

Л. А. Демидова^{1}, А. А. Чернов^{1,2}, В. И. Татаренко¹, Л. В. Куйбида²*

Снижение образования токсичных веществ при термической флеш-деструкции ТКО

¹ Сибирский государственный университет геосистем и технологий, г. Новосибирск, Российская Федерация

² Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: l.a.demidova@sgugit.ru

Аннотация. Современная отечественная структура обращения с отходами плохо подходит для малых городов и поселений, особенно в районе Крайнего Севера. Совместная утилизация отходов с ископаемым топливом с последующей выработкой теплоэнергии представляется перспективным направлением. Социально-экономический эффект заключается в экономии топлива и улучшением экологической обстановки. В статье рассмотрены существующие рекомендованные наилучшие доступные технологии термической переработки твердых коммунальных отходов. При их реализации возникают проблемы, связанные с образованием токсичных веществ. На примере образования диоксинов обсуждаются технологии, обеспечивающие минимизацию воздействия на окружающую среду без значительных затрат на улавливание хлорсодержащих углеводородов.

Ключевые слова: твердые коммунальные отходы, утилизация отходов, обращение с отходами, диоксин

L. A. Demidova^{1}, A. A. Chernov^{1,2}, V. I. Tatarenko¹, L. V. Kuibida²*

Reducing the formation of toxic substances during thermal flash destruction of MSW

¹ Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation

² Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

* e-mail: l.a.demidova@sgugit.ru

Abstract. The modern domestic waste management structure is poorly suited for small towns and settlements, especially in the Far North. The joint utilization of waste with fossil fuels with the subsequent generation of thermal energy seems to be a promising direction. The socio-economic effect is to save fuel and improve the environmental situation. The article discusses the existing recommended best available technologies for thermal processing of MSW. When they are implemented, problems arise related to the formation of toxic substances. Using the example of dioxin formation, technologies are discussed to minimize environmental impacts without significant costs for the capture of chlorine-containing hydrocarbons.

Keywords: municipal solid waste, waste disposal, waste management, negative impact on the environment, dioxin

Введение

Современная отечественная структура обращения с отходами плохо подходит для малых городов и поселений, особенно в районах Крайнего Севера. Она базируется на размещении отходов на полигонах, на их сортировке и сжигании на крупных предприятиях и потому не решает несколько основных проблем: негативное воздействие на окружающую среду, особенно на атмосферный воздух, высокая стоимость вывоза для компостирования отходов и его загрязняющее воздействие при перевозках.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью поиска наиболее простого и доступного подхода, особенно для малых городов и поселений Крайнего Севера, к утилизации промышленных и коммунальных отходов, позволяющих решить вышеуказанные проблемы. Одним из возможных способов к решению этих проблем является термическая утилизация измельченных твердых коммунальных отходов (ТКО) в специальных устройствах совместно с природным топливом с образованием пиролизного горючего газа. Далее пиролизный газ используется в газопоршневых электростанциях, тем самым получается электроэнергия для измельчения ТКО и функционирования установки в целом. В работе [1] было показано, что в условиях крайнего Севера одновременная утилизация ТКО без захоронения и экономия 10% топлива станет важным элементом его развития. Для исключения негативного воздействия термическое разложение должно происходить в стационарном режиме с температурой продуктов разложения 750-850 °С, причем с помощью электрического высокочастотного тока эффективность утилизации может быть повышена [2, 3]. В работах [4, 5] показано, что перевод существующих малых промышленных котельных на совместное сжигание топлива и пиролизного газа дает положительный экономический и экологический эффект.

Основным механизмом реализации государственной политики в сфере утилизации и обезвреживания отходов термическими способами является информационно-технический справочник наилучших доступных технологий (НДТ) «ИТС 9-2020. Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами». Он разработан и дополняется раз в 2-3 года для освещения передовых технологий в сфере управления и утилизации отходов. ФГАУ НИИ «Центр экологической промышленной политики» определен организацией, осуществляющей функции Бюро наилучших доступных технологий. Данный справочник имеет статус национального стандарта и утверждается федеральным органом исполнительной власти в сфере стандартизации (Росстандартом). Он включает в себя описание технологий, процессов и методов в области обращения и утилизации отходов, оборудования.

Цель статьи – оценить возможности использования технологий с высокой экологической эффективностью подавления образования диоксинов при термической утилизации ТКО, которые могут быть применены в отношении труднодоступных поселений.

Образование диоксинов при утилизации ТКО

Основной проблемой, связанной со сжиганием отходов, является загрязнение воздуха токсичными химическими веществами, такими как диоксины, фураны и др. Это привело к недоверию общественности этой технологии. В нормативном документе ИТС 9-2020 отмечено, что для исключения такого негативного воздействия термическое разложение должно происходить в стационарном режиме при температуре ниже 1000 °С. Однако современные представления об образовании диоксинов задают также нижнюю планку по температуре процесса теплового разрушения хлорсодержащих полимеров, в результате чего образуются диоксины и фураны. На рис. 1 представлена структура диоксинов и фуранов. В зависимости от места прикрепления атома хлора различают более 200 видов токсичных хлорсодержащих веществ. Наиболее токсичными являются 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzodioxin (TCDD) и tetrachlorinated dibenzofuran (TCDF).

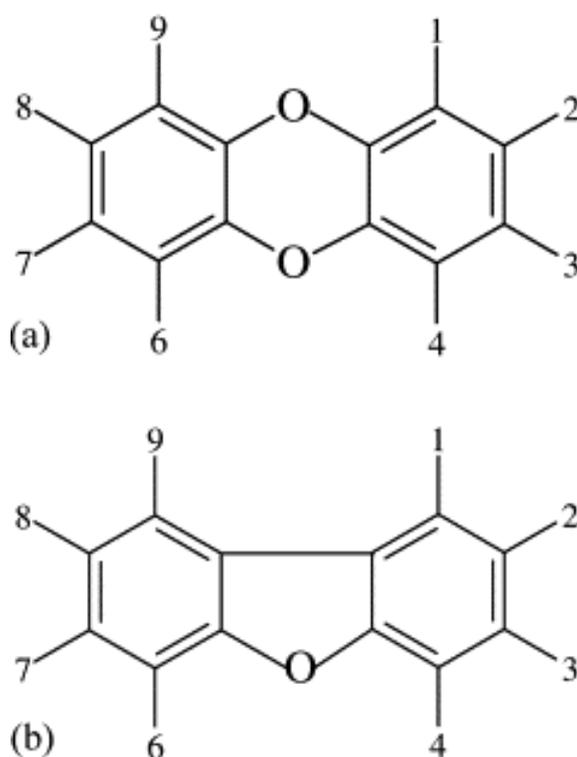


Рис. 1. Структура диоксиноа (a) и фуранов (b)

Основным источником образования диоксинов/фуранов является неполное сгорание хлорсодержащих углеводородов. Считается, что при температуре выше 850 °С любые диоксины/фураны, присутствующие в сырье, будут разрушаться, но для эффективного и полного сгорания дисперсного углеродистого материала должна быть достигнута температура выше 1000 °С. Помимо высокой температуры горения рекомендуется обеспечить достаточное время пребывания, чтобы обеспечить полное разрушение горючего материала. При температуре 1000 °С

указывается время пребывания газа в зоне горения более 1 с, а при 850 °С рекомендуется время пребывания 2 с. Еще одним условием, обеспечивающим полное разрушение и сгорание любых частиц топлива в горячем дымовом газе, является рекомендация использовать избыточный уровень кислорода на 3–6% (по объему). Дальнейшие усилия по обеспечению полного сгорания можно предпринять путем создания турбулентности в камере сгорания. Рекомендуется число Рейнольдса более 10 000, а наиболее эффективные печи для сжигания имеют число Рейнольдса 50 000 или больше.

Присутствие прекурсоров в сырье в большинстве случаев в настоящее время не рассматривается как существенный источник образования диоксинов в высокотемпературной высокоэффективной системе сжигания. Однако синтез прекурсоров *de novo* может быть столь же важным, поскольку возможно образование хлорированных ароматических соединений при взаимодействии Cl, Cl₂ и HCl с бензолом в зоне охлаждения камеры сгорания [7].

Источником хлора и хлорсодержащих углеводородов являются компоненты ТКО. В табл. 1 представлены компоненты ТКО в сухом состоянии, которые имеют в своем содержании хлор [8-12].

Таблица 1

Содержание хлора (вес. % Cl) в компонентах ТКО в сухом состоянии [8-12]

Компоненты отходов	Голландские отходы	Отходы Германии	Отходы США	Китайские отходы
Пластмассы	2,83	2,81	2,78	8,22
Органические отходы	0,39	1,35	0,34	0,33
Бумага и шкафы	0,15	0,48	0,71	0,1
Щепки	0,05	0,13	0,22	0,28
Текстиль и ковры	0,09	0,45	0,54	0,56
Резина и кожа	2,19	2,11	0,58	0,5
Стекло	$8,1 \times 10^{-3}$	-	-	-
Другие	-	0.31	-	-

Энергетическая утилизация ТКО

Для технологических расчетов процесса обезвреживания отходов применяются данные физико-химического состава отходов. Данные по количественному и качественному составу отходов могут отличаться в зависимости от места образования отходов и условий их получения. Поэтому могут быть применены различные технологические схемы обезвреживания отходов. Обезвреживание отходов, в том числе содержащих в своем составе органические вещества, термическими способами может осуществляться следующими способами:

- сжигание отходов;
- пиролиз;
- газификация;
- методы, основанные на применении плазменных источников энергии;
- комбинация указанных выше методов.

Для труднодоступных поселений схема обезвреживания может быть рассчитана на усредненный морфологический состав ТКО. Основными компонентами в составе ТКО (более 60 %) являются картон и пищевые отходы, однако с точки зрения теплотворной способности наибольший вклад вносят полимерные материалы. Технологическая схема процесса и конструкторская документация на специальное нестандартное оборудование организуются в соответствии с алгоритмом технологического расчета, представленного в нашей работе [1]. Теплотворная способность ТКО составляет порядка 7 МДж/кг [6], что значительно меньше теплоты сгорания дров. Это не позволяет создать устойчивое самоподдерживающееся горение.

Быстрая термическая флеш-деструкция ТКО

Пиролиз – это сложная тепловая реакция, которая разлагает материалы на различные продукты, такие как газы, жидкости и твердые вещества. Этот тип термохимической конверсии ТКО включает в себя процесс нагревания материалов на основе углерода до высоких температурах без воздуха и обычно приводит к образованию пиролизного газа, биомазута, углеродного остатка и токсичных веществ. На рис. 2 представлена относительная скорость образования диоксинов и фуранов при термическом разложении хлорсодержащих веществ [13].

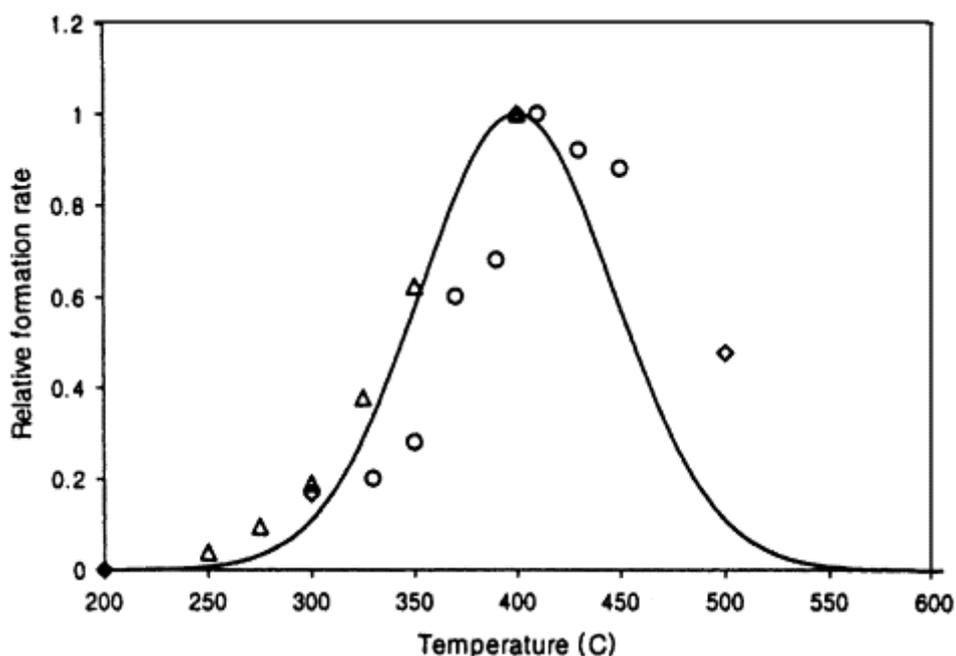


Рис. 2 Относительная скорость образования диоксинов/фуранов в зависимости от температуры компонентов ТКО [13].

При сжигании ТКО в камерах инсинераторов используется факел природного газа с высокой температурой, в котором происходит нагрев компонентов и дальнейшее разложение сложных органических веществ. Загружаемый в камеру материал имеет температуру окружающей среды. Соответственно при воздействии факела происходит его постепенный нагрев до высокой температуры. Скорость нагрева низкая из-за того, что твердый материал имеет плотность в 1000 раз большую, чем факел. Это способствует длительному нахождению хлорсодержащих веществ при температуре 350-450 °С. Что, в свою очередь, приводит к образованию диоксинов и фуранов.

В справочнике НТС упоминаются две технологии, которые обеспечивают быстрый нагрев пиролизуемого материала.

Первая установка, разработанная в ФИЦ ХФ РАН под руководством С.М. Фролова, предлагает конверсию органического сырья в синтез-газ в среде ультраперегретой смеси водяного пара и диоксида углерода, получаемой в импульсно-детонационной пушке, представляющей собой трубу с одним закрытым и другим открытым концом, соединенным с проточным реактором-газификатором [14]. Через закрытый конец пушка заполняется смесью горючего и окислителя. После зажигания горючей смеси происходит переход горения в детонацию, а в бегущей детонационной волне образуются продукты детонации, состоящие в основном из водяного пара и диоксида углерода с температурой 1700 °С и давлением 10 атм. При выходе детонационной волны из пушки в проточный реактор-газификатор с органическим компонентом высокотемпературные продукты детонации расширяются и взаимодействуют с сырьем, вызывая его газификацию. Когда давление в пушке снижается до давления в реакторе-газификаторе, в нее подается новая порция горючей смеси и начинается следующий рабочий цикл. На выходе из реактора получают смесь, состоящую в основном из водорода и монооксида углерода с примесями легких углеводородов (метан, этан, пропан и т. п.).

Другая установка компании «Биокарбон» – модульный комплекс переработки углеводородного сырья. «TOP 5.0» [15] была собрана в поселке Геологов, НСО. Были проведены испытания нескольких температурных режимов переработки RDF с получением материального и энергетического баланса. RDF (Refuse Derived Fuel, или «топливо из мусора») – топливо, которое получают из бытовых и промышленных отходов. Примерный состав загружаемого материала: 68 % – пластиковые пакеты и 32% – бумажный картон. Эта установка отличается тем, что в горячий газ в виде продуктов горения пропан-бутановой смеси объемом 17 м³ подается размолотый ТКО со скоростью до 5 кг в секунду. Таким образом, нагрев твердого материала происходит достаточно быстро из-за того, что масса горячего газа с температурой 750-850 °С значительно больше, чем масса подаваемого материала. Это позволяет быстро проскочить опасный диапазон температур образования диоксинов. Анализ проб сухого газа на выходе из реактора на хроматомасс-спектрометре показал отсутствие хлорсодержащих продуктов (рис. 3).



Рис. 3 Реактор быстрого пиролиза компонентов ТКО

Заключение

Быстрая термическая флеш-деструкция ТКО с газификацией и образованием смеси с высоким теплотворным содержанием в специальных устройствах является наиболее перспективной. Основные ее преимущества:

1. Концентрирование теплового содержания ТКО в газ с высокой теплотой сгорания;
2. Отсутствие диоксинов и фуранов из-за высокой скорости нагрева и деструкции ТКО в термическом реакторе;
3. Образование золы с высоким содержанием не токсичных солей серы и хлора.

Полученная газовая смесь может использоваться совместно с природным топливом. Экономически это выгодно, поскольку замещается порядка 10 % добываемого или завозимого органического топлива для выработки энергии и уменьшаются затраты на создание полноценной инфраструктуры обращения с отходами, базирующейся на размещении отходов на полигонах. Это также способствует решению социально-экономических проблем негативного воздействия на окружающую среду от компостирования отходов и его загрязняющего воздействия.

Благодарности

Выражаем благодарность Вере Васильевне Фадеевой и Геннадию Ивановичу Багрянцеву за поддержку магистерской программы СГУГиТ «Управление технологическими процессами в сфере обращения с отходами на объекте экономики».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. <https://geosib.sgugit.ru/upload/geosibir/sborniki/2023/tom-3/287-294.pdf>.
2. Yao L., King J., Wu D. Non-thermal plasma-assisted rapid hydrogenolysis of polystyrene to high yield ethylene. *Nat Commun.* – 2022. – №13. – P. 885. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28563-7>
3. Dong Q., Lele A.D., Zhao X. Depolymerization of plastics by means of electrified spatio-temporal heating. *Nature* 616, 488–494 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05845-8>
4. Жуйков А. В., Матюшенко А. И. Способы получения и практического применения синтез-газа (обзор) // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.* – 2020. – №13(4). – С. 383-405. DOI: 10.17516/1999-494X-0232
5. Михайлов Б. И., Буянтуев С. Л., Михайлов А. Б., Хмелев А. Б. Получение синтез-газа с заданным СО-водородным числом // *Вестник Бурятского государственного университета.* – 2014. - №3. – С . 165-167.
6. А.А. Чернов, А.Г.Шмаков, Н.В. Петрова Теория горения и взрыва (учебное пособие к практическим работам): учеб. пособие / А.А. Чернов. – Новосибирск: СГУГиТ, 2020. – 227 с.
7. Procaccini C., Bozzelli J. W., Longwell J. P., Sarofim A. F., Smith, K. A. (2003). Formation of Chlorinated Aromatics by Reactions of Cl•, Cl₂, and HCl with Benzene in the Cool-Down Zone of a Combustor. *Environmental Science & Technology.* – 2003. – № 37(8). – С. 1684–1689.
8. Albina D.O. Theory and experience on corrosion of waterwall and superheater tubes of waste-to-energy facilities Columbia University. – 2005. – P. 424.
9. Kanters M.J., Nispen R.V., Louw A.R., Mulder P. Chlorine input and chlorophenol emission in the lab-scale combustion of municipal solid waste *Environ Sci Technol.* – 1996. – №30. – P. 2121-2126.
10. Schirmer M., Janz A., Bilitewski B., Rotter S. Source of chlorine in MSW & RDF- species, analytical methods and requirements on improved separation methods Proceeding Sardinia, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy (2005)
11. Watanabe N., Yamamoto O., Sakai M., Fukuyama J. Combustible and incombustible speciation of Cl and S in various components of municipal solid waste *Waste Manage.* – 2004. –P. 623-632.
12. Ma W. Study on identification method and thermal behavior of chlorine in municipal solid waste incineration Tianjin University. – 2010. – P. 138-142.
13. Gordon McKay Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review // *Chemical Engineering Journal.* – 2002. – №86(3). – P. 343-368.
14. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Набатников С. А. Способ получения сильно перегретого параи устройство детонационного парогенератора (варианты). Патент РФ № 2686138 от 24.04.2019. Приоритет от 26.02.2018
15. Новиков И. Н., Устинова И.С., Терехова А.С., Смирнова Н. Н., Ершова Е. А. Способ термохимической переработки и утилизации твёрдых измельчённых веществ, содержащих углеводороды, и установка для его осуществлени. Патент № 2677177 от 15.01.2019

© Л. А. Демидова, А. А. Чернов, В. И. Татаренко, Л. В. Куйбида, 2024