачей газа для сжигания в обычных котельных установках. Подготовка топлив для газификации в виде гранул, содержащих 70 - 80% золы и 30 - 20% топлива, позволяет эффективно использовать газификаторы с кипящим слоем. Гранулы в слое не разрушаются, в результате вынос золы в тракты ПГУ существенно снижается, что позволяет упростить конструктивные решения и повысить надежность работы газогенерирующего оборудования.

### 1.1. Реконструированный котел ТП-230 для сжигания гранулированного топлива в кипящем слое

Полностью основные положения по сжиганию гранулированного АЩ в кипящем слое, а также рекомендации по конструктивному оформлению и составу вспомогательного оборудования приведены в отчетах Алтайского технического университета.

Основная задача заключается в том, чтобы на одном из котлов ТП-230-2 Несветай ГРЭС, проработавшем около 200 тыс. часов, внедрить гранулированный кипящий слой, максимально используя элементы котла и вспомогательное оборудование электростанции. Был предложен вариант модернизации топочной камеры котла, использующий верхнюю часть топки и обвязку барабанов без существенных изменений.

Поскольку нагрузки возросли на 600 тн, отметка передачи их на каркас выбрана в пределах новой газоплотной части, усилены колонны, фермы и балки, разработан новый узел передачи нагрузок от экранов на каркас, обеспечивающий отсутствие деформации экранов от изгибающих моментов. Предложена также замкнутая система по пароводяной смеси двухсветных экранов из труб.

Все это позволило сохранить верхнюю часть циркуляционной системы без изменений и существенно сократить объем реконструкции. При этом габариты котла и здания котельной оставлены без изменений.

Техническая характеристика:

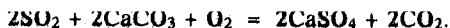
|                                                                |                            |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Паропроизводительность, т/ч                                    | 250                        |
| Давление перегретого пара, Мпа                                 | 9,5                        |
| Температура перегретого пара, °С                               | 510                        |
| Температура питательной воды, °С                               | 215                        |
| Топливо                                                        | Донецкий антрацитовый штыб |
| Расчетный к.п.д., %                                            | 88,95                      |
| Температура уходящих газов, °С                                 | 170                        |
| Расчетная высота кипящего слоя топлива, м                      | 1,8                        |
| Избыток воздуха за топкой                                      | 1,3                        |
| Коэффициент теплопередачи в кипящем слое, Вт/м <sup>2</sup> ·К | 220                        |

|                                                               |      |
|---------------------------------------------------------------|------|
| Количество грануляторов, шт.                                  | 6    |
| Количество мазутных растопочных горелок, шт.                  | 2    |
| Количество мазутных горелок для зажигания слоя, шт.           | 6    |
| Количество сопел на газораспределительной решетке, шт.        | 5000 |
| Расчетное давление воздуха перед решеткой, кгс/м <sup>2</sup> | 2500 |
| Расчетная температура кипящего слоя, °С                       | 900  |
| Вес нового металла под давлением, т                           | 360  |
| Вес усиленных металлоконструкций, т                           | 120  |
| Вес новых лестниц и площадок, т                               | 20   |
| Суммарный вес, т                                              | 650  |

Предлагаемая технология сжигания топлива в кипящем слое заключается в том, что топливо перед подачей в топку смешивается с золой, выводимой из слоя, и уносом. После добавления известняка компоненты перемешивают, гранулируют в цилиндрические гранулы диаметром около 4 мм, которые подают в топку.

За исходное топливо принят донецкий АШ ухудшенного качества с низшей теплотворной способностью  $D = 4120$  ккал/кг и со следующим составом (в %): углерод 49,6; водород 1,0; сера 1,4; азот 0,5; кислород 1,5; зола 36; общая влага 10.

Ввод известняка определяется исходя из реакции, согласно которой на 32 кг серы необходимо 100 кг известняка.



При содержании серы в исходном топливе 1,4% и с учетом 30% запаса это составляет 0,05688 кг на 1 кг сырого топлива.

Гранулы увлажняются на 8 - 20% при зольности на сухую массу  $A_c = 75\%$ . При увлажнении на 8% рабочая влажность топлива (после ввода известняка) составляет 37,43%, общая зольность 39,44% (из них 5,38% приходится на долю кальция). Окончательный состав рабочей массы (в %): углерод 32,432; водород 0,657; сера 0,919; азот 0,325; кислород 0,981; зола 27,256; влага 37,430.

Ее низшая теплота сгорания 2509 ккал/кг. После ввода золы (75% от исходной сухой массы угля) рабочий состав гранул (в %):  $A = 69$ ;  $C = 21,126$ ;  $H = 0,426$ ;  $S = 0,596$ ;  $N = 0,213$ ;  $O = 0,639$ .

Теплотворная способность гранул 1732 ккал/кг.

Установка для исследования кипящего слоя гранул в изотермическом режиме представляет модель топки с газораспределительной решеткой и сепарационным устройством, которое состоит из системы подачи первичного и вторичного воздуха, газораспределительного устройства с различными приспособлениями для вывода крупных частиц, камеры кипящего слоя, камеры надслоевого объема, системы управления и возврата частиц.

Первичный воздух подается вентилятором под газораспределительную решетку, представляющую перфорированный лист с колпачками направленного дутья. Предусмотрена возможность менять направление струи из колпачков. В центре решетки установлено сепарирующее устройство для

вывода крупных частиц из кипящего слоя. Удаление слоя через боковую стенку установки происходит через специальный патрубок.

Модель топki сечением  $1000 \times 2000$  мм и высотой 5000 мм состоит из трех секций. Предусмотрена возможность изменения конфигурации модели топki путем монтажа внутренних перегородок. В надслоевом объеме установлены имитаторы поверхностей нагрева. В секциях имеются стеклянные окна для визуального наблюдения за аэродинамикой двухфазной среды.

Установка оснащена приборами для измерения расходов воздуха и твердого материала, давления и разрежения по воздушному тракту, полей скоростей газового потока.

Малогоабаритный стенд. Установка имеет большой диапазон регулирования режимных параметров, позволяет широко варьировать размер частиц насадки и топлива, высоту слоя, а также сжигать различные типы углей.

Установка состоит из камеры сгорания (диаметр 150 мм, высота 1200 мм) с естественным охлаждением наружных стен, в нижней части которой расположена перфорированная решетка с живым сечением 2,5% и диаметром отверстий 1,2 мм. Высоконапорный вентилятор подает под решетку холодный воздух. Топливо на слой подается шнековым питателем с плавным регулированием оборотов. Для поддержания температуры слоя на уровне 600 - 900°C используется погружаемый на необходимую глубину охлаждаемый змеевик. Пробы уноса отбираются из-под циклона пробоотборником и тканевым фильтром, предусмотрен также специальный пробоотборник для взятия проб слоя.

Пробы уноса рассеивались на стандартных ситах, затем в каждой фракции устанавливали содержание горючих веществ. Расход угля определяли при фиксированной подаче отбором порции с последующим взвешиванием. Температуру измеряли помещенной в слой термпарой, значение фиксировалось на диаграммной ленте. Расход воздуха определяли по перепаду давления на расходомерной шайбе.

Среднемасштабный стенд. Установка состоит из трехсекционной топочной камеры, системы топливоприготовления и пневмотранспорта, системы очистки газа и возврата частиц, системы охлаждения продуктов сгорания и растопочного устройства.

В топочной камере нижняя секция прямоугольного сечения ( $400 \times 500 \times 1000$ ) служит камерой кипящего слоя. Высота слоя в секции может изменяться в широких пределах. В секции размещена отводящая от слоя тепло поверхность нагрева, выполненная из труб. Конструкция секции предусматривает возможность изменения диаметра труб в пределах  $28 \times 42$  мм, конфигурации пучка (шахматный, коридорный), шагов (80 - 160 мм), поверхности нагрева. Демонтаж труб этой поверхности в слоевой объем проводится через специальные сальники. Снизу секция ограничена решеткой колпачкового типа с живым сечением 2,07%, выполненной из стали X18H12T.

Рабочие скорости в слое выбраны в пределах 3 - 6 м/с. Температура кипящего слоя поддерживается на уровне 600 - 1000°C путем отвода тепла поверхностью нагрева.

Средняя секция высотой 1000 мм, соединенная на фланцах с нижней секцией, выполняет функцию камеры догорания и предназначена для изучения процесса выноса из слоя топливных частиц, динамики их выгорания, превращений минеральной составляющей и особенностей теплообмена в надслоевом объеме.

Верхняя секция служит камерой охлаждения отходящих газов. В ней установлен коридорный пучок труб диаметром  $32 \times 4$  мм, ст. 20 с шагом  $80 \times 80$  мм. Один из средних рядов труб по высоте пучка выполнен съемным с целью изучения процессов загрязнения конвективных поверхностей нагрева. Все секции имеют двухслойные ограждающие стенки с зазором 20 мм, через который пропускается охлаждающая вода. Расход воды регулируется таким образом, чтобы температура ее на выходе из "рубашки" не превышала  $70 - 90^\circ\text{C}$ . Топливо на слой подает вибронеситель с расходом  $20 - 200$  кг/ч. Воздух под решетку и на пневмотранспорт подает система из двух последовательно включенных дутьевых вентиляторов, развивающих суммарный напор  $17000$  Па при расходе  $0,83$  м<sup>3</sup>/с. При проведении опытов измерялись: температура (слоя на разных уровнях, над слоем, воздуха и дымовых газов, воды на входе и выходе из поверхностей нагрева); расход топлива, дымовых газов, воды, воздуха на пневмотранспорт угля и под газораспределительную решетку; давление под решеткой и разрежение над слоем; концентрация кислорода по высоте слоя и над слоем. Механический недожог определялся по тепловому балансу, по газовому анализу уходящих газов, с помощью нулевой пылезаборной трубки типа Альнера и по материальному балансу.

Расчет гидродинамических характеристик кипящего слоя проводился по известным методикам, описанным, например, в [2].

Эквивалентный диаметр частиц слоя  $d_s = 0,004$  м.

Плотность частиц слоя  $\rho_4 = 600$  кг/м<sup>3</sup>.

Первый вариант (температура слоя  $900^\circ\text{C}$ )

Плотность газов при  $900^\circ\text{C}$   $\rho_2 = \rho_2^0 / (1 + 900/273)$ , где  $\rho_2^0 = 1,35$  кг/м<sup>3</sup> так, что  $\rho_2 = 0,314$  кг/м<sup>3</sup>.

Кинематическая вязкость газа  $\nu_2 = 152,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с.

Число Архимеда

$Ar = (gd^3/\nu^2) (\rho_2/\rho_1) = (9,8 \cdot 0,04^3 / 1,525^2 \cdot 10^{-12}) 600/0,314 = 51558$ .

Критическое число Рейнольдса (псевдоожижения)

$Re' = Ar / (1400 + 5,22\sqrt{Ar})$ .

Критическая скорость газа в слое

$W_{кр} = Re' \nu_2 / d_s = 38,9 \cdot 152,5 \cdot 10^{-6} / 0,004 = 1,48$  м/с

Второе критическое число  $Re$  (витания)

$Re'' = Ar / (18 + 0,61\sqrt{Ar})$ .

Вторая критическая скорость (начала уноса)

$W_{кр} = Re'' \nu_2 / d = 329,4 \cdot 152,5 \cdot 10^{-6} / 0,004 = 12,56$  м/с

Второй вариант (температура слоя  $30^\circ\text{C}$ )

Плотность воздуха  $\rho_a = 1,162$  кг/м<sup>3</sup>

Кинематическая вязкость  $\nu_2 = 16 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с

Число Архимеда  $Ar = 1264000$

Критическое число Рейнольдса  $Re = 174$



Критическая скорость газа  $W' = 0,695$  м/с

Второе критическое число  $Re'' = 1796$

Скорость начала уноса  $W'' = 7,183$  м/с

## 1.2. Газораспределительное устройство для топки с кипящим слоем гранул

Газораспределительное устройство - одно из основных в топке с кипящим слоем, от конструктивного решения которого зависят работоспособность и надежность топочного устройства.

Основная функция газораспределителей - введение оживающего газа в слой равномерно через каждое отверстие, что препятствует образованию застойных зон в слое.

Общие требования к решеткам кипящих слоев:

- равномерное распределение оживающего агента по сечению слоя;
- равномерное и устойчивое псевдооживление без застойных зон;
- наджный транспорт крупных частиц (5 - 30 мм) в зону удаления;
- обеспечение заданной пропускной способности по твердой фазе с определенными размерами;
- поддержание слоя в насыпном состоянии;
- обеспечение беспровальной и безаварийной работы при случайном уменьшении или прекращении подачи воздуха;
- минимизация расхода энергии на наддув;
- простота конструкции и изготовления, возможность осмотра решетки, надежность в работе;
- механическая прочность;
- эрозивно-коррозионная стойкость;
- термическая стойкость;
- минимальное истирание материала слоя;
- разрушение связи пульсаций тягодутьевой системы и собственных колебаний кипящего слоя (для чего сопротивление решетки должно быть не менее 10 - 15% от сопротивления слоя).

Перечисленные требования противоречивы, поэтому приходится выплнять лишь наиболее существенные из них.

В лабораториях АГТУ проведены экспериментальные и теоретические исследования свойств газораспределительных решеток и разработаны рекомендации для их проектирования.

По расчету максимальная горизонтальная дальность струи при скорости истечения 50 м/с составляет около 150 мм, поэтому с учетом возможности износа части колпачков их следует устанавливать с шагом не менее 150 мм. Для уменьшения числа шагов можно изменять направление струи. Беспровальная работа колпачка реализуется при его наклоне к горизонту под углом не более  $15^\circ$ .

Струи из колпачков должны быть направлены в сторону задней стенки,

где следует организовать удаление крупных частиц. Струи крайних колпачков, расположенных вдоль стен, необходимо направить так, чтобы не было застойных зон около стен и износа экранов.

В зоне подачи гранулированного топлива в слой необходимо увеличить расход воздуха через газораспределительную решетку, что исключит местное переохлаждение кипящего слоя и интенсифицирует перемешивание вновь поступивших гранул.

Разработаны два варианта решетки: беспровальная колпачковая и беспровальная перфорированная, причем предусмотрена установка участков провальных решеток, которые размещаются у боковых стен котла и позволяют при необходимости быстро удалить топливо из топочной камеры или понизить слой частичным удалением. Кроме того, через провальную решетку можно удалять спекшиеся крупные куски. Удаление золы или топлива в систему золошлакоудаления происходит с помощью шнековых питателей, подключенных к бункерам провальной решетки.

Оптимизация конструкции колпачка. При вводе в слой с большой скоростью воздуха через сопло колпачка наблюдается интенсивный износ частиц слоя и эрозия конструктивных элементов газораспределительной решетки и ограждающих стен топки. Понижение скорости при том же расходе воздуха приводит к необходимости увеличения количества колпачков и уменьшению шагов между ними.

Отклонение струи от горизонтали исключает эрозию соседнего колпачка, однако может вызвать появление застойных зон и провалов материала слоя сквозь колпачки. Для определения максимального угла наклона сопла, при котором еще нет провала, проведены опыты на специальной установке с измерением расхода просыпавшегося в колпачок материала. Следует отметить, что вибрация решетки с лежащим на ней неподвижным слоем вызывает провал материала, интенсивность которого зависит от характеристик вибрации.

Кипящий слой на решетке увеличивает или уменьшает ее гидравлическое сопротивление. Уменьшение возможно при неудачной конструкции воздушного короба под решеткой и подводящих воздухопроводов, когда без слоя воздушный поток имеет значительный перекося и соответственно дает увеличенные потери давления на решетке. Достаточно тяжелый слой устраняет перекося и вызванные им потери.

Сопротивление может возрасти при засорении отверстий, неравномерном расположении материала слоя по решетке и при малых скоростях потока, когда через часть колпачков (отверстий) воздух не проходит.

Экспериментально влияние слоя на сопротивление решетки исследовалось на описанной ранее установке с изотермическим слоем. Показано, что при малых расходах воздуха, и особенно перед началом псевдоожигения, сопротивление решетки возрастает. Это объясняется образованием отдельных очагов псевдоожигения, куда устремляется весь поток, создавая этим перекосям дополнительное сопротивление на решетке. Дальнейшее увеличение расхода приводит к равномерному кипению слоя. Для окончательных выводов о работе воздухоподводящей системы нужно моделировать и другие ее элементы: конструкцию воздухопроводов, места их подвода, размеры и форму воздушного короба под решеткой.

Если расстояние между колпачками или колпачками и ограждающей стенкой велико, а длина "факела" (чисто воздушной части струи) мала, то образуется застойная зона частиц. В застойных зонах горячего слоя происходит плавление золы, что способствует образованию крупных агломератов и может привести к полному зашлаковыванию слоя.

Застойные зоны изучались на установке с изотермическим слоем и со стеклянными стенками. Получена зависимость уменьшения размера застойной зоны от увеличения расхода воздуха при различных расходах и различных высотах слоя. Подробно результаты изложены в [1].

Опыты проводились на установке с изотермическим слоем и со стеклянными стенками. Установка была снабжена системой раздельной подачи воздуха на каждый колпачок и соответствующим регулирующим и контрольно-измерительным оборудованием. Для наблюдения струй колпачки были распилены и приставлены плоскостью распила к стеклянной стенке. Получен обширный фото- и киноматериал; из которого, в частности, следует, что для частиц 2,5 - 5 мм с увеличением скорости истечения струи из колпачка от 92 до 193 м/с ее "дальнобойность" возрастает от 90 до 190 мм.

В [1] предлагается методика математического моделирования неизо-термических газовых струй, истекающих в псевдоожиженный слой под произвольным неотрицательным углом к горизонту. Сечение струи на срезе сопла предполагается круглым. Методика ориентирована на предсказание геометрических очертаний струи. Для описания изотермических струй в псевдоожиженном слое пригодна модель Бувевича-Минаева [2]. Для не-изотермического случая в [1] предложено обобщение этой модели с использованием физически обоснованных допущений. Для подтверждения практической применимости методики нужны контрольные эксперименты.

## Глава 2. ГРАНУЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Гранулирование как частный случай обработки материалов давлением (прессования) широко применяется в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, пищевой, металлургической, топливной и др.

Исходный материал предварительно измельчают, увлажняют, нагревают, перемешивают, вводят связующие компоненты или смазки. В результате чего он приобретает необходимую пластичность.

При прессовании образование прочных связей между частицами смеси проходит в две стадии. На первой под действием внешних сил происходит переупаковка, частичное разрушение и сближение частиц на расстоянии, достаточные для межмолекулярного взаимодействия, и подготовка их поверхности к этому взаимодействию. При этом прессование можно рассматривать как отверждение, достигаемое проталкиванием частиц в пустоты до тех пор, пока они не окажутся меньше объема частиц. В частицах происходят в основном структурные деформации. С ростом нагрузки их доля уменьшается и начинает преобладать сдвиг частиц, сопровождающийся дальнейшим их разрушением, изменением формы и внутренней пористости. В результате деформации твердых частиц и

диффузионного перемещения атомов внутри них в поверхностном слое увеличивается число контактов и создаются благоприятные условия для межмолекулярного сцепления.

На второй стадии прессования процесс разрушения частиц практически заканчивается. При дальнейшем повышении нагрузки происходит упругое и упругопластическое сжатие агломерата. Кроме того, резко возрастает число контактов между хаотически расположенными осколками частиц, что вызывает объемное упрочнение материала.

При отсутствии пластических деформаций у прессуемых компонентов получение плотных гранул весьма проблематично. Для повышения прочности увеличивают давление прессования или вводят связующие вещества.

В качестве связующих используют смолы, коллоидальные глины (бентонит, каолин и др.), лигносульфонаты и т.д. Выбор связующих определяется свойствами прессуемых частиц, возможностью введения необходимого количества связующего, типом оборудования, давлением прессования и назначением продукта.

Технологический процесс получения гранулированных продуктов прессованием включает: изготовление порошков, их дозирование, пластификацию смеси компонентов и добавок, прессование и обработку в зависимости от назначения (охлаждение, дробление, просеивание и т.д.).

Наиболее сложные и ответственные из этих этапов пластификация смеси и формование из нее гранул. Для этих операций промышленно изготавливаются несколько типов установок для грануляции.

Для определения влияния технологических параметров гранулообразования и компонентного состава на механическую прочность влажных, сухих и выгоревших гранул разработана экспериментальная установка и проведены поисковые исследования.

Подготовленную гранулу помещали на тензометрическую балку и включали механизм равномерного перемещения штока, который давит на гранулу. Нагрузка на гранулу фиксировалась на диаграммной ленте вторичного прибора. Конструкция установки позволяла изменять нагрузки от 9 до 54 кгс. Фиксировалось также усилие разрушения гранул.

Методика получения гранул. Для приготовления гранул использовали лабораторный пресс и специальную пресс-форму. Рабочее давление в прессе изменяли в диапазоне 0,2 - 4,0 МПа. Гранула имела вид таблетки площадью сечения 1 см<sup>2</sup> и высотой 3 - 6 мм в зависимости от усилия прессования.

Исходным материалом служили донецкий АШ, зола АШ, полученная в лабораторной муфельной печи при 850 - 900°C, и связующие. В качестве связующих использовали белую фаянсовую глину Новосибирского месторождения, воду, сажу, 5%-й раствор лигносульфонатов.

При использовании в качестве связующего воды минимальное ее количество определялось возможностью формования гранулы, а максимальное ограничивалось капельным выделением при формовании. Количество воды варьировали от 2 до 20%. При использовании глины исходили из того, что ее должно содержаться в грануле как можно меньше, так как она забивает поры и замедляет процесс горения. Сажа и лигносульфонаты

представляли интерес только на этапе поиска связующих. Опыты по изучению влияния давления прессования на механическую прочность гранул проводили в диапазоне нагрузок 5 - 100 МПа. При дальнейшем увеличении давления гранулы разрушались при извлечении из пресс-формы.

Проведенные исследования показали, что прочность зависит от соотношения компонентов, исходной влажности гранул и от давления прессования. Усилие разрушения образцов при изменении влажности исходной смеси от 5 до 15% увеличивается в 2 - 3 раза, при увеличении давления формования с 5 до 100 МПа - в 4 - 7 раз. При увеличении количества золы в исходной смеси в 2 - 3 раза прочность повышается в 3 - 4 раза. Применение в качестве связующего лигносульфонатов (5%-й раствор) дает 2-кратное увеличение усилия разрушения во влажном и сухом состояниях и практически не влияет на прочность выгоревших гранул.

При давлениях формования выше 100 МПа в грануле возникают упругие деформации, разрушающие ее после снятия нагрузки. Способность гранулы выдержать резкий перепад температуры от 20 до 900°C зависит от исходной влажности, давления и способа формования (прессование, экструдирование) и геометрических размеров. Образцы с исходной влажностью 20% и давлением прессования более 30 МПа при помещении их в высокотемпературную зону разрушаются.

Полностью обширные данные экспериментов помещены в [1].

## 2.1. Время выгорания гранул

Для определения геометрии топочной камеры, режимов сжигания гранулированного топлива и предварительной оценки величины механического недожога нужны данные по времени выгорания единичной гранулы. В зависимости от условий сжигания оно определялось на лабораторной экспериментальной установке.

Установка состоит из горизонтальной трубчатой печи, в которой установлена кварцевая трубка (реактор) диаметром 22 мм. Через широкий конец трубки в печь помещается фарфоровая лодочка с гранулой. Узкий конец трубки помещен в сосуд с поглотительным раствором. В этот же сосуд опущены измерительный и сравнительный электроды иономера. Потенциометром ведется запись изменения pH поглотительного раствора. Рабочая температура реактора устанавливается автотрансформатором и контролируется потенциометром с термопарой. Воздух подается из баллона через редуктор и поглотительные склянки с силикагелем и аскаритом. Расход воздуха регулируется реометром.

Для опытов использовали гранулы (таблетки) диаметром 10 мм и высотой 3 - 6 мм, полученные по изложенной ранее методике. Сырые гранулы помещали в сушильный шкаф и выдерживали при 100°C до постоянной массы. Гранулу в лодочке помещали в печь и продували воздухом с заданным расходом. Температура реактора поддерживалась на уровне 900°C. При выгорании содержащегося в грануле угля выделяется

CO<sub>2</sub> и изменяет pH поглотительного раствора. О конце горения судят по прекращению изменения pH.

Ниже приведены данные трех серий опытов.

1. Состав гранулы: по 0,5 г АШ и золы АШ, влажность форм. смеси 20%, температура реактора 900°C, расход воздуха 250 см<sup>3</sup>/мин.

Давление прессования, МПа 5,3 10,5 15,8 21,1 26,4 52,8 105,6

Время горения, мин 26 26 28 28 30 32 34

2. Условия те же, давление прессования одинаково, меняется расход воздуха (стехиометрия достигается при 250 см<sup>3</sup>/мин).

Расход воздуха, см<sup>3</sup>/мин 125 250 500

Время горения, мин 42 30 22

3. Температура реактора, °C 800 850 900 950 1000

Время горения, мин 40 35 30 28 25

Выявлено, что введение добавок к топливу (золы, связующих, при-  
садок) уменьшает время выгорания гранулы.

В [1, 3] для упрощенной модели кипящего слоя дан способ расчета степени недожога, использующий эмпирическую зависимость доли горючего в грануле от времени ее пребывания в кипящем слое.

## 2.2. Анализ процессов растопки кипящего слоя

Растопка котлоагрегата с кипящим слоем включает в себя прогрев инертной насадки, подачу и воспламенение основного топлива, вывод слоя на рабочий режим. При этом используются следующие методы:

- разогрев слоя горячими газами, которые являются оживающим агентом и получают в специальной камере сгорания;
- сжигание растопочного топлива над слоем при продувании газа через слой сверху вниз;
- подача и сжигание растопочного топлива в объеме слоя или под специально сконструированным "козырьком";
- прогрев слоя за счет горения рабочего топлива на его поверхности и последующим углублением зоны горения;
- подача холодной инертной насадки на горящий кипящий слой топлива;
- подача и накопление насадки, прогретой в отдельной печи;
- прогрев слоя паром, проходящим в поверхностях теплообмена, расположенных в кипящем слое;
- электрообогрев.

Эти методы наряду с достоинствами имеют и существенные недостатки. Для получения горячих газов с высокой температурой нужна специальная камера сгорания, сопоставимая по мощности с растапливаемым слоем в рабочем режиме. При оживлении слоя этими газами нужна теплоустойчивая или охлаждаемая решетка. Прогрев слоя в псевдооживленном состоянии

горячими газами приводит к большому отводу тепла к поверхностям нагрева и с уходящими газами. Запуск слоя продувкой греющими газами сверху вниз создает опасность шлакования лежащего слоя, повышает сопротивление решетки и слоя. При сжигании растопочного топлива (мазута) в объеме слоя или под "козырьком" возникают трудности при его воспламенении в массе холодной насадки и, кроме того, "козырек" создает существенные искажения гидродинамики слоя. Для прогрева слоя паром нужен посторонний источник пара с высокими энергетическими параметрами, возникают трудности при переключении пароводяной схемы котла на производство собственного пара.

На стендовых установках АГТУ проверена работоспособность двух способов растопки: прогрев слоя при горении рабочего топлива на его поверхности с последующим углублением горячей зоны в неподвижный слой инертной насадки, что приводит к ее закипанию (распространение волны горения-псевдооживления); подача инертной насадки на горящий слой кипящего угля с постепенным наращиванием высоты слоя.

### 2.3. Образование оксидов серы и азота при сжигании гранулированного топлива

**Оксиды серы.** На лабораторной установке проведены опыты по определению степени связывания диоксида серы в единичной топливной грануле. В основу методики положен ускоренный метод определения общей серы по ГОСТ 2059-75, заключающийся в сжигании навески топлива в кварцевом реакторе с фиксированной температурой и расходом воздуха, улавливании и окислении сернистых соединений раствором перекиси водорода и титрованием образующейся серной кислоты раствором щелочи. Приводим данные по зависимости степени связывания  $SO_2$  от содержания золы в грануле весом 1 г при температуре 900°C и расходе воздуха 250 см<sup>3</sup>/мин.

Содержание золы, г 0,0 0,2 0,4 0,6 0,8  
 Степень связывания 0,0 0,11 0,19 0,28 0,32

Из этих данных следует, что, хотя большое количество золы способствует уменьшению выбросов  $SO_2$ , одной золы для эффективного связывания серы недостаточно. Ниже представлены результаты опытов по влиянию других серосвязывающих добавок - карбоната кальция и технической извести - в диапазоне от 0 до 4-кратного превышения стехиометрического соотношения Ca/S.

Исходный состав гранулы: 0,5 г АШ;  $t = 900^\circ\text{C}$ ; присадка  $CaCO_3$   
 (Ca/S)/(Ca/S)стех. 0,1 0,5 1,0 2,0 3,0 4,0  
 Степень связывания 0 0,17 0,51 0,67 0,75 0,78  
 При тех же условиях, но состав 0,5 г АШ + 0,5 г золы  
 Степень связывания 0,35 0,44 0,52 0,69 0,76 0,82

Данные аналогичных опытов, в которых вместо  $\text{CaCO}_3$  использовалась присадка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Исходный состав: 0,5 г АШ

(Ca/S)/(Ca/S)стех. 0,1 0,5 1,0 2,0 3,0 4,0

Степень связывания 0 0,10 0,33 0,57 0,76 0,88

Исходный состав: АШ с золой

Степень связывания 0,35 0,37 0,47 0,68 0,80 0,90

Проведена предварительная оценка возможности использования в качестве присадки шлама системы водоочистки ПО "Ростовэнерго" для связывания серы. Содержание активного вещества (в пересчете на Са) в шламе составило 35,9%. Введение этой присадки в угольные и угольно-золые гранулы в соотношении  $\text{Ca/S} = 3$  позволило повысить степень связывания серы до 0,61 и 0,74 соответственно.

Исследовано также влияние температуры реактора. В частности, для золоугольных гранул с 3-кратным избытком извести при возрастании температуры от 800 до 1000°C степень связывания серы уменьшилась с 0,97 до 0,60. Приводим данные по сжиганию гранул из АШ с золой (1:1 и с присадкой извести при 800°C

(Ca/S)/(Ca/S)стех. 0,1 0,5 1,0 2,0 3,0 4,0

Степень связывания 0,52 0,61 0,71 0,91 0,97 0,99

При 1000°C

(Ca/S)/(Ca/S)стех. 0,1 0,5 1,0 2,0 3,0 4,0

Степень связывания 0,31 0,42 0,44 0,50 0,60 0,63

Все приведенные выше данные получены при сжигании единичных гранул. Ожидается, что в слое, где время контакта продуктов сгорания с серопоглощающими добавками больше, степень связывания будет выше.

Оксиды азота. Для опытов использовали установку того же типа, что и при работе с оксидами серы. Отличие состояло в использовании окислительного раствора  $\text{KMnO}_4$ , окисляющего  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ , и поглощительного раствора - реактива Грисса-Илосвая, меняющего окраску при поглощении  $\text{NO}_2$ . Опыты проводились в той же области изменения параметров, что и с  $\text{SO}_2$ . Замечено, что ввод зольной добавки снижает выход оксидов азота на 20 - 30%, а добавление присадок (известняка и извести) снижает его дополнительно на 10 - 25%.

Таким образом можно сделать вывод, что в исследованном диапазоне концентраций присадок и температур добавки карбоната кальция и технической извести позволяют наряду со снижением выхода диоксида серы снизить и выход оксидов азота на 60 - 97 или 30 - 55%, соответственно.

Для отработки эксплуатационных режимов и отладки контрольно-измерительных приборов проведен комплекс пусконаладочных экспериментов по исследованию выгорания гранулированного топлива на установке с решеткой диаметром 150 мм и высотой кипящего слоя до 500 мм. Использовались высушенные (влажность 1,75%) цилиндрические гранулы диаметром 4 мм и длиной 6 - 10 мм. Опыты подтвердили работоспособность методики.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Научное обеспечение проекта реконструкции котла Несветай ГРЭС: Отчет НПП "КОНТУР". - Барнаул, 1992.
2. Псевдооживление / Ред. В.Г. Айнштейн, А.П. Баскаков. - М.:Химия, 1991.
3. Гусаченко Л.К., Пронь Г.П. // Исследование и конструирование паровых котлов. - Томск, 1993.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Багрянцев Геннадий Иванович - к.х.н., гл. инженер Техэнергохим-прома
- Басин Анатолий Сергеевич - д.т.н., зав. лаб. Ин-та теплофизики СО РАН, тел. 32-15-34
- Гусаченко Лев Константинович - д.ф.-м.н., проф., в.н.с. ИХКиГ СО РАН, тел. 35-49-32
- Жуков Михаил Федорович - акад., зав. отделом Ин-та теплофизики СО РАН, тел. 35-68-04
- Зарко Владимир Егорович - д.ф.-м.н., проф., зав. лаб. ГКС ИХКиГ СО РАН, тел. 35-70-30
- Засыпкин Иван Михайлович - к.т.н., с.н.с. Ин-та теплофизики СО РАН
- Кобрин Виктор Самойлович - к.х.н., зав. лаб. НИОХ СО РАН, 35-63-93
- Кобрина Виолетта Николаевна - к.х.н., НИОХ СО РАН, тел. 35-16-62
- Кузубова Людмила Ивановна - к.х.н., в.н.с. ГПНТБ СО РАН
- Лукашов Владимир Петрович - к.т.н., с.н.с. Ин-та теплофизики СО РАН, тел. 35-46-42
- Малкин Борис Миронович - проф., д.т.н., зав. каф. котло- и реакторостроения АГТУ, г. Барнаул
- Максимов Иоган Егорович - к.х.н., директор науч.-произв. фирмы "Экотал", тел. 32-73-39
- Пронь Геннадий Петрович - к.т.н., доц. каф. котло- и реакторостроения АГТУ, г. Барнаул
- Тимошевский Александр Николаевич - д.т.н., зав. лаб. Ин-та теплофизики СО РАН
- Фурсов Иван Дмитриевич - к.т.н., доц. каф. котло- и реакторостроения АГТУ, г. Барнаул
- Хмельницкий Альберт Георгиевич - к.х.н., с.н.с. НИОХ
- Черников Василий Егорович - зав. отд. Техэнергохимпрома
- Янковский Аркадий Ильич - Ин-т теплофизики

# СОДЕРЖАНИЕ

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....                                | 3  |
| <b>Максимов И.Е.</b>                                 |    |
| <b>СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ</b>         |    |
| <b>ЭКОЗАЩИТНЫХ СИСТЕМ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ</b>          |    |
| <b>ОПАСНЫХ ОТХОДОВ</b> .....                         | 6  |
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....                                | 6  |
| Глава 1. ОБЩАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА          |    |
| ПРОБЛЕМ ОТХОДОВ .....                                | 7  |
| Глава 2. ПУТИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ             |    |
| ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОТХОДАМИ .....                       | 9  |
| Глава 3. РАЗРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКОЗАЩИТНЫХ      |    |
| СИСТЕМ .....                                         | 17 |
| 3.1. Стабилизация отходов .....                      | 17 |
| 3.2. Укрытие и консервация отходов .....             | 19 |
| 3.3. Удаление и захоронение отходов .....            | 21 |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....                              | 30 |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....                              | 32 |
| <b>Хмельницкий А.Г.</b>                              |    |
| <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ</b> |    |
| <b>В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ</b>           |    |
| <b>ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА</b> .....                   | 37 |
| Глава 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ .....         | 37 |
| Глава 2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ       |    |
| МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ .....                          | 39 |
| Глава 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВМР В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ      |    |
| ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....                                 | 40 |
| 3.1. Химическая промышленность .....                 | 40 |
| 3.2. ВМР в нефтеперерабатывающей и нефтехимической   |    |
| промышленности .....                                 | 41 |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....                              | 42 |
| <b>Кобрин В.С., Кузубова Л.И.</b>                    |    |
| <b>МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ И УНИЧТОЖЕНИЯ</b>              |    |
| <b>ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ</b> .....               | 44 |
| Глава 1. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ                  |    |
| ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ .....                      | 47 |
| Глава 2. ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ .....     | 60 |
| Глава 3. БИОДЕГРАДАЦИЯ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ .....         | 68 |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....                              | 69 |
| <b>Кобрина В.Н.</b>                                  |    |
| <b>УТИЛИЗАЦИЯ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ,</b>  |    |
| <b>ГЕНЕРИРУЕМЫХ УЧЕБНЫМИ ЗАВЕДЕНИЯМИ</b>             |    |
| <b>И БОЛЬНИЦАМИ</b> .....                            | 76 |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....                              | 83 |

Басин А.С., Жуков М.Ф., Тимошевский А.Н., Лукашов В.П.,  
Засыпкин И.М.

|                                                                                                            |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ПЛАЗМЕННОЕ УНИЧТОЖЕНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ОТХОДОВ</b>                                                          | <b>86</b>  |
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b>                                                                                            | <b>86</b>  |
| Глава 1. СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК                                                                              | 86         |
| 1.1. Отечественные данные                                                                                  | 86         |
| 1.2. Зарубежные данные                                                                                     | 88         |
| Глава 2. ТЕХНИКА СЖИГАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ОТХОДОВ                                                              | 89         |
| Глава 3. НОВАЯ РАЗРАБОТКА                                                                                  | 96         |
| 3.1. Особенности конструкции                                                                               | 97         |
| 3.2. Системы удаления остатков и утилизации                                                                | 100        |
| 3.3. Газоочистка                                                                                           | 100        |
| 3.4. Некоторые принципы эксплуатации                                                                       | 101        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>                                                                                          | <b>102</b> |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b>                                                                                          | <b>104</b> |
| Лукашов В.П., Янковский А.И.                                                                               |            |
| <b>ПЕРЕРАБОТКА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ</b> | <b>106</b> |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b>                                                                                          | <b>126</b> |
| Барянцев Г.И., Черников В.Е.                                                                               |            |
| <b>ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ ОТХОДОВ</b>                             | <b>128</b> |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b>                                                                                          | <b>137</b> |
| Малкин Б.М., Пронь Г.П., Фурсов И.Д., Гусаченко Л.К., Зарко В.Е.                                           |            |
| <b>УСТАНОВКИ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТОПЛИВА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ</b>                                      | <b>138</b> |
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b>                                                                                            | <b>138</b> |
| Глава 1. СЖИГАНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТОПЛИВА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ                                                  | 139        |
| 1.1. Реконструированный котел ТП-230 для сжигания гранулированного топлива в кипящем слое                  | 141        |
| 1.2. Газораспределительное устройство для топки с кипящим слоем гранул                                     | 145        |
| Глава 2. ГРАНУЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА                                                                   | 147        |
| 2.1. Время выгорания гранул                                                                                | 149        |
| 2.2. Анализ процессов растопки кипящего слоя                                                               | 150        |
| 2.3. Образование оксидов серы и азота при сжигании гранулированного топлива                                | 151        |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b>                                                                                          | <b>153</b> |
| <b>СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ</b>                                                                                 | <b>153</b> |