

Применение паро-плазменного процесса для пиролиза органических, в том числе медицинских и других опасных отходов

С.В.Петров, Г.С.Маринский, А.В.Чернец, В.Н.Коржик, В.М.Мазунин

Плазменные технологии и оборудование, широко применяемые в металлургии, сварке и нанесении конструкционных и функциональных покрытий, в настоящее время находят все новые и новые области своего использования. Так, они представляются чрезвычайно перспективными для решения двух исключительно важных задач, стоящих перед современным обществом, а именно:

- Защита окружающей среды и переработка опасных, в том числе, что очень актуально, органических отходов;
- Создание новых альтернативных методов получения различного типа энергоносителей.

Действительно, среди отходов, постоянно образующихся в несметных количествах, значительную долю составляют органические вещества (пластиковая посуда и изделия, медицинские отходы, автомобильные шины и пр.). Объемы этих отходов огромны и многие из них, особенно пластики, практически не разлагаются в обычных условиях. Зачастую они являются опасными для человека и окружающей среды. Так, в соответствии с Базельской Конвенцией 1989г. о контроле над трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением, одной из наиболее опасных категорий, стоящих на первом месте в перечне 45 видов опасных отходов являются отходы учреждений здравоохранения [1, 2], поскольку они содержат токсичные и инфекционные вещества. По приведенным в литературе данным [3, 4, 5], в США образуется порядка 3 млн. тонн медицинских отходов в год, в России и Китае – до 1 млн. тонн, во Франции – до 600 тыс. тонн. Ориентировочное (расчетное) количество медицинских отходов, образующихся в Украине, составляет порядка 350 тыс. тонн в год. Не меньшую опасность представляют также и такие отходы, как запрещенные или непригодные для использования пестициды (в Украине по официальным данным их накопилось около 20 тыс. тонн) и целый ряд других высокотоксичных видов отходов. Проблема их уничтожения, а еще лучше утилизации, на сегодняшний день не решена и приобретает все большую остроту.

Многие специалисты считают, что решение проблемы утилизации медицинских отходов невозможно без того, чтобы их переработке предшествовала сепарация по группам с использованием каждого компонента в качестве сырья. Однако, в связи с крайней сложностью и высокой стоимостью организации такой сепарации, видимо, более целесообразно перерабатывать указанные отходы в условиях воздействия высокой температуры, которая обеспечивает разрушение всех входящих в состав отходов компонентов. В то же время, такое воздействие в открытой атмосфере не может не вызвать образование вредных веществ, в частности одного из опаснейших классов веществ, которые часто стали упоминаться экологами и другими специалистами, - галоидированных диоксинов и диоксиноподобных веществ (ДО). Указанные вещества - это супертоксиканты, особо вредные и опасные продукты синтетической химии, побочные продукты ряда химических производств и попутные микровыбросы промышленности и хозяйственной деятельности человека, практически не упоминавшиеся до 90-х годов прошлого века в учебной и научной литературе. В отличие от простейших диоксинов, галоидсодержащие диоксины представляют собой хлорированные или бромированные бензольные кольца, соединенные кислородными мостиками. Это, так называемые полихлордибензодиоксины и полихлордибензофураны, и, соответственно, полибромдибензодиоксины и полибромдибензофураны. Особую опасность они представляют в связи с тем, что, несмотря на свою нерастворимость в чистой воде и в чистом воздухе, они великолепно растворяются в воде, содержащей гуминовые кислоты или фульвокислоты из почвенного гумуса. Это связано с высокой

способностью ДО к комплексообразованию с составными частями гумуса. С аэрозолями воздуха ДО образуют комплексные соединения и, благодаря их высокой способности к прилипанию, хорошо переносятся не только по земле, но и по воздуху. В почве ДО разлагаются в течение 20-30 лет и более, в воде разложение ДО длится от 2-х лет и более [6].

Следует отдельно остановиться на чрезвычайной опасности ДО для человека. Находясь в сфере обитания, ДО, ввиду их высокого сродства с белком, накапливаются в человеческом организме. Главным источником поступления ДО в сферу обитания является производство хлор- и бромсодержащих препаратов. Действие находящихся в природной среде даже на уровне следов ДО опасно еще и тем, что они практически не обнаруживаются обычными методами анализа. В то же время, накапливаясь в живом организме, ДО служат причиной возникновения многих онкологических заболеваний, гиперхолестеринемии и т.п.

При этом для проведения анализа природных объектов на ДО, требуются специальные и зачастую труднодоступные методы (концентрирование и отделение от фоновых веществ, определение с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии с высокой разрешающей способностью).

В последние годы типичным источником заражения галоидированными ДО природной среды кроме названных производств является низкотемпературное сжигание различного рода отходов. Испытания показывают, что ДО устойчивы к воздействию высокой температуры. Более того, при температуре 800°C происходит образование бромсодержащих ДО, а не их разрушение и только при температуре 1200-1400°C в течение 4-7 часов, что технически достаточно сложно и дорого, происходит необратимое разрушение галоидированных ДО.

Поэтому при уничтожении органических отходов следует стремиться к применению технологий, которые не допускают образование указанных веществ в процессе переработки. В связи с этим, наиболее известные и широко использовавшиеся на протяжении многих лет технологии сжигания и захоронения все больше вступают в конфликт с современными требованиями экологической безопасности и отвергаются в большинстве стран мира при строительстве новых мусороперерабатывающих предприятий. Вместе с тем, указанные выше органические отходы могут быть дополнительным источником получения синтетического топлива в виде синтез-газа или дизельного топлива в количестве до 700 кг из тонны отходов.

Как показывает проведенный авторами анализ [7, 8], одним из наиболее перспективных направлений, выходящих на ведущие позиции в мире при переработке и уничтожении (утилизации) опасных отходов, представляется применение технологических процессов основанных на использовании энергии плазменной дуги. Несмотря на тот факт, что технологии плазменной переработки различных видов опасных отходов стали реализовываться сравнительно недавно, многие фирмы, в том числе из передовых промышленных стран, проявляют свою активность именно в этом направлении. Так, в соответствии с литературными данными [7, 8], работы по плазменной утилизации отходов активно ведутся в США, России, Индии и ряде других стран.

Плазменная технология, как альтернатива любым способам сжигания, заключается в переводе (разложении) сложных молекул всех веществ в очень простые в условиях экстремально высоких температур и при отсутствии свободного кислорода.

Она, эта технология, обладает целым рядом очевидных преимуществ:

- Температура плазменной струи способна полностью разрушить любые органические и биологические материалы, гарантировано уничтожить самые токсичные яды, переплавить и испарить самые тугоплавкие неорганические соединения, значительно сократить объем отходов в целом. Даже стойкие при высокой температуре компоненты не могут выстоять в процессе плазменной обработки.

- Процесс плазменной газификации (пиролиз) обеспечивает экологически чистую переработку сырья (отходов) без образования смол, диоксинов, аэрозолей и пр., а также полное извлечение всего углерода из материала отходов, в то время как при всех процессах сжигания остается в твердом остатке до 30% углерода. Процесс плазменной газификации обеспечивает высочайшую степень очистки обрабатываемых материалов до 99,99% и выше.

- Продуктом плазменной газификации является высококалорийный горючий газ (смесь $H_2 + CO$) и нейтральный твердый остаток в виде остеклованного шлака.

- Газ и шлак от плазменной газификации отходов на основе углерода имеют коммерческую ценность. Указанный газ может использоваться как и когда требуется: использован немедленно, запасен {сохранен} для будущего использования, или транспортирован к отдаленному потребителю. Газ может служить эффективным топливным источником для получения электроэнергии, либо сырьем для получения синтетического моторного топлива и др.

- Зола, удаляемая из реактора в жидком состоянии, безопасна при захоронении. Шлаковый расплав при выпуске можно гранулировать и направлять в строительство, а металлический расплав использовать для выпуска сплавов, лигатуры, рафинирующего передела и пр. Хотя, количество этого металлического остатка, как правило, весьма невелико. С плазменными технологиями закапывание отходов – это процедура прошлого.

- Плазменная газификация обеспечивает огромную степень сокращения веса твердого вещества. Отношение веса материала отходов к золе твердого остатка достигает 400 : 1, т.е. степень переработки составляет более 99,7 %. Другие технологии обеспечивают обычно не более чем 5 : 1, т.е. 60 %.

- Установки плазменной газификации являются модульными и требуют весьма малого пространства. Обеспечиваются удобство обслуживания, ремонтпригодность, приспособляемость к определенным требованиям, быстрое наращивание производительности, если потребуется. Они могут быть размещены внутри существующих инфраструктур и под землей, что способствует общественному восприятию;

- Плазменная горелка является независимым источником нагрева, которая позволяет гибко управлять процессом газификации, т.е. мгновенно откликаться на изменение состава обрабатываемых материалов;

- Стоимость строительства и поддержания плазменного процесса газификации намного дешевле стоимости любой обычной современной системы сжигания.

- Результаты испытаний, выполненные множеством фирм, свидетельствуют о том, что при использовании технологии плазменной газификации концентрация токсичных выбросов, как в атмосферу, так и с твердым остатком ниже существующих сегодня стандартов.

Вместе с тем, несмотря на отмеченные выше существенные преимущества плазменных процессов, им присущи определенные недостатки, препятствующие успешному продвижению данных технологий и оборудования на рынок.

На практике в качестве плазменного источника нагрева используют электродуговые генераторы, работающие как на инертных, так и кислород-содержащих газах. В любом случае в рабочем пространстве всегда присутствуют зоны с экстремально высокими температурами (от тысяч до десятков тысяч градусов) и высокими градиентами параметров. Эти обстоятельства приводят к трудноразрешимым проблемам, связанным с выбором конструкции и материалом стенок реактора (необходимы жаростойкие и химически инертные по отношению к отходам материалы), а также с технологической точностью и воспроизводимостью. Скорости реакций экспоненциально зависят от температуры – поэтому нахождение обрабатываемых материалов в разных температурных зонах обуславливает большой разброс в скоростях переработки материалов и, соответственно, результатах процесса.

Другая принципиальная проблема при промышленной реализации крупнотоннажных с продолжительным циклом непрерывной работы плазменных установок заключается в необходимости использования достаточно мощных (свыше 100 кВт) плазмотронов косвенного действия, которые имеют весьма ограниченный реальный ресурс непрерывной работы, связанный с неизбежной эрозией наиболее широко используемых медных электродов. Так, сегодня в промышленности широко применяют электродуговые плазмотроны с относительно коротким циклом непрерывной работы (несколько часов) и единичные случаи с длительным циклом (более 100 час).

При этом, в настоящее время не видны реальные пути существенного повышения указанного ресурса работы наиболее популярных медных электродов. Другие конструкции, способные реально обеспечить значительно больший ресурс, как-то самовосстанавливающийся из газовой фазы катод, вольфрамовый, расходующий графитовый, как достаточно сложные и экзотические, применительно к данным технологическим процессам нами в данном случае не рассматриваются.

Скорость эрозии медных электродов (катода и анода), которая в конечном итоге и определяет срок службы плазмотрона, связана со многими факторами и особенно величиной тока дуги. Причем, эрозионные характеристики анода и катода, в зависимости от динамики приэлектродных процессов, могут как полностью совпадать, так и демонстрировать значительное расхождение. Одним из основных вопросов является обеспечение неизменности уровня удельной эрозии электродов при длительной работе в диапазоне докритических токов.

Для решения указанных проблем предлагается новый, исключаяющий горение технологический процесс (**Рис.1**), основанный на использовании для пиролиза (высокотемпературной газификации) указанных отходов водяного пара с высокими термодинамическими параметрами (температурой порядка 1100°C).

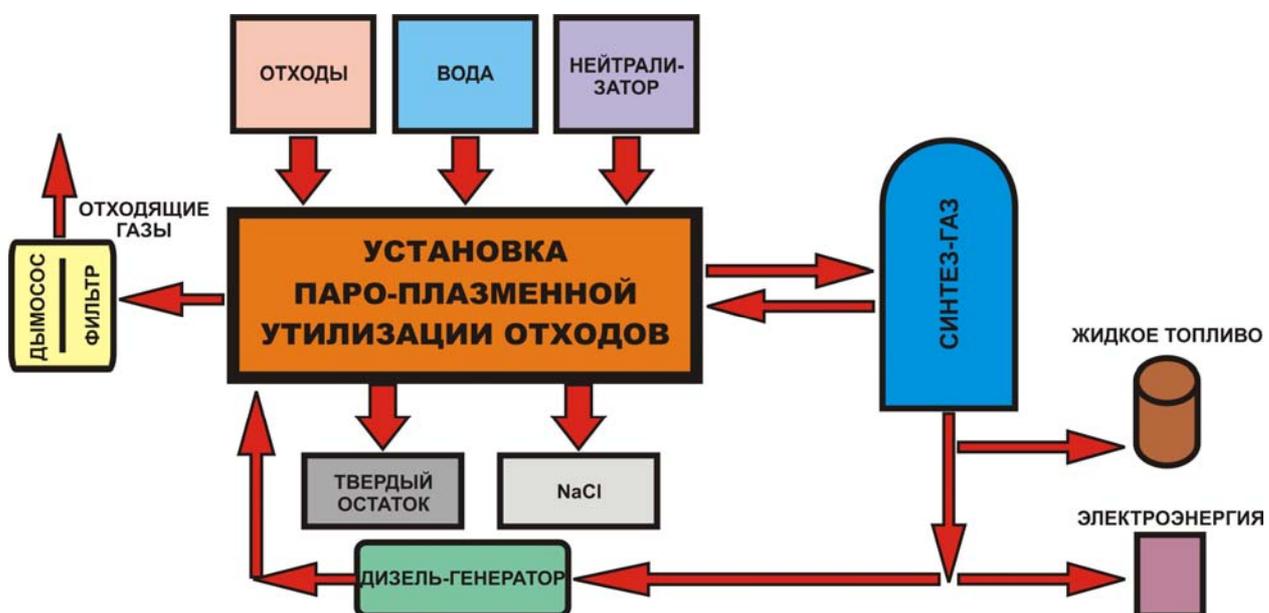


Рис. 1. Схема процесса паро-плазменной переработки отходов

Выполненная оценка показывает, что для обработки (плазменной газификации) 1кг медицинских отходов (ориентировочный состав - 60% целлюлозы + 30% пластмасс + 10% жидкости) потребуется около 1 кВт-час электроэнергии, которая расходуется на диссоциацию этих веществ с получением синтезгаза ($\text{CO} + \text{H}_2$) в количестве 1,1 - 1,4 нм^3 из одного килограмма отходов. При этом происходит реакции пиролиза:

- целлюлозы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{тепло} \Rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{C} \Rightarrow n\text{CO} + m\text{H}_2$
- полиэтилена $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}]n + \text{H}_2\text{O} + \text{тепло} \Rightarrow x\text{CH}_4 + y\text{H}_2 + z\text{CO} \Rightarrow n\text{CO} + m\text{H}_2$

При сгорании синтез-газа выделяется тепло:



С общей энергией $\Delta H = -125.45$ ккал. на один грамм-моль. Это соответствует 2800 ккал/нм³, что эквивалентно $3,26$ кВт-час электроэнергии. То есть, в результате пиролиза 1 кг медицинских отходов, рассмотренного выше состава, образуется энергоноситель емкостью $3,59 - 4,56$ кВт-час в пересчете на электроэнергию. При использовании образующегося в процессе переработки синтез-газа для питания установки плазменного пиролиза и с учетом КПД дизель-генератора на уровне 30% обеспечивается практически нулевой энергетический баланс процесса, когда необходимая для осуществления процесса энергия образуется полностью за счет сгорания генерируемого синтез-газа.

При давлении пара в реакционном объеме $0,1$ МПа и его температуре 1100°C , что близко, по нашей предварительной оценке, к оптимальному режиму процесса, объем воды возрастет в 6330 раз, а энтальпия составляет 4877 Дж/г. При этом требуемая полная тепловая мощность для перевода 1 кг/ч воды в пар составляет $1354,7$ Вт.

Соответственно, для обеспечения производительности установки порядка 200 тонн отходов в год, что соответствует потребностям средней клиники или передвижной установки, потребуется плазматрон мощностью порядка 40 кВт и расход воды 30 кг/ч. С учетом К.П.Д., коэффициента мощности преобразователя и собственных нужд плазменной установки, потребляемая от сети мощность составит: $40,642 / (0,7-0,8) \approx 51 \div 58$ кВА.

Количество пара при температуре 1100°C , давлении $0,1$ МПа и расходе воды 30 кг/ч составит около 190 тыс. м³/ч. В зависимости от диаметра сопла в диапазоне от $20-100$ мм для указанной производительности можно получить скорость пара в пределах от $6,7$ до 168 м/с., соответственно.

Следует отметить, что на сегодня отсутствуют какие-либо другие технические средства кроме плазмотронов для получения водяного пара с необходимыми термодинамическими показателями, и в данном случае речь идет об использовании, так называемой, "паровой" плазмы (т.е. плазмы, в которой в качестве плазмообразующего газа используется водяной пар).

Предлагаемый процесс, получивший название ПЛАЗЕР, позволяет решить многие проблемы традиционных технологий плазменной газификации.

Так, все известные сегодня установки плазменной переработки отходов характеризуются высокими градиентами параметров в реакционной зоне, обусловленные свойствами плазменных струй. Это обстоятельство приводит к тому, что различные объемы материала отходов газифицируются с различной скоростью, а в высокотемпературной зоне могут образовываться новые нежелательные соединения, например, оксиды азота и др. При высокотемпературном паровом пиролизе, за счет высоких транспортных свойств водяного пара, по всему реакционному объему устанавливается одинаковый температурный и концентрационный режим. Т.е. процесс становится полностью контролируемым и управляемым. Это очень важно для переработки отходов переменного химического состава, когда параметры вводимого в реактор пара необходимо регулировать с целью минимизации времени обработки и поддержания оптимального состава синтез-газа, т.е. заданного соотношения CO/H_2 постоянным.

ПЛАЗЕР обеспечивает высокоэффективную (до 100%) переработку органических отходов (включая медицинские и другие опасные отходы) без эмиссии в окружающую среду таких вредных веществ, как диоксины, смолы, фенолы, аэрозоли и пр. При этом, в качестве целевого продукта образуются синтез-газ, который является ценным энергоносителем, а также безопасные твердые продукты переработки, пригодные для дальнейшего использования, например, в строительстве.

В процессе переработки связываются и легко удаляются такие опасные элементы как хлор, фтор и др., входящие в состав многих пластических материалов. При

газификации углеродсодержащих веществ водяным паром при высоких термодинамических параметрах в газовой фазе отсутствуют соединения серы - она полностью остается в твердом остатке (шлаке).

Отсутствие балластного азота и свободного кислорода в реакционной камере устраняет проблему образования окислов азота. Это, с учетом отсутствия аргона и других газов, обеспечивает высокое качество получаемого синтез-газа и не требует дополнительных мер по его разделению и очистке.

Процесс пароплазменной газификации не чувствителен к влажности обрабатываемых отходов. Он не теряет разрушающей эффективности с изменением влажности и состава твердого вещества.

Использование пароплазменной конверсии позволяет ожидать значительно более высокую степень превращения материалов отходов (независимо от их состава) в целевой продукт синтез-газ. Это обеспечит новые технические средства для назначения более жестких экологических норм по эмиссии токсичных веществ, в том числе диоксинов.

При температуре паровой конверсии более 900 °С в системе отсутствует равновесный углерод. Поэтому вопрос полной газификации углерода из всех соединений определяется только кинетикой процесса.

Использование синтез-газа, получаемого в процессе переработки, для автономного питания самого агрегата позволяет существенно снизить энергетические затраты на переработку отходов, тем самым сделав процесс практически энергонезависимым, а кроме того, одновременно организовать производство электроэнергии и жидкого топлива.

Плазмотрон (генератор паровой плазмы) имеет ресурс работы существенно выше, чем традиционный и создание парового плазмотрона мощностью до 300 кВт с ресурсом непрерывной работы до 300 часов, по мнению авторов, - это реальность.

Применяемое для реализации способа оборудование характеризуется уменьшением масса-габаритных показателей (в 3-5 раз по сравнению с лучшими аналогами). Данное оборудование может быть выполнено как в стационарном, так и в мобильном вариантах (на автомобильной или железнодорожной платформе, морских или речных судах и пр.), что обуславливает реальную техническую базу для утилизации отходов в месте их образования и накопления.

В качестве объекта для переработки с помощью процесса ПЛАЗЕР могут быть предложены различные органические отходы, в том числе высокотоксичные и опасные:

- Медицинские отходы – шприцы, перчатки, перевязочные материалы, органические остатки и пр.;
- Песцитиды и ядохимикаты;
- Использованная пластиковая посуда и емкости;
- Автомобильные шины;
- Древесные стружки;
- Другие органические отходы.

Указанные выше достоинства и преимущества процесса ПЛАЗЕР позволяют справиться с недостатками других известных процессов и служат надежной основой для его продвижения на рынок. Оборудование может быть использовано как в Украине, так и предложено на экспорт, т.к. потребность в таком оборудовании наблюдается во всем мире. По предварительным оценкам, потребности только украинского рынка в средних по производительности промышленных установках пароплазменной утилизации органических в том числе медицинских и других опасных (высоко токсичных) отходов 1000 тонн в год составляют примерно 300-350 единиц. Потребности европейского и мирового рынков (с учетом известных данных по количеству накопленных отходов учреждений здравоохранения) практически неограниченны.

Литература.

1. *Отходы учреждений здравоохранения: современное состояние проблемы, пути решения* / Под ред. Л.П.Зуевой.– СПб, 2003. - 43 с.
2. *Базельская Конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением/ Заключительный акт// Поограмма ООН по охране окружающей среды. _ Женева, 1989 – 98 с.*
3. *<http://www.ru.rushina.net/ecol>.*
4. *<http://www.asozd.duma.gov.ru/intranet/kom13nsf/1/11B3583664B3140BC3-25BF40041657F?OpenDocument>*
5. *<http://www.tulane.edu/~greenclb/audit/medwaste.html>*
6. *Федоров Л.А. Диоксины, как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. – М. Наука, 1993. – 267 с*
7. *Перспективы применения плазменных технологий для уничтожения и переработки медицинских и других опасных отходов /Б.Е.Патон, А.В.Чернец, Г.С.Маринский, С.В.Петров. // Современ. электрометаллургия. – 2005. – №3. – С.54-63.*
8. *Перспективы применения плазменных технологий для уничтожения и переработки медицинских и других опасных отходов /Б.Е.Патон, А.В.Чернец, Г.С.Маринский, С.В.Петров. // Там же. – 2005. – №4.*