

ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 536.248.2

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПАРОВОЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ

*Г.И. Журавский, В.А. Жданок, А.С. Матвейчук,
О.Г. Мартинов, А.В. Романовский*

Технология термоллиза отходов полимеров в паровой среде (паровая термохимическая конверсия) является перспективной с точки зрения экологической безопасности, так как она сводит к минимуму загрязнение окружающей среды и обеспечивает возможность технически относительно просто перерабатывать любые твердые углеродсодержащие отходы без их предварительной подготовки с целью получения полезных продуктов, востребованных на рынке. Это обусловлено тем, что присутствие водяного пара в технологическом процессе приводит к снижению концентрации летучих продуктов в объеме реактора, в результате чего затрудняется протекание вторичных реакций между ними и подавляется образование токсичных веществ. Кроме того водяной пар не поддерживает процессы горения в реакторе и препятствует самовоспламенению полученных продуктов.

Проведенные исследования работы ряда опытных установок по переработке такого вида отходов полимеров, как изношенные автошины показали, что содержание в выбросах $0,014 \text{ мг/м}^3$ фенантрена значительно ниже предельно допустимой концентрации (ПДК), равной $0,8 \text{ мг/м}^3$. Содержание пирена ($0,019 \text{ мг/м}^3$) также ниже ПДК ($0,1 \text{ мг/м}^3$) и ПДК для пирена в воздухе рабочей зоны ($0,03 \text{ мг/м}^3$). Суммируя содержание фенантрена, бенз(α)антрацена, хризена и пирена получаем общую концентрацию ПАУ, равную $0,066 \text{ мг/м}^3$. Оценивая токсичность выбросов по пирену (для остальных веществ отсутствуют установленные ПДК) следует отметить, что концентрация вышеуказанных ПАУ ниже ПДК по пирену в 1,5 раза.

Согласно нормативам, ПДК по формальдегиду в воздухе рабочей зоны составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$. В нашем случае формальдегид присутствует только в момент разложения резинотехнических отходов и составляет $0,450 \text{ мг/м}^3$, что в 1,1 раза ниже ПДК.

ПДК по оксидам азота в отходящих топочных газах составляет 300 мг/м^3 . В нашем случае фактические концентрации данного компонента для начала процесса, периода разложения отходов и окончания процесса соответственно равны: $68,604 \text{ мг/м}^3$; $62,236 \text{ мг/м}^3$ и $41,080 \text{ мг/м}^3$, что в 4,3 раза (начало процесса); в 4,8 раза (период разложения) и в 7,1 раза (конец процесса) соответственно ниже ПДК.

Для иллюстрации экологических показателей технологии паровой термохимической конверсии отходов полимеров проведем сравнительную оценку по основным веществам выбросов опытно-промышленной установки и выбросов в атмосферу от автомобильного транспорта, как одного из основных источников загрязнения атмосферного воздуха. Например при работе автомобильного двигателя в отработанных газах содержание бенз(α)пирена достигает $1,45 \text{ мкг/м}^3$ при ПДК в воздухе рабочей зоны – $0,00015 \text{ мг/м}^3$, что почти в 10 выше ПДК. Кроме выше приведенных загрязняющих соединений, автомобильный транспорт является источником выбросов и других токсичных веществ (различные углеводороды, оксиды серы, соединения свинца, бенз(α)пирен и др.).

Установлено, что бенз(α)пирен присутствует в сырой нефти из ряда месторождений и в ряде нефтепродуктов (дизельное топливо марки ДЭК- Л 0,05-62

ТУ 38, 401-58-170-96 содержит 22,8 мкг/кг бенз(α)пирена). Концентрация бенз(α)пирена в отходящих газах при сжигании различных видов топлива [1] представлена в табл. 1.

Таблица 1 – Концентрация бенз(α)пирена в отходящих газах при сжигании различных видов топлива

Топливо	Концентрация, мкг/м ³	
	максимальная	минимальная
Природный газ	0,0025-0,2	0,005-0,01
Мазут	0,9-3,0	0,03-0,7
Бурый уголь	0,15-0,20	0,03-0,05
Сланцы	0,18	0,05

Одним из высокотоксичных соединений, образующихся при переработке отходов полимеров путем сжигания, или пиролиза являются диоксины. Образование диоксинов происходит двумя путями: в результате пиролиза хлорсодержащих соединений и при остывании дымовых газов при температурах 300-600 °С в результате взаимодействия молекулярного или атомарного хлора с полиароматическими углеводородами и сажей в присутствии кислорода и тяжелых металлов, катализирующих процесс.

Анализ экологических показателей технологии переработки изношенных шин методом паровой термохимической конверсии, выполненный специалистами НТЦ “НИИ шинной промышленности” (Россия), показал, что образование диоксинов при проведении парового термолиза использованных автомобильных шин практически исключено.

Согласно заключению Института экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя (ЭКОГИНТОКС) Министерства охраны здоровья Украины, бенз(α)пирен не обнаружен и в образцах продуктов парового термолиза использованных автомобильных шин (жидкая фракция и технический углерод).

По заключению отдела гигиены и токсико-эпидемиологической экспертизы продовольственных продуктов и товаров широкого применения ЭКОГИНТОКС, технический углерод, полученный при паровой термохимической конверсии резинотехнических отходов, может быть использован для приготовления резиновых смесей, предназначенных для изготовления изделий, контактирующих с продовольственными продуктами, изделиями детского, бытового и медицинского назначения.

Жидкие продукты паровой термохимической конверсии резинотехнических отходов по своему воздействию на окружающую среду аналогичны нефтяным мазутам. Обращение с такими продуктами осуществляется в соответствии с правилами обращения с нефтяными топливами. Кроме этого, при использовании жидкой фракции паровой конверсии автомобильных шин в качестве топлива выброс вредных веществ (SO₂, CO, NO_x, тяжелые металлы и др.) существенно ниже, чем при сжигании традиционных марок мазута.

Одной из особенностей технологий сжигания, газификации, пиролиза является осмофорное загрязнение атмосферы. При реализации данных технологий осуществляется производство одорантов – пахучих веществ в таких низких концентрациях, которые не оказывают химического резорбтивного воздействия на человека, но могут вызывать рефлекторные реакции организма, проявляющихся в ощущении запаха, изменении биоэлектрической активности мозга, световой чувствительности и т.д. Неприятным запахом обладает около одной трети из известных ныне 3 млн. химических соединений, а количество веществ, распознаваемых по запаху, близко к 100 тыс. Критерием нормирования является порог ощущения запаха, значения которого для большинства одорантов значительно ниже предельно допустимых концентраций этих веществ (табл. 2).

Таблица 2 – Свойства одорантов

Соединение	Порог ощущения запаха, мг/м ³	ПДК в воздухе, мг/м ³
Карбоновые кислоты:		
– уксусная	0,600	5,0
– масляная	0,004	10,0
– валериановая	0,100	5,0
Альдегиды:		
– ацеталь	0,100	5,0
– пропаноль	0,400	5,0
Спирты:		
– этанол	20,0	1000,0
– пропанол	0,350	10,0
Кетоны:		
– ацетон	1,10	200,0
– бутанон	15,0	200,0
Ароматические углеводороды:		
– бензол	5,0	50,0
– толуол	1,80	50,0
– ксилол	0,70	50,0

Таким образом, для предотвращения выброса одорантов необходимо снижать их концентрацию значительно ниже ПДК, что представляет собой весьма сложную проблему как в техническом, так и в экономическом отношении (высокая стоимость очистных сооружений).

При использовании технологий сжигания в атмосферу выбрасывается значительное количество токсичных веществ: золы уноса, сажи, соединений тяжелых металлов, оксидов серы и азота, монооксида углерода, соединений хлора, а также сверхтоксичных соединений – диоксинов и полиароматических углеводородов. Особой проблемой технологий сжигания отходов является образование диоксинов.

Для удовлетворения жёстких требований по выбросам при реализации технологий сжигания необходимо использовать весьма дорогостоящие очистные сооружения. Например, стоимость современного мусоросжигающего завода более чем на 60% состоит из стоимости очистных сооружений для дымовых газов.

Один из перспективных путей решения экологических проблем, возникающих при использовании термических технологий (сжигание, газификация, пиролиз) переработки отходов, связан с применением паровой термохимической конверсии. Разрабатываемые на этой основе технологические процессы строятся по двухстадийной (или более) схеме. На первой стадии органические отходы подвергаются термическому разложению в среде перегретого водяного пара с образованием твердых, жидких и газообразных продуктов либо только газообразных и твердых (зола). Получаемые продукты на второй стадии используются в качестве твердого, жидкого или газообразного топлива.

Двухстадийная схема переработки отходов полимеров приводит к снижению образования токсичных соединений [2]. Это обусловливается следующими факторами:

- конверсия хлорорганических соединений в паровой среде при отсутствии кислорода и восстановительной атмосфере (в газах термолитиза присутствует водород) приводит к дегидрохлорированию с образованием HCl, т.е. пропадает молекулярный хлор, необходимый для производства диоксинов;
- путём охлаждения газа, полученного при паровой конверсии отходов, в результате конденсации водяного пара осуществляется концентрирование продуктов конверсии и очистка их от пыли (сажевых частиц);

- при паровой термохимической конверсии отходов полимеров в газообразных продуктах разложения сера присутствует в виде H_2S либо CO_2 , которые поглощаются из газа значительно более просто, чем диоксид серы;
- сжигание газообразных и жидких продуктов паровой конверсии отходов полимеров может осуществляться с высокой полнотой сгорания.

Список использованных источников

1. Какарека, С. В. Стойкие органические загрязнители: источники и оценка выбросов / С. В. Какарека, Т. И. Кухарчик, В. С. Хомич — Минск : РУП "Минсктиппроект", 2003. — 220 с.
2. Аристархов, Д. В. Паровой термолиз органических отходов / Д. В. Аристархов [и др.]. — Минск. 2001. — 135 с.

SUMMARY

Influence of technology steam thermolysis of polymers waste (steam thermochemical conversion) on an environment is estimated. The results of experimental ecological researches of some experimental installations on processing such kind of waste of polymers as the worn out autotrucks is resulted and their comparative estimation on the basic parameters of emissions in relation to emissions of motor transport are presented. The two-phasic scheme of polymers waste processing, providing decrease in formation of toxic connections, is offered.

УДК 536.248.2

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ТОПЛИВ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ

*Г.И. Журавский, В.А. Жданок, А.С. Матвейчук,
О.Г. Мартинов, А.В. Романовский*

В настоящее время высокоскоростной пиролиз (термолиз) органических материалов (в первую очередь отходов) рассматривается как метод для получения максимального количества жидких или газообразных продуктов топливного и сырьевого назначения.

Основная задача при реализации данного вида процесса — это подвод необходимой для термической деструкции энергии (теплоты) в течение интервалов времени, исчисляющихся секундами. Для решения этой задачи используется диспергированный органический материал и высокая разность температур между греющей поверхностью и частицами материала. При этом техническая реализация процесса осуществляется путем использования кипящего слоя, перемешивания и ряда других способов (инфракрасный нагрев, контактирование с нагретыми телами и др.) [1, 2].

Другой важной задачей при реализации технологии высокоскоростного термолиза является подавление вторичных реакций между продуктами разложения органического материала. Широко используемый в известных технологиях способ подавления вторичных реакций — это быстрая эвакуация продуктов разложения из реактора и быстрое их охлаждение путем организации высокоинтенсивного теплообмена в системе конденсации.

В настоящей работе предлагается способ решения вышеназванных задач, заключающийся во введении перегретого до температур свыше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ водяного пара в реактор термолиза со скользящим тонким слоем отходов. Это позволяет снизить концентрации газообразных продуктов разложения органических веществ и