УДК 502.36

Насыров И.А., старший преподаватель, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», chem_aleb@mail.ru;
Маврин Г.В., кандидат химических наук, доцент, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», mavrin-g@rambler.ru;
Соколов М.П., доктор химических наук, профессор, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», sokol12005@ya.ru

ПРОБЛЕМЫ ПИРОЛИЗНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Аннотация: Рассмотрены основные проблемы переработки углеродсодержащих отходов на примере иловых осадков канализационных сточных вод методом низкотемпературного пиролиза. Показана необходимость модификации жидкого пиролизного топлива и активирования твердого продукта пиролиза. Газовое пиролизное топливо может быть использовано в горелках с объемным сгоранием в металлической матрице и в газовых и газодизельных генераторах, что позволит обеспечить энергетическую автономность комплекса по пиролизной переработке отходов.

Ключевые слова: Углеродсодержащие отходы; осадки сточных вод; иловые осадки; пиролиз; жидкое пиролизное топливо; газообразное пиролизное топливо; сорбенты

В результате хозяйственной деятельности в Российской Федерации накоплено 31,6 млрд. т отходов, из которых около 2,3млрд. т относятся к токсичным [1]. С целью восстановления нарушенных природных систем, ранее подвергшихся негативному антропогенному и техногенному воздействию в результате прошлой хозяйственной деятельности, принята Федеральная целевая программа «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014 – 2025 годы [1].

Накопленный экологический ущерб – это выраженный в денежном выражении вред, причиненный окружающей среде или ее компонентам в результате осуществления хозяйственной и иной деятельности, в том числе

в результате нарушения природоохранного законодательства, а также убытки (затраты) на ликвидацию и предотвращение отрицательных последствий нанесенного вреда окружающей среде [2].

Отходы производства и потребления занимают большие площади земель, вредные химические вещества попадают в грунтовые воды, что приводит к загрязнению поверхностных и подземных водных объектов, в том числе источников водоснабжения, и к нарушению геохимического баланса территорий. Отходы в виде сточных вод объединяют производственные, бытовые, ливневые стоки, сбрасываются в канализацию и являются источником загрязнения городских территорий [3].

Канализованные сточные воды подаются на очистные сооружения с соответствующими этапами очистки. Схема очистки сточных вод обычно состоит из следующих основных операций: механической очистки сточных вод в первичных отстойниках, биологической очистки в аэротенках, очистки от взвешенных частиц активного ила во вторичных отстойниках, доочистки воды и обеззараживания.

В процессе очистки канализационных сточных вод на очистных сооружениях образуется иловый осадок (осадки сточных вод, ОСВ), который в основном не подвергают какой-либо переработке, кроме как обезвоживанию на иловых полях в естественных условиях. Этот процесс длителен и занимает обширные площади под иловые карты. Кроме того, такое накопление иловых осадков обусловливает эмиссию вредных веществ в атмосферный воздух, способствует загрязнению почв, а также поверхностных и подземных вод, растительного покрова токсичными ингредиентами, содержащимися в составе осадков.

Осадки городских очистных сооружений представляют собой органические (до 80%) и минеральные (около 20%) примеси, выделенные из воды в результате механической, биологической и физико-химической очистки [4]. В состав ОСВ входят вещества, обладающие общетоксическим, токсикогенетическим, эмбриотоксическим, канцерогенным и другими

негативными свойствами. В ОСВ могут содержаться тяжелые металлы Cr, Cd, Hg, Cu, Pb, Co, Zn, Mo, патогенные организмы (бактерии, простейшие, гельминты, вирусы), избыточное количество нитратов, токсические вещества, пестициды, полихлорированные бифенилы, алифатические соединения, эфиры, моно- и полициклические ароматические вещества, фенолы, нитрозамины.

В Российской Федерации ежегодно образуется более 2 млн. тонн иловых осадков сточных вод в пересчёте на сухое вещество [5]. Ликвидация накопленного экологического ущерба в отношении иловых осадков подразумевает их переработку в полезные для человека продукты. Большинство методов переработки связаны с необходимостью применения дорогих реагентов, вторичным загрязнением окружающей среды, высоким энергопотреблением. Так, одной из основных проблем, возникающих при почвенном размещении ОСВ, особенно в сельском хозяйстве, является содержание в них тяжелых металлов, токсичных органических веществ, патогенных микроорганизмов и яиц гельминтов. При сжигании ОСВ алюминий, кальций, хром, железо, марганец, никель, кремний переходят в шлаки, в газовой фазе находятся ртуть, кадмий, свинец. Неполное сгорание ОСВ приводит к выбросу огромного количества сажи и вредных органических соединений, таких как фенол и его производные, бензапирен и диоксины.

В литературе активно обсуждается вопрос пиролизной переработки углеродсодержащих отходов (УСО) в качестве одной из главных альтернатив захоронению или сжиганию ОСВ [6,7,8]. Однако, примеров реально действующих и значимых комплексов по производству из УСО энергоносителей и иной продукции, ориентированных на уменьшения накопившихся запасов отходов, к настоящему времени в нашей стране почти нет. Одной из основных тому причин является более дешёвая энергия из добываемого минерального топлива и нехватка средств для кардинального решения проблемы с накопленным экологическим ущербом.

В целом пиролиз УСО в сравнении с захоронением или сжиганием отходов имеет свои как экономические, так и природоохранные предпочтения.

В то же время технологические аспекты пиролизной переработки УСО таковы, что при проектировании и эксплуатации производственного оборудования требуется учет определенной совокупности особенностей и нюансов, без чего попытка осуществить масштабный промышленный проект может оказаться неудачной.

Рассмотрим ситуацию с одним из построенных в Республике Татарстан комплексов по переработке иловых осадков канализационных стоков. Блок предварительной подготовки сырья не обеспечен соответствующими условиями для отбора проб образцов для химического анализа, а также извлечения не перерабатываемых фрагментов (камней, остатков строительных материалов, металлов, грунта, стекла и т.п.), дробления и измельчения. Блок сушки не справляется в большинстве случаев с доведением показателя влажности до требуемых величин за технологически приемлемое время.

Первоначальный вариант пиролизного реактора не позволяет должным образом оптимизировать требуемый температурный режим с помощью внешнего пламенного обогрева. Отсутствует система автоматизированного контроля за выбросами и составом газового пиролизного топлива, что затрудняет определить технологические параметры процесса пиролиза для каждого вида УСО с целью получения продуктов с более или менее стабильными составами. Толщина и материал стенок реактора должны отвечать возможности широких температурных перепадов. Размеры шнека должны быть гармонизированы с внутренним объемом реактора. В блоке конденсации и очистки пиролизного газа и топлива изначально не было предусмотрено фильтрование газовых потоков от переноса твердых частиц – сажи и пыли. Трубки и решетки конденсатора забиваются пропитанной дегтем сажей в течение 2-3 часов после начала пиролиза. Не автоматизирован отбор твердого продукта пиролиза, не исключена при отборе утечка газовых компонентов в воздух рабочей зоны.

Блок активации твердого продукта пиролиза в случае изготовления сорбционных материалов из полукокса первоначально не предусматривался.

Продуктами пиролиза УСО являются газообразное пиролизное топливо (ГПТ), жидкое пиролизное топливо (ЖПТ) и твердый продукт пиролиза (ТПП, полукокс или углистое вещество). ТПП имеет разный состав в зависимости от вида сырья, его влажности и технологических условий пиролиза. Изначально имеет резкий неприятный запах. ТПП (полукокс) токсичен вследствие сорбции токсичных газообразных и жидких продуктов пиролиза. Для реализации возможности использования ТПП (или даже захоронения, «снижения» класса его опасности) необходима процедура детоксикации.

Сорбционные свойства ТПП зависят от вида сырья, его влажности и технологических условий пиролиза. Ряд продуктов обладают сорбционными свойствами по отношению к ТМ, другие, вероятно, могут рассматриваться в качестве потенциальных добавок к строительным материалам.

Элементный состав ТПП зависит от происхождения направленного на пиролизную переработку углеродсодержащего отхода, его влажности и технологических условий пиролиза. В ходе производственных испытаний при разных температурах получили образцы ТПП пиролиза древесных опилок, иловых осадков коммунальных сточных вод, резинотехнических изделий. Причем древесные опилки и иловые осадки брали с различной влажностью.

Основные элементы ТПП - углерод (от 9 до 60%), кислород (15 ÷ 30%). Остальное приходится на кальций, кремний, железо, алюминий, магний, натрий, калий, фосфор, иногда серу и азот. Водная вытяжка из ТПП имеет минерализацию в пределах 0,2 ÷ 1,1 г/дм^3, а также содержит ионы железа (0,1 ÷ 0,6 мг/дм^3), марганца (0,01 ÷ 0,04 мг/дм^3), меди (0,04 ÷ 0,09 мг/дм^3), хрома (0,01 ÷ 0,4 мг/дм^3). Водородный показатель pH находится в пределах 3 ÷ 6. Зольность ТПП меняется от 40 до 90%. Определен также гранулометрический состав образцов ПТТ: выделено десять фракций с размерами частиц в целом от 0,0006 до 5 мм, которые имеют неодинаковые значения массовых долей в зависимости от происхождения УСО.

По сорбционным показателям по отношению к тяжелым металлам наилучшие свойства проявил ТПП иловых осадков канализационных сточных

вод. Сорбционная емкость такого ТПП оказалась на уровне товарных угольных сорбентов, используемых для очистки воды от тяжелых металлов. Наихудшие показатели у ряда образцов неактивированного ТПП древесных опилок. Получение сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов должно предусматривать стадии устранения токсичности ТПП и их активирования с целью повышения сорбционных качеств.

Образцы жидкого пиролизного топлива (ЖПТ) существенно отличаются по вязкости, интенсивности окраски (от темно-коричневого до черного) и фракционному составу для разных видов перерабатываемых УСО, температур процесса и времени отбора проб ЖПТ от начала процесса пиролиза. Часто плотность превышает 1 кг/дм^3. Вероятно, продукт содержит тяжелые конденсированные ароматические углеводороды, а также частицы сажи. Так проба ЖПТ древесных опилок имела плотность 1,07 кг/дм^3, pH 2,1, массовую долю серы 0,16%, температуру вспышки в закрытом тигле 42° С, температуру начала кипения 95° С. Образец не содержит воды и не выдерживает испытание на коррозию медной пластины. Количественное содержание непредельных углеводородов определить по стандартной методике не удается, хотя некоторые реакции и указывают на их присутствие. Образцы имеют характерный запах и характеризуются острой токсичностью. При хранении возможно образование вязкого осадка. Такой продукт проблематично использовать в качестве печного, или котельного топлива. Такое ЖПТ подлежит дальнейшей переработке – термическому или каталитическому крекингу и разгонке с целью извлечения более легких компонентов для получения печного топлива. Остаток может быть использован в дорожном строительстве.

Газообразное пиролизное топливо (ГПТ) по калорийности уступает традиционным топливам вследствие «пониженного» содержания горючих компонентов, хотя и горит голубым пламенем в потоке воздуха, а в компактной горелке с объемным матричным горением топлива дает температуру 800 ^{o}С и более. Испытания на производстве с непосредственным отбором

образующегося ГПТ с подачей на электрогенератор с деформированным газовым двигателем оказались удачными и продемонстрировали возможность выработки электроэнергии с использованием ГПТ.

Состав и калорийность ГПТ зависят от вида исходного УСО, его влажности, температуры пиролиза и ряда других факторов. Основными компонентами ГПТ являются монооксид углерода (15-38 объемных %), диоксид углерода (11-30%), метан (5-18%), другие углеводороды (1-7%), водород (5-16%), а также азот и в пределах 1% ароматические и кислородо-содержащие органические соединения. Среди последних обнаруживаются бензол, толуол, этилбензол, псевдо-кумол, ксилолы, мезитилен, стирол, этанол, пропанол, изо-бутанол, амиловый и изо-амиловый спирты, акролеин, метилэтилкетон, пропилацетат, бутилацетат, метилметакрилат. Акролеин (до 0,1% в ГПТ) обеспечивает токсичность и резкий запах пирогаза, что означает недопустимость утечки или аварийных выбросов пирогаза в воздух рабочей зоны. Одновременно это вызывает необходимость исключения утечки газа в районе выгрузки твердых продуктов пиролиза и их размещения до детоксикации и активирования в соответствующую тару.

Нестабильность состава ГПТ требует газовый или газодизельный двигатель в электрогенераторах, автоматически подстраивающийся к вероятным переменам в составе и калорийности поступающего от пиролизной установки газообразного топлива. Подготовить такой двигатель в настоящее время технически возможно, поскольку в определенных случаях достаточно выполнить несложные конструкторские изменения в систему топливоподачи. Возможность использования ГПТ для выработки электроэнергии и тепла обеспечивает энергетическую автономность комплекса по переработке иловых осадков канализационных сточных вод.

Пиролизная переработка иловых осадков канализационных сточных вод социально и экономически оправдана, если будет направлена на:

- снижение накопленного экологического ущерба за счет уменьшения объемов складируемых иловых осадков на иловых картах посредством пиролиза;

- выработку электрической и тепловой энергии из пиролизного топлива с целью обеспечения автономной работы комплекса по переработке УСО, а также реализацию пиролизного топлива и продуктов его модификации потребителям;

- использование твердого продукта пиролиза в качестве материалов для изготовления сорбентов для очистки сточных вод и модифицирующих добавок к строительным материалам;

- техническое совершенствование блоков комплекса по переработке УСО, включая решения в области повышения эффективности работы пиролизного реактора за счет применения горелок с объемным матричным сгоранием пиролизного топлива и малой энергетики в плане повышения эффективности выработки электроэнергии из пиролизного топлива.

Литература

1. Паспорт Федеральной целевой программы «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014 – 2025 годы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://mnr.gov.ru/upload/files/docs/programma_fzp.doc (дата обращения 02.02.2017).

2. Об утверждении Методических рекомендаций по проведению инвентаризации объектов накопленного экологического ущерба [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://rpn.gov.ru/node/5209 (дата обращения 02.02.2017).

3. Насыров И.А., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г. Проблемы утилизации иловых осадков очистных сооружений // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 19. - С. 257-259.

4. Гуляева И.С., Дьяков М.С., Савинова Я.Н., Глушанкова И.С. Анализ и обоснование методов обезвреживания и утилизации осадков сточных вод

биологических очистных сооружений // Вестник ПНИПУ. Охрана окружающей среды, транспорт, безопасность жизнедеятельности / Пермь. - 2012. - № 2. - С. 18-32.

5. Насыров И.А., Маврин Г.В., Зиннатов Р.Р. Пиролиз иловых осадков очистных сооружений как способ утилизации // Современные тенденции развития науки и технологий: сборник научных трудов по материалам VIII Международной (заочной) научно-практической конференции. – Белгород. – 2015. - №8-3. – С. 19 – 20.

6. Малышевский А.Ф. Обоснование выбора оптимального способа обезвреживания твердых бытовых отходов жилого фонда в городах России: доклад Научному совету Российской академии наук по проблемам экологии и чрезвычайным ситуациям. – М., 2012. – С. 1-27.

7. Благоразумова А.М. Обработка и обезвоживание осадков городских сточных вод: учебное пособие. – 2-е изд., испр. и доп.. - СПб.: Лань, 2014. – 208 с.

8. Седова Е.А. Эколого-энергетические аспекты использования осадка сточных вод // Научный поиск. Технические науки: материалы третьей науч. конф. аспирантов и докторантов / Юж.-Урал. гос. ун-т.- Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011.- Т. 1.- С. 74-78.

Ilnar A. Nasyrov, Senior Lecturer, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University,chem_aleb@mail.ru;
Gennady V. Mavrin, Candidate of Chemical Sciences, Assistant professor, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University, mavrin-g@rambler.ru;
Mikhail P. Sokolov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University, sokol12005@ya.ru

THE PROBLEMS OF RECYCLING OF CARBONACEOUS WASTES BY PYROLYSIS

Abstract: Considered main problems of processing carbon-containing wastes by the example of sewage sludge by low-temperature pyrolysis. Demonstrated the necessity of modification of the liquid fuel pyrolysis and activation of the solid pyrolysis product. Pyrolysis gas fuel can be used in burners with combustion volume in the

metal matrix and in the gas and diesel generators. This will ensure energy autonomy for the complex of recycling by pyrolysis.

Keywords: carbon-containing wastes; sewage sludge; sludge; pyrolysis; pyrolysis liquid fuel; pyrolysis gaseous fuel; sorbent.