

Лекція – консультація “Термічне знешкодження рідких промислових відходів”

План

1. Основні поняття відходів
 - 1.1. Класифікація відходів промисловості
 2. Термічне знешкодження токсичних промислових відходів
 - 2.1. Рідиннофазне окиснення
 - 2.2. Гетерогенний каталіз
 - 2.3. Піроліз промислових відходів
 - 2.3.1. Окисний піроліз
 - 2.3.2. Сухий піроліз
 - 2.4. Вогнева переробка
 - 2.5. Переробка і знешкодження відходів з застосуванням плазми
- Висновки**

Лекція консультація майже не відрізняється від лекції прес-конференції. Після доповіді задають питання.

1. Основні визначення відходів

Відходами називають продукти діяльності людини у побуті, на транспорті, в промисловості, які використовуються або які можуть бути реально чи потенційно використані як в інших галузях господарства або в ході регенерації. Відходами виробництва є залишки матеріалів, сировини, напівфабрикатів, що утворилися в процесі виготовлення продукції і втратили повністю або частково свої корисні фізичні властивості. Відходами виробництва можуть вважатися продукти, що утворилися в результаті фізико-хімічної переробки сировини, видобутку і збагачення корисних копалин, отримання яких не є метою даного виробництва. Відходи споживання - непридатні для подальшого використання за прямим призначенням та списані в установленому порядку машини, інструменти, побутові вироби.

За можливостями використання, розрізняються перероблювані і не утилізовані відходи. Для перших існує технологія переробки і залучення у господарський обіг, для других в даний час відсутня.

1.1. Класифікація відходів промисловості

Промислові відходи найчастіше є хімічно неоднорідними, складними полікомпонентними сумішами речовини, з різними хіміко-фізичними властивостями, представляють токсичну, хімічну, біологічну, корозійну, вогне- і вибухонебезпечність. Існує класифікація відходів за їх хімічної природи, технологічними ознаками утворення, можливості подальшої переробки та використання.

1. Надзвичайно небезпечні. Відходи, що містять ртуть та її сполуки, в тому числі сулему (HgCl_2), хромовоокислий і ціаністий калій, сполуки сурми, в тому числі SbCl_3 - трихлорну сурму, бензапірен.

2. Високонебезпечні. Відходи, що містять хлористу мідь, що містять сульфат міді, щавлевокислу мідь, трьохокисну сурму, сполуки свинцю.

3. Помірно небезпечні. Відходи, що містять оксиди свинцю (PbO , PbO_2 , Pb_3O_4), хлорид нікелю, чотирьоххлористий вуглець.

При гострому травленні хлоридом нікелю (NiCl_2) виникає збудження, пригнічення; почервоніння слизових оболонок і шкіри; пронос. Тривала дія викликає зниження числа еритроцитів, але багатьма тваринами це переноситься не дуже болісно.

4. Малонебезпечні. Відходи, що містять сульфат магнію, фосфати, сполуки цинку, відходи збагачені корисними копалинами флотаційним способом із застосуванням амінів.

2. Термічне знешкодження токсичних промислових відходів

На сучасному етапі відкривається все більше можливостей істотно скоротити кількість не утилізованих відходів, які мають складний хімічний склад, і, як правило, їх переробка в корисні продукти або вельми скрутна на сучасному етапі, або економічно недоцільна.

2.1. Рідиннофазне окиснення

Рідиннофазне окиснення токсичних відходів виробництва використовується для знешкодження рідких відходів та осадів стічних вод. Суть його полягає в окисненні киснем органічних та елементоорганічних домішок стічних вод при температурі $150 - 350^\circ \text{C}$ і при тиску $2 - 28 \text{ МПа}$.

Інтенсивність окислення в рідкій фазі сприяє висока концентрація розчиненого у воді кисню, значно зростає при високому тиску. У залежності від тиску, температури, кількості домішок і кисню, тривалості процесу органічні речовини окислюються з утворенням органічних кислот (в основному CH_3COOH і HCOOH) або з утворенням CO_2 , H_2O і N_2 .

Елементорганічні сполуки в лужному середовищі окислюються з утворенням водних розчинів хлоридів, бромідів, фосфатів, нітратів і оксидів металів, а при окисненні азотовмісних речовин, крім нітратів, утворюється значна кількість амонійного азоту.

Для рідинноплазменного окислення потрібно менше енергетичних витрат, ніж для інших методів, але воно є більш дорогим. Крім цього до недоліків методу відноситься висока корозійність процесу, утворення накипу на поверхні нагрівання, неповне окислення деяких речовин, неможливість окислення стічних вод з високою теплою згорання.

Застосування методу доцільно при первинній переробці відходів.

2.2. Гетерогенний каталіз

Метод застосовується для знешкодження газоподібних і рідких відходів. Існують три різновиди гетерогенного каталізу промислових відходів.

Термокаталітичне окислення можна використовувати для знешкодження газоподібних відходів з низьким вмістом горючих домішок. Процес окислення на катализаторах здійснюється при температурах менших, ніж температура самозаймання горючих складових газу. У залежності від природи домішок і активності катализаторів окислення відбувається при температурі 250 - 400 ° С і в установках різних розмірів.

У термокаталітичних реакторах успішно окислюються СО, Н₂, вуглеводні, NH₃, феноли, альдегіди, кетони, пари смол, канцерогенні та інші з'єднання з утворенням СО₂, Н₂О, N₂. Ступінь окислення шкідливих речовин 98 - 99,9%. Для збільшення питомої поверхні катализації використовується пористі керамічні пристрої з Al₂O₃ і оксидів інших металів, які теж володіють каталітичною активністю.

Сучасні промислові катализатори глибокого окислення при температурі до 600 - 800 ° С не слід застосовувати при великому вмісту пилу і водяної пари. Непридатний метод і для переробки відходів, що містять висококиплячі і високомолекулярні сполуки, внаслідок неповноти окислення і забивання поверхні катализаторів. Не можна застосовувати термокаталітичне окислення при наявності у відходах навіть у невеликих кількостях Р, Pb, As, Hg, S, галогенів та їх сполук, так як це призводить до дезактивації і руйнування катализаторів.

Термокаталітичне відновлення використовується для знешкодження газоподібних відходів, що включають у себе нітрозні гази - містять NO_x.

Профазне каталітичне окислення, яке застосовується для перекладу органічних домішок стічних вод на парогазову фазу з подальшим окисленням киснем. При вмісті в стічних водах неорганічних і нелетких речовин можливо доповнення даного процесу вогневим методом або іншими видами знешкодження відходів.

У цілому методи гетерогенного каталізу недоцільно використовувати в якості самостійного способу знешкодження токсичних відходів, а тільки як окрему щабель у загальному, технологічному циклі.

2.3. Піроліз промислових відходів

Існує два різних типи піролізу токсичних промислових відходів.

2.3.1. Окисний піроліз

Окислювальний піроліз - процес термічного розкладання промислових відходів при їх частковому спалюванні чи безпосередньому контакті з продуктами згоряння палива. Даний метод можна застосовувати для знешкодження багатьох відходів, у тому числі «незручних» для спалювання чи газифікації: в'язких, пастоподібних відходів, вологих опадів, пластмас,

шламів з великим вмістом золи, забруднену мазутом, маслом та іншими сполуками землю, сильно запилених відходів.

Метод окислювального піролізу є перспективним напрямом ліквідації твердих промислових відходів і стічних вод.

2.3.2. Сухий піроліз

Це метод термічної обробки відходів забезпечує їх високоефективне знезаражування і використання в якості палива і хімічної сировини, що сприяє створенню маловідходних і безвідходних технологій і раціонального використання природних ресурсів.

Сухий піроліз - процес термічного розкладання без доступу кисню. У результаті утворюється піролізний газ з високою теплою згоряння, рідкий продукт і твердий вуглеводневий залишок.

У залежності від температури, при якій протікає піроліз, розрізняють:

1. Низькотемпературний піроліз чи напівкоксування (450 - 550 ° C). Даному виду піролізу характерні максимальний вихід рідких і твердих (напівкокс) залишків і мінімальний вихід піролізного газу з максимальною теплою згоряння. Метод підходить для отримання первинної смоли - цінного рідкого палива, і для переробки некондиційного каучуку в мономери, які є сировиною для вторинного створення каучуку. Напівкокс можна використовувати в якості енергетичного і побутового палива.

2. Середньотемпературний піроліз чи середньотемпературне коксування (до 800 ° C) дає вихід більшої кількості газу з меншою теплою згоряння і меншої кількості рідкого залишку та коксу.

3. Високотемпературний піроліз або коксування (900 - 1050 ° C). Тут спостерігається мінімальний вихід рідких і твердих продуктів і максимальне вироблення газу з мінімальною теплою згоряння - високоякісного пального, придатного для далеких перевезень, що утворюється у результаті зменшення кількості смоли і вмісту у ньому цінних легких фракцій.

Метод сухого піролізу одержує все більше поширення і є одним із найбільш перспективних способів утилізації твердих органічних відходів і виділення цінних компонентів з них на сучасному етапі розвитку науки і техніки.

2.4. Вогнева переробка

В основу вогневого методу покладено процес високотемпературного розкладу та окислення токсичних компонентів відходів з вмістом практично нетоксичних чи малотоксичних димових газів і золи. З використанням даного методу можливе отримання цінних продуктів: відбілюючої землі, активованого вугілля, вапна, соди та інших матеріалів. У залежності від хімічного складу відходів димові гази можуть містити SO_x, P, N₂, H₂SO₄, HCl, солі лужних і лужноземельних елементів, інертні гази.

Вогневий метод переробки токсичних промислових відходів класифікується в залежності від типу відходів та способами знешкодження:

1. Спалювання відходів, здатних горіти самостійно - найбільш простий спосіб; горіння відбувається при температурах не нижче 1200 - 1300 ° С. (слід зазначити, що даний спосіб не є доцільним зважаючи на деякі цінності горючих відходів та можливості їх використання в даний час або в майбутньому).

2. Вогнево-окислювальний метод знешкодження негорючих відходів - складний фізико-хімічний процес, що складається з різних фізичних і хімічних стадій. Вогняне окислення застосовано більшою мірою по відношенню до твердих і пастоподібних відходів.

3. Вогнево-відновлювальний метод використовується для знищення токсичних відходів без отримання будь-яких побічних продуктів, придатних для подальшого використання як сировини або товарних продуктів. У результаті утворюються нешкідливі димові гази і стерильний шлак, що скидається у відвал. Так можна знешкоджувати газоподібні і тверді викиди, побутові відходи та деякі інші.

4. Вогнева регенерація призначена для вилучення з відходів будь-якого виробництва реагентів, що використовуються у цьому виробництві, або відновлення властивостей відпрацьованих реагентів або матеріалів. Цей різновид вогневого знешкодження забезпечує не тільки природоохоронні, а й ресурсозберігаючі цілі.

Для досягнення необхідної санітарно-гігієнічної повноти знешкодження відходів необхідне, як правило, експериментальне визначення оптимальних температур, тривалості процесу, коефіцієнта надлишку кисню в камері горіння, рівномірності подачі відходів, палива і кисню. Перебіг процесу знешкодження в неоптимальних умовах призводить до появи компонентів у продуктах згорання і, в першу чергу, у димових газах.

При спалюванні на звалищах пластмас, синтетичних волокон, хлоровуглеводнів в димових газах можуть утворюватися токсичні речовини: СО, бензапірен, фосген, діоксини.

2.5. Переробка і знешкодження відходів із застосуванням плазми

Для отримання високого ступеня розкладання токсичних відходів, особливо які містять у своєму складі галогени, конструкція печі повинна забезпечувати необхідну тривалість перебування в зоні горіння, ретельне змішання при певній температурі вихідних реагентів з киснем, кількість якого також регулюється. Для придушення вмісту галогенів і повного їх переведення в галогеноводень потрібен надлишок води і мінімум кисню, останнє викликає утворення великої кількості сажі. При розкладанні хлорорганічних продуктів зниження температури веде до утворення високотоксичних і стійких речовин - діоксинів. Як стверджує автор роботи, недоліки вогневого спалювання стимулювали пошук ефективних технологій знешкодження токсичних відходів.

Застосування низькотемпературної плазми - один з перспективних напрямків у галузі утилізації небезпечних відходів. За допомогою плазми досягається висока ступінь знешкодження відходів хімічної промисловості, в тому числі речовин, що містяться в галоген органічних сполуках, медичних установ; ведеться переробка твердих, пастоподібних, рідких, газоподібних; органічних і неорганічних; побутових; канцерогенних речовин, на які встановлено жорсткі норми ГДК в повітрі, воді, ґрунті.

Плазмовий метод може використовуватися для знешкодження відходів двома шляхами:

- Плазмохімічна ліквідація особливо небезпечних високотоксичних відходів;
- Плазмохімічна переробка відходів з метою одержання товарної продукції.

Найбільш ефективний плазмовий метод при деструкції вуглеводнів з утворенням CO , CO_2 , H_2 , CH_4 . Безвідходний плазмовий нагрів твердих і рідких вуглеводнів призводить до утворення цінного газового напівфабрикату в основному водню та оксиду вуглецю - синтез-газ - і розплавів суміші шлаків, що не представляють шкоди навколишньому середовищу при похованні в землю, а синтез-газ можна використовувати як джерела пари на ТЕС чи виробництві метанолу, штучного рідкого палива. Крім цього, шляхом піролізу відходів можливе отримання хлористого і фтористого водню, хлористих і фтористих УВ, етанолу, ацетилену. Ступінь розкладання в плазмотроні таких особливо токсичних речовин як поліхлорбіфеніли, метилбромід, фенілртутьацетат, хлоро- і фторовмісні пестициди, поліароматичні барвники досягає 99.9998% з утворенням CO_2 , H_2O , HCl , HF , P_4O_{10} .

Розкладання відходів відбувається за такими технологічними схемами:

- Конверсія відходів у повітряному середовищі;
- Конверсія відходів у водному середовищі;
- Конверсія відходів у пароповітряному середовищі;
- Піроліз відходів при малих концентраціях.

Вибір того чи іншого способу переробки, можливість варіацій за кількісним співвідношенням реагентів дозволяють оптимізувати роботу установки для широкого спектру відходів за їх хімічним складом.

Існують найрізноманітніші модифікації плазмотронних установок, принцип їх конструкції та порядку роботи полягає в наступному: основний технологічний процес відбувається в камері, всередині якої знаходяться два електроди (катод і анод), зазвичай з міді, іноді порожнисті. У камеру під певним тиском, у заздалегідь встановлених кількостях надходять відходи, кисень і паливо, може додаватися водяна пара. У камері підтримується постійний тиск і температура. Можливе застосування каталізаторів. Існує анаеробний варіант роботи установки. При переробці відходів плазмовим методом у відновлювальному середовищі можливе одержання цінних товарних продуктів: наприклад, з рідких хлорорганічних відходів можна отримувати ацетилен, етилен, HCl і продукти на їх основі. У водневому

плазмотроні, обробляючи фтор -, хлорорганічні відходи, можна отримати гази, що містять 95 - 98% за масою HCl і HF.

Висновки

Підводячи підсумок всьому вищесказаному, можна сказати, що незважаючи на тривалість вивчення цієї проблеми, утилізація і переробка відходів промисловості, як і раніше не ведеться на належному рівні.

Гострота проблеми, незважаючи на достатню кількість шляхів рішення, визначається збільшенням рівня утворення і накопичення промислових відходів. Зусилля зарубіжних країн направлені, перш за все, на попередження та мінімізацію утворення відходів, а потім на їх рециркуляцію, вторинне використання і розробку ефективних методів остаточної переробки, знешкодження і остаточного видалення, а поховання лише відходів, що не забруднюють навколишнє середовище. Всі ці заходи, безперечно, зменшують рівень негативного впливу відходів промисловості на природу, але не вирішують проблему прогресуючого їх накопичення в навколишньому середовищі і, отже, наростаючої небезпеки проникнення в біосферу шкідливих речовин під впливом техногенних та природних процесів. Різноманітність продукції, яка за сучасного розвитку науки і техніки може бути безвідходною отримана і спожита, досить обмежена, досяжна тільки ряду технологічних ланцюгів і тільки високорентабельними галузями і виробничими об'єднаннями.

Питання для самоконтролю

1. Що таке термічне знешкодження токсичних промислових відходів?
2. Що представляє собою рідиннофазне окиснення токсичних відходів виробництва?
3. Охарактеризуйте різновиди гетерогенного каталізу промислових відходів.
4. Окисний піроліз.
5. Сухий піроліз.
6. Вогнева переробка відходів.
7. Переробка і знешкодження відходів із застосуванням плазми.

Список використаної літератури

1. Безотходная технология // Новое в жизни, науке, технике. – М.: Знание, 1983. – №11 – 386 с.
2. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 420 с.
3. Дмитриев В.И., Коршунов Н.Н., Соловьев Н.И. Термическое обезвреживание отходов хлорорганических производств // Химическая технология. – 2006. – №5 – 280 с.

4. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Л.: Химия, 1981. – 290 с.