

УДК 623.459:351.753:66.045.12:504.3.054

## Особенности технологии и энергосбережения термоокислительного обезвреживания хлорсодержащих отходов

**Буряк И.В.** *iraburyak@yandex.ru*

**Рахманов Ю.А.** *rahmanovua2010@gmail.com*

Университет ИТМО

Санкт-Петербург, 191002, ул. Ломоносова, 9

*Приведены основные параметры содержания диоксинов в отходящих газах установок по сжиганию отходов. Рассмотрены особенности технологии высокотемпературного термоокислительного обезвреживания хлорсодержащих отходов с использованием методов «мокрой» очистки в скрубберах при применении щелочного раствора. Также представлены методы адсорбционного обезвреживания диоксинов с применением как классических материалов типа активированного угля в смеси с гидроксидом кальция, так и с использованием современных материалов типа ADIOX®, а также более подробно рассмотрен метод каталитической очистки отходящих газов от диоксинов с применением стекловолоконистых катализаторов. Приведены рекомендации по рекуперации теплоты, образуемой в результате технологического процесса, с получением пара и горячей воды при использовании таких методов, как установка котла-утилизатора и пластинчатого теплообменника.*

**Ключевые слова:** хлорсодержащие отходы, диоксины, термоокислительное обезвреживание, «мокрая» очистка, адсорбция, катализ, рекуператор

---

## Features energy saving technology and thermal-oxidative deactivation of chlorinated wastes

**Buryak I.V.** *iraburyak@yandex.ru*

**Rachmanov Y.A.** *rahmanovua2010@gmail.com*

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

*The basic parameters of dioxins in flue gases from waste incineration plants. The features of the technology of high-thermal-oxidative deactivation of chlorinated waste using methods of "wet" scrubbing in the application of the alkaline solution. Also presents methods of neutralization adsorption of dioxins using classic materials such as activated carbon mixed with calcium hydroxide and the use of modern materials such ADIOX®, and discussed in more detail the method of catalytic purification of exhaust gases from dioxins using fiberglass catalysts. The recommendations for the recovery of heat formed in the process used to obtain steam and hot water by using such methods as installing the recovery boiler and the plate heat exchanger.*

**Keywords:** chlorinated wastes, dioxins, thermo-oxidative decontamination, "wet" cleaning, adsorption, catalysis, recuperator

---

Одним из наиболее эффективных и универсальных методов ликвидации хлорсодержащих отходов является их термоокислительное обезвреживание, одним из недостатков которого является

наличие супертоксиантов – диоксинов (полихлорированных производных дибензо-*p*-диоксины (ПХДД) и фуранов (ПХДФ)) как в отходящих дымовых газах, так и в твердых остатках [1].

В соответствии с экологическими стандартами Евросоюза содержание диоксинов в отходящих газах установок по сжиганию отходов не должно превышать 0,1 мг эквивалента токсичности (ЭТ) смеси полихлорированных бифенилов и дибензо-*n*- диоксинов и дибензофуранов на 1 м<sup>3</sup> отходящих газов [2]. Предельно допустимые концентрации не должны превышать 0,5 пг/м<sup>3</sup> [3].

Для предотвращения образования диоксинов необходимо обеспечение полной деструкции и окисления органических компонентов в термическом реакторе при температуре  $t \geq 1500$  К, соблюдая время пребывания не менее 2 с при 6% избытке кислорода в газовой смеси. Для подавления нового синтеза ПХДД по тракту охлаждения дымовых газов помимо содержания концентрации органических веществ  $C_{\text{орг}}$  находит применение закалка (быстрое охлаждение) высокотемпературных газов путем впрыскивания воды, что позволяет практически мгновенно пройти температурный коридор 600 – 400 К. Время пребывания должно быть не более 1с [4]. Такой процесс реализуется при мокрой очистке отходящих газов в скруббере с использованием щелочного раствора.

Степень сорбционной фильтрации может быть выполнена в виде адсорбционной шахты, заполненной активированным углем, или состоять из двух блоков, в первый из которых (газоход или реактор) впрыскивается смесь активированного угля и гидроокиси кальция, а во втором (тканевый, рукавный фильтр) осуществляется улавливание сухой пыли и адсорбция диоксинов. В реакторе может быть реализован взвешенный кипящий слой, в который постоянно поступает указанная смесь реагентов, циркулирующая между реактором и фильтром и периодически заменяющаяся новым адсорбентом.

Смесь активированного угля и гидроокиси кальция имеет важное преимущество перед адсорбентом – активированным углем. Кроме свойства связывания загрязнителей, гидрат окиси кальция имеет еще одно положительное свойство – значительное увеличение температуры начала разогрева угля в смеси, что важно для безопасности процесса и дает возможность повысить температуру стадии улавливания до 240°C [5].

Поддержание высоких температур процесса термоокислительного обезвреживания требует значительных энергетических затрат как теплоты сгорания самих отходов, так и дополнительного топлива.

Снизить или компенсировать энергетические затраты на технологические нужды можно путем рекуперации теплоты охлаждения дымовых газов в интервале температур 1500 – 400 К.

При использовании испарительного скруббера для охлаждения и очистки газов в интервале температур 700 – 400 К предварительное охлаждение газов от 1500 К до 700 К можно осуществить в котле-утилизаторе для получения пара или горячей воды, используемых на объектах потребления. При этом полученный пар можно с помощью паровых двигателей (когенерационных установок) [6] применить для получения теплоты, механической и электрической энергии и т.д.

При использовании каталитических методов очистки в котле-утилизаторе можно более полно использовать теплоту охлаждения газов в интервале температур 1500 – 400 К.

Теплоту охлаждения дымовых газов также можно полезно использовать для подогрева воздуха в пластинчатых теплообменниках [7,8], допускающих температуру теплоносителя от 500 до 1400 К и возможность очистки и самоочистки газо-воздушного тракта рекуператора. Полученный горячий воздух может быть использован как в самом процессе термического окисления, так и для объектов потребления.

Предварительные расчеты показывают, что за счет реализации вышеуказанных мероприятий можно до 50% компенсировать и снизить энергетические затраты на термоокислительное обезвреживание хлорсодержащих отходов.

Выбор технологии и методов рекуперации теплоты должен определяться в зависимости от конкретных действий производства.

Также для обезвреживания хлорсодержащих углеводородов (винилхлорид, хлорпарафины и пр.) может быть использован метод каталитического окисления кислородом воздуха. При этом хлоруглеводороды окисляются до безвредных продуктов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и относительно легко утилизируемого  $\text{HCl}$  по суммарной реакции



Для осуществления процесса могут быть использованы катализаторы на основе стекловолоконистых носителей (СВК).

Такие катализаторы представляют собой благородные металлы, введенные в весьма малых количествах (0,01 – 0,05% вес.) в кремнеземную стекломатрицу. Проведенные исследования показали, что эти материалы проявляют уникальные каталитические свойства в ряде химических реакций. Это, главным образом, обусловлено способностью стекловолокон стабилизировать в объеме стекломатрицы высокодисперсные состояния переходных металлов (< 1нм).

Общей специфической чертой вариантов, реализующих поперечное протекание смеси через полотно катализатора, является их высокая фильтрующая способность по отношению к твердым и жидкокапельным примесям, которые могут содержаться в газообразном реакционном потоке, причем технологические последствия этой особенности при дожиге газов, содержащих окисляемые твердые и жидкие примеси, являются несомненным преимуществом.

На пилотной установке номинальной мощностью до 5 кг отходов в час на площадке Волгоградского филиала Института катализа СО РАН были проведены опыты по окислительной деструкции жидких хлорорганических отходов, которые являются частным случаем процесса глубокого окисления органических примесей в слоях СВК. При тестовой переработке кубовых остатков ректификации винилиденхлорида была достигнута реальная мощность установки по отходам до 8 кг/час, при этом остаточная концентрация исходных хлоруглеводородов в отходящих газах не превышала 0,05% об., а образования токсичных продуктов их неполного окисления ( $\text{CO}$ , элементарный хлор, фосген, диоксины) замечено не было. [10]

В настоящее время также набирает популярность материал ADIOX® — продукт, предназначенный для удаления диоксинов из дымовых газов, разработанный шведской фирмой «Гётаверкен Мильо» совместно с исследовательской лабораторией «Центр научных исследований», Карлсруэ (Германия).

Его принцип действия заключается в том, что путём диспергирования частиц угля внутри пластика создаётся материал для резкого уменьшения содержания диоксинов в дымовых газах. Попадая в материал ADIOX®, молекула диоксина прилипает к поверхности угольной частицы и не высвобождается при изменении концентрации в газе или его температуры, таким образом, не вызывая «эффекта памяти». [11,12]

Таким образом, реализация технологий по организации технологического процесса и аппаратурному его оформлению позволят осуществить обезвреживание диоксинов, поступающих с отходами на термическую переработку, и предотвратить их синтез в технологическом процессе.

### Список литературы

1. Первунина Р.И., Коноплев А.В., Сенилов Н.Б. НПО «Гайфун» В.В. Челюканов. К инвентаризации выбросов диоксинов на территории России. // Экология производства, 2006 № 9, с 40-46.
2. Трегер Ю.А., Карташов Л.М., Кришталь Н.Ф. Основные хлорорганические растворители. — М.: Химия, 1984. — 224 с.

3. *Ладыгин К.В., Осветицкая Н.Д., Рахманов Ю.А.* К вопросу предварительной оценки и методов снижения диоксинов в отходящих газах установок термоокислительного обезвреживания медицинских отходов // Научный журнал НИУ ИТМО: Серия «Экономика и экологический менеджмент». 2014. №1.
4. *Шелепчиков А.А.* Загрязнения окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксинами и диоксиноподобными веществами // <http://www.dioxin.ru/history/dioxin-info.htm>
5. *Бернадинер И.М.* Диоксины и другие токсиканты при высокотемпературной переработке и обезвреживании отходов. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 47 с.
6. *И.С. Трохин.* Современные паровые машины и энергосбережение в малой энергетике // Журнал Энергосбережение, 2013 г. № 3.
7. *Бурокова А.В., Рахманов Ю.А.* К вопросу рекуперации теплоты газов печей термообработки металлических изделий // Научный журнал НИУ ИТМО: Серия «Экономика и экологический менеджмент». 2014. №1.
8. *Злотин В.Е., Злотин Д.В., Калинин Н.М.* Эффективные рекуператоры тепла нового поколения. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.rosteplo.ru/Tech\\_stat/stat\\_shablon.php?id=2428](http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=2428)
9. А.Н. Загоруйко, Б.С. Бальжинмаев. Каталитические процессы на основе стекловолкнистых катализаторов. Химическая промышленность сегодня, 2011, № 2, с.2-11
10. *Загоруйко А.Н., Бальжинмаев Б.С., Бескопытный А.М., Коваленко А.П., Сергеев С.А., Гордон Е.П.* Пилотные испытания процесса окислительной каталитической деструкции хлорорганических отходов. // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта», Санкт-Петербург, 11-14 декабря 2007г., с. 198-199.
11. Безопасные технологии: материал ADIOX® – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.zaobt.ru/solutions/waste/adiox/> (дата обращения 16.11.2014)
12. *Петров В.Г.* Исследование термодинамики реакций полибромированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в установках по сжиганию отходов. Вестник Удмуртского университета, 2013, выпуск 1, с 22-27.

*Статья поступила в редакцию 18.11.2015 г.*