

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

М.Ш. Баркан, Ю.М. Прохоцкий, И.В. Федосеев

Рассмотрено состояние с утилизацией трех многотоннажных экологически опасных отходов — осадков сточных вод (ОСВ), изношенных автомобильных шин (АШ) и твердых бытовых отходов (ТБО). Сжигание указанных отходов приводит к образованию весьма опасных веществ — полихлорированных дибензодиоксинов (ПХДД), полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и др.

Предложен инновационный способ утилизации этих отходов, основанный на деструктивном воздействии серной кислоты на органические вещества, в том числе полимеры. Утилизация ОСВ позволяет использовать все компоненты — тепловую энергию, минеральную часть и ценные цветные и редкие металлы. При утилизации АШ образуется углеродистый субстрат, который можно использовать как твердое топливо или в качестве дешевого сорбента для извлечения тяжелых металлов из сбросных или дренажных вод, а также при ликвидации последствий масштабных загрязнений природных вод нефтепродуктами. Шлаки и золы от сжигания ТБО содержат значительные количества ПХДД и ПАУ, которые могут быть обезврежены при сернокислотной деструкции.

Ключевые слова: отходы, утилизация, инновация, сернокислотная деструкция.

Интенсивное расширение промышленного производства и увеличение городского населения в развитых и развивающихся странах за последние десятилетия привели к резкому росту многотоннажных техногенных и биогенных отходов, что в значительной мере повысило уровень экологической опасности при их складировании.

К такого рода отходам следует отнести: осадки городских сточных вод (ОСВ), твердые бытовые отходы (ТБО) и резинотехнические отходы (РТО), отработанные автомобильные шины (АШ), транспортерные ленты, шланги и т. п.

Сейчас обычным способом утилизации этих отходов является сжигание. Однако, это имеет существенные недостатки:

- сложное аппаратное оформление технологии;
- загрязнение атмосферы весьма вредными веществами — полихлорированными дибензодиоксинами (ПХДД) и полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), которые являются основными загрязнителями в списке ЕС и России;
- образование шлаков и зол, содержащих как вредные вещества — ПХДД и ПАУ, так и ценные компоненты — цветные и редкие металлы, что требует их отдельной переработки.

В качестве альтернативной инновационной технологии утилизации этих отходов в данной статье рассматриваются процессы, основанные на химической деструкции органических веществ под воздействием серной кислоты.

Проведенные нами термодинамические расчеты показали, что серная кислота вызывает деструкцию практически всех классов органических веществ, присутствующих в указанных отходах, что приводит к образованию углеродной массы (угля) [1].

Осадки сточных вод. В России ежегодно образуется 70–80 млн м³ ОСВ с влажностью 96–97 % [2], а в Москве и Московской области более 3,5 млн м³ [3]. При этом подавляющая часть ОСВ складывается, что требует отчуждения огромных площадей городских земель. В странах ЕС ежегодно образуется в расчете на сухое вещество 6,5 млн т. ОСВ. Это делает утилизацию ОСВ одной из наиболее крупных и сложных проблем управления отходами во всех развитых странах [4], что отражено в ужесточении законодательства ЕС в области утилизации ОСВ [5].

Осадки сточных вод в независимости от места их образования достаточно близки по составу и содержат органические вещества с теплотворной способностью 17–26 ГДж/кг по

сухому веществу и неорганические, в том числе тяжелые металлы (ТМ). По оценкам авторов [1] только за последние 10 лет на территории РФ с депонированными ОСВ захоронено 30 тыс. т меди, 10 тыс. т никеля, 3 тыс. т кобальта, 10 тыс. т свинца, 100 тыс. т цинка и 350 тыс. т хрома. Их суммарная стоимость около 2 млрд долл.

К сожалению, все предлагаемые и уже используемые технологии утилизации ОСВ не предусматривают регенерации указанных металлов, что значительно снижает экономическую эффективность этих технологий. Так, в работе [3] изложены результаты исследований по утилизации ОСВ в качестве компонента при производстве керамзита. Однако при этом безвозвратно теряются все дорогостоящие ТМ.

Исходя из экономической целесообразности использования всех компонентов ОСВ, нами была предложена и опробована в лабораторных условиях химическая технология утилизации ОСВ, основанная на реакционной сушке осадков, в присутствии серной кислоты [6].

В процессе сушки происходит деструкция органических соединений, приводящая к образованию углерода и переходу ТМ в водорастворимые формы. После извлечения последних в растворе остается твердый порошкообразный продукт, состоящий из углерода и минеральной части с теплотворной способностью 15–17 ГДж/кг. Извлечение ТМ из растворов основано на известных гидрометаллургических методах, в том числе разработанных авторами [7, 8].

В данной технологии наиболее энергоемкой является операция реакционной сушки ОСВ, однако сейчас освоены методы обезвоживания осадков в присутствии флокулянтов с использованием центрифуг и ленточных пресс-фильтров, что позволяет получать осадки ОСВ с влажностью < 75 % [2, 9].

Отработанные резинотехнические изделия. Другим видом многотоннажных и практически не перерабатываемых отходов являются резинотехнические отходы (РТО), прежде всего это автомобильные шины (АШ).

Количество накопленных к настоящему времени РТО огромно. Так, только в США в 1999 г. было складировано на полигонах около 200 млн штук АШ [10].

Опасность для окружающей среды, а следовательно, и здоровья людей от изношенных шин, определяется следующим:

- под действием ультрафиолетового излучения, озона и других сильных окислителей происходит медленная деструкция резины и ее компонентов, что приводит к образованию и вымыванию природными водами целого ряда опасных веществ;

- нагромождения шин могут по тем или иным причинам загораться, а затушить их весьма трудно – известны случаи, когда депонированные шины горели в течение нескольких месяцев. Это приводит к образованию плотного дыма, содержащего частицы сажи и многочисленных вредных продуктов горения. Из неорганических веществ, прежде всего сернистого газа и оксидов азота, а из органических – многочисленных углеводородов и их производных, в том числе таких чрезвычайно вредных продуктов, как полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Сейчас известны три технологических направления утилизации АШ:

- использование резиновой крошки как добавки при изготовлении мягких кровельных материалов и асфальта;

- термохимическая модификация с последующим использованием при производстве новых АШ;

- сжигание АШ.

Наименее затратной технологией утилизации АШ является их сжигание и использование тепловой энергии. Следует отметить, что резина АШ разных марок может значительно отличаться по зольности. Так, АШ марки ВЛИ-5, по нашим измерениям, имеет зольность 2,41 %, а марки БЛ-85 – 10,33 %. По данным [1] основными потребителями шин как топлива являются цементное производство и целлюлозно-бумажные предприятия. Несмотря на экономическую целесообразность использования шин как топлива в цементных печах, ограничение

на их применение связано с изменением состава выбрасываемых газов и загрязнением окружающей среды. Действительно, как было показано в работе [2], при добавлении разрезанных шин к каменному углю, используемому в котельных, в количестве 2–6 %, наблюдалось увеличение суммарного содержания ПАУ в дымовых газах в 1,2–2 раза.

Таким образом, прямое использование отработанных автошин как топлива с экологической точки зрения недопустимо, и очевидна необходимость разработки альтернативных технологий утилизации этого вида многотоннажных отходов.

Такой технологией, по нашему мнению, может стать сернокислотная деструкция материала резины. Как было показано, нагревание резиновой крошки в концентрированной серной кислоте приводит к полной дегидратации резины и образованию углистого материала, а сера из резины и кислоты переходит в газовую фазу в виде сернистого газа. Последний легко перерабатывается в серную кислоту, которая таким образом является оборотным продуктом.

Предлагаемая технология включает три основных операции:

- измельчение АШ;
- сернокислотная деструкция резиновой крошки;
- регенерация серной кислоты.

Операции измельчения шин в значительной мере определяют экономические показатели всех технологий утилизации АШ. Энергетический анализ процесса измельчения АШ дан в работе [12].

В МГТУ им. Н.Э. Баумана был разработан принципиально новый взрывной способ измельчения шин, который снижает энергетические затраты на измельчение до 50 % [12, 13], что значительно улучшает экономические показатели процесса измельчения.

Процесс сернокислотной деструкции резины протекает ступенчато с образованием сульфокислот, сульфозэфиров, сульфонов и сульфоксидов, которые также могут являться товарными продуктами наряду с конечным углистым материалом.

Сульфопроизводные, как показали наши исследования, являются эффективными сорбентами ионов тяжелых металлов, что делает их перспективным материалом для обезвреживания дренажных вод свалок ТБО. Углистый материал может быть использован для сбора нефтепродуктов с поверхности природных вод.

Операция получения серной кислоты из сернистого газа хорошо отработана и технологически, и аппаратурно (сернокислотное производство) и не требует дополнительных исследований.

Таким образом, сернокислотную деструкцию можно рассматривать как альтернативную инновационную технологию утилизации отработанной резины, и прежде всего автомобильных шин.

Твердые бытовые отходы. ТБО являются основными многотоннажными отходами, и большая их часть сейчас депонирована на полигонах. Это не только приводит к отторжению значительных земельных площадей, но и наносит вред окружающей среде за счет загрязнения воздуха газами, образующимися при разложении ТБО (метан, сероводород, аммиак и др.), а в почвенные воды попадают ионы тяжелых металлов и ряд органических веществ.

Еще большую опасность создает горение ТБО на полигонах.

В России ТБО – многокомпонентная субстанция, в которой присутствуют пищевые отходы, древесные, бумага, различные полимерные материалы, металлы, резина, стеклокерамика и пр. Это является следствием сложившейся в России системы сбора ТБО, в то время как в странах ЕС существует отдельный сбор компонентов ТБО, что определяет и отдельные способы их утилизации.

Сейчас единственным способом утилизации ТБО в России является их сжигание на специализированных заводах. Высокое содержание в ТБО полимерных материалов приводит к тому, что при сгорании образуются в значительных количествах высокотоксичные полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Эти основные загрязнители частично попадают в атмосферу, но большая их часть концентрируется в шлаках и золе, особенно ее летучей части, где их содержание превышает ПДК в 1000 раз [13], поэтому золы и шлаки нельзя использовать при производстве строительных материалов (что все же делается), а необходимо направлять в специальные хранилища как высокотоксичные вещества.

В то же время содержание цветных и редких металлов в золах и шлаках достигает уровня рудного и техногенного сырья. Так, ежегодно со шлаками и золами только Мусоросжигательного завода № 2 г. Москвы теряется указанных металлов на сумму более 1 млн долл.

Мы считаем, что технология сернокислотной деструкции в применении к золам и шлакам от сжигания ТБО позволит разложить ПХДД, ПХДФ и ПАУ, извлечь цветные и редкие металлы, после чего эти материалы могут быть в полном объеме использованы в производстве стройматериалов, и таким образом утилизация ТБО станет полной.

Учитывая, что количество сжигаемых ТБО будет увеличиваться (пока альтернативы здесь нет), сырьевая база для сернокислотной деструкции шлаков и зол будет возрастать и обеспечивать экономическую целесообразность процесса.

* * *

Здесь мы остановились на рассмотрении возможности применения процесса сернокислотной деструкции для утилизации только многотоннажных отходов. Однако, существуют менее объемные, но весьма вредные отходы, которые опасны не только экологически, но и биологически, в частности медицинские отходы.

Прямое сжигание таких отходов опасно, а захоронение в ряде случаев недопустимо. Поэтому сернокислотную деструкцию можно рассматривать как перспективную инновационную технологию для утилизации более широкого круга отходов, что делает целесообразным расширение исследований по этому направлению.

Список литературы

1. Баркан М.Ш., Федосеев И.В., Логинова А.Ю. Технологические основы и техникоэкономические возможности использования серной кислоты в утилизации отходов // Экология и промышленность России, 2008, август.
2. Жуков Н.Н. Состояние и перспективы развития сооружений по обработке водопроводных и канализационных осадков в городах России // Водоснабжение и канализация, 2002, №12.
3. Использование осадков сточных вод // Водоснабжение и канализация, 2000, №3.
4. Селивановская С.Ю., Латынова В.З. Обоснование системы экспериментальной оценки класса токсичности осадков сточных вод и выбора способов их утилизации // Экологическая химия, 2001, 10 (2).
5. Паенк Т., Законодательство Европейского Союза в области утилизации осадков // Водоснабжение и канализация, 2003, №1.
6. Федосеев И.В., Баркан М.Ш. Утилизация осадков городских сточных вод // Экологические приборы и системы, 2001, №6.
7. Баркан М.Ш., Тихонова Л.А., Федосеев И.В. Регенерация отходов производства медного проката // Экологические приборы и системы, 2002, №6.
8. Баркан М.Ш., Федосеев И.В., Встовский В.П. и др. Патент РФ №2098484, 1997.
9. Гумен С.Г., Васильев Б.В., Морозова С.В. Реагентно-тепловая обработка осадков сточных вод // Водоснабжение и канализация, 2001, №4.
10. Brown K.M. Commings P. et. al. // Natur Resour D., 2001, v.4, №1.
11. Леонов Д.И., Леонов И.В. Энергетический анализ машин измельчения изношенных шин // Экология и промышленность России, 2001, апрель.
12. Патент РФ №2140358.
13. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. СПб.: Анатомия, 2000.