

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ

Калинихин О.Н., ас., Краснянский М. Е., к.х.н., проф.,

Панасенко А. И., к.т.н., проф.

Донецкий национальный технический университет

83000, г.Донецк, Артема 58

info@dgtu.donetsk.ua

Представлены результаты исследования состава газов сжигания смесей твёрдых бытовых отходов и смолистых отходов коксохимических предприятий, приведено обоснование выбора оптимального состава смесей и условий их сжигания.

Ключевые слова: твёрдые бытовые отходы, отходы коксохимии, сжигание, утилизация.

Results of research the gases structure burning mixes of firm household waste products and resinous waste products by coke chemistry the enterprises are submitted, the substantiation of a choice of optimum structure of mixes and conditions of their burning is resulted.

Key words: firm household waste products, coke chemistry waste products, burning, utilization.

Введение. В последнее десятилетие всё большее значение в сфере утилизации твёрдых бытовых отходов (ТБО) приобретают методы, направленные на получение вторичного топлива из отдельных компонентов ТБО. Так, в США и ЕС с начала 70 -х годов проводятся работы по переработке бытовых отходов в твёрдое топливо Refuse Derived Fuel (RDF), которое длительное время можно хранить и транспортировать на относительно большие расстояния.

Сжигание RDF оказывает значительно меньшее воздействие на окружающую среду, чем сжигание ТБО. Сжигание такого рода твёрдых топлив в промышленных процессах имеет несколько преимуществ, таких как: экономия невозобновляемых топливных ресурсов, отсутствие противоречий с социальными проектами по раздельной сортировке ТБО, высокая гибкость технологии процесса переработки, позволяющая производить быструю экономическую и экологическую корректировку качества товарного продукта.

Анализ предыдущих исследований. Понятие RDF охватывает достаточно широкий диапазон различных видов твёрдого топлива на основе промышленных и бытовых отходов. Известны топливные смеси, включающие в свой состав обезвоженные осадки сточных вод, некоторые виды твёрдых промышленных отходов, частицы биомассы, и др.

Что касается производства топлива на основе компонентов ТБО, то наибольшую известность получили смеси, включающие переработанные упаковочные материалы, а также пищевые отходы, остатки бумаги, пластика и текстиля.

Показатель количества RDF, произведенного из одной тонны ТБО, определяется системой сбора ТБО, типом процесса получения топлива и рыночными требованиями к конечному продукту. Значение данного показателя в странах ЕС колеблется в пределах 250-750 кг RDF [1].

В свою очередь, практика утилизации RDF на специализированных предприятиях показывает, что введение в состав топлив промышленных отходов, обладающих высокой теплотворной способностью, позволяет существенно сократить затраты на их сжигание.

Очевидно, что такого рода опыт не может быть не учтён Украиной, в которой образуется количество ТБО не менее 35 млн. м³ отходов в год. Тем более что, существующие ныне в Украине предприятия по сжиганию несепарированных ТБО вследствие ряда причин [2] не оправдывают себя как с экологической, так и экономической точки зрения.

При этом следует отметить, что помимо значительных объёмов ТБО, в нашей стране накоплено около 30 млрд. тонн промышленных отходов. Ежегодно образуется 1,4-1,6

млрд. т промышленных отходов, 410-430 млн. т из которых представляют интерес в качестве сырья для термической переработки.

Следовательно, определённые виды данных отходов следует рассматривать в качестве потенциальных теплотворных добавок во вторичном топливе на основе отдельных компонентов ТБО.

Совместная утилизация в таком случае будет иметь более ощутимый природоохранный эффект. Естественно, что правом приоритета в качестве подобной добавки должны пользоваться отходы, способствующие улучшению конечных характеристик получаемых топлив.

Так, достаточно перспективным в свете исследований, проведённых авторами [3], выглядит производство вторичного топлива на основе ТБО с использованием отдельных видов отходов коксохимических заводов (КХЗ), способных выступать не только в качестве теплотворной добавки, но и в качестве эффективного связующего компонента.

Важнейшим лимитирующим фактором, определяющим пригодность использования той или иной технологии термической утилизации ТБО, является её природоохранный аспект. Очевидно, что последний напрямую определяется характером продуктов термического распада, мигрирующих в окружающую среду и способных оказать на неё негативное воздействие.

Именно анализ продуктов термического распада стал основой общепризнанной европейской методики анализа жизненного цикла продукта (АЖЦП) применительно к методам термической утилизации ТБО [4]. В отношении RDF наибольший интерес представляет анализ газообразных продуктов сжигания такого топлива.

Цель работы изучение характера изменения состава газообразных продуктов сжигания топливных брикетов на основе компонентов ТБО и смолистых отходов КХЗ в зависимости от типа добавки отходов КХЗ.

Задачи исследования:

- 1) Определение вида статистических зависимостей, связывающих характер изменения состава газов сжигания с видом и количеством добавляемых отходов КХЗ;
- 2) Разработка рекомендаций относительно оптимального состава смесей ТБО и отходов КХЗ, исходя из минимальной величины токсичности смеси.

Материалы и результаты исследования. Экспериментальные исследования предполагали принятие ряда начальных условий, касающихся состава и характеристик используемого сырья:

- 1) Используемые в исследованиях ТБО были приготовлены "искусственно", что объясняется необходимостью подбора такого их состава, который бы соответствовал установленным среднестатистическим показателям коммунальных служб Украины;
- 2) Процесс приготовления искусственных проб ТБО учитывал обязательные нормативы его предварительной сепарации, являющейся стандартным требованием стран Евросоюза;
- 3) Соотношение ТБО и смолистых отходов КХЗ, по мнению авторов, должно находиться в диапазоне от 60 % масс. к 40 % масс. до 90 % масс. к 10 % масс., т. к. конечная задача - крупномасштабная утилизация ТБО.

Основными стадиями получения исходной рабочей смеси ТБО были: подбор основных компонентов смеси; дробление исходных компонентов до среднего размера 5 мм; дозирование и смешение компонентов ТБО; увлажнение пробы до величины средней влажности.

В качестве компонента ТБО "пищевые отходы" использовались сухие комбинированные корма для животных. Доведение величины влажности ТБО до нормативных 30 % осуществлялось добавлением в рабочую смесь дистиллированной воды.

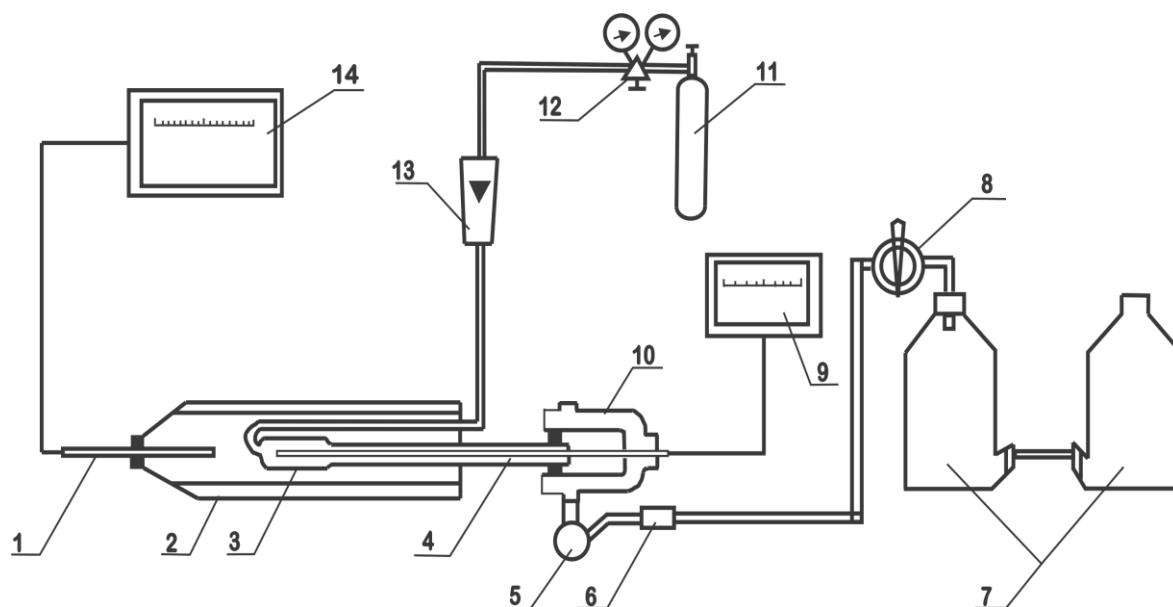
Морфологи-ческий состав бытовых отходов, соответствующий изложенным выше требованиям, представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав ТБО

Компонент ТБО	Содержание компонента в отходах, % масс.
Бумага, картон	35
Пищевые отходы	40
Пластик	2
Металл	1
Строительный мусор	2
Текстиль	3
Стекло	1
Садовые отходы	4
Отсев (менее 15 мм)	10
Прочие	2
Всего	100

В качестве добавки к ТБО использовались каменноугольные фусы(Ф) и кислая смолка(КС) Рутченковского коксохимического отделения ОАО “Донецккокс”. Отходы КХЗ добавлялись к ТБО после предварительного нагрева на водяной бане до температуры 80°С в течении 15 мин. Для испытаний готовили по 3 образца каждого из испытуемых составов в виде “лепёшки” с массой 20 г. Образцы кондиционировались в лабораторных условиях не менее 24 ч и затем взвешивались с погрешностью не более 0,0002 г.

Исследования проводились на лабораторной установке для термического разложения образцов, представленной на рисунке 1.



1,4 – Термоэлектрические преобразователи; 2 – Печь; 3 – Реакционный сосуд; 5 – Сборник смолистых веществ; 6 – Дымный фильтр; 7 – Сборник; 8 – Кран; 9 – Милливольтметр; 10 – Холодильник; 11 – Баллон со сжатым воздухом; 12 – Редуктор; 13 – Ротаметр; 14 – Потенциометр.

Рисунок 1 - Схема лабораторной установки для термического разложения образцов

Испытания проводились в следующем порядке. Образец помещали в реакционный сосуд, рисунок 2.

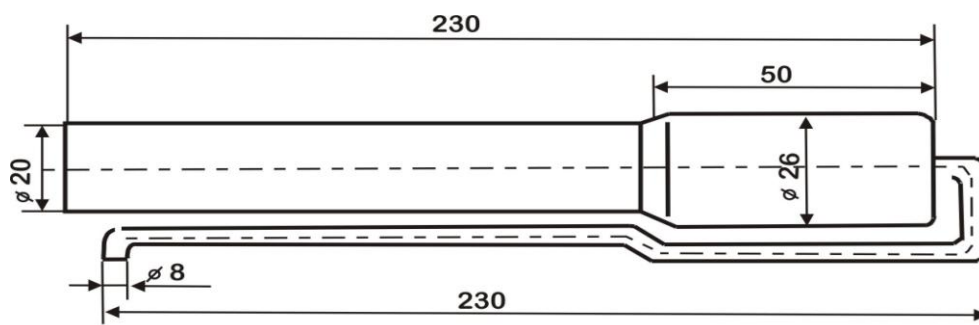


Рисунок 2 - Сосуд реакционный

Сосуд вводился в трубчатую печь 2, нагретую до заданной температуры, фиксируемой термопарой 1 и регистрируемой потенциометром 14. В течение 20 мин через реакционный сосуд с объемной скоростью 0,2 дм³/мин подавали воздух и фиксировали температуру воздуха над образцом с помощью термопары 4, подключенной к милливольтметру 9. Разность температур в печи и над образцом не превышала 20 °С.

Во время сжигания образцов фиксировались температура и давление в лабораторном помещении для пересчёта объёма выделяющейся газозвушной смеси на стендовые условия согласно ГОСТ 12.1.005. Газозвушную смесь, образующуюся при горении и термодеструкции, в зависимости от метода анализа, собирали в газосборник или абсорбировали в поглотителях, после чего анализировали на содержание вредных веществ различными методами химического анализа, обеспечивающими специфичность определения с суммарной погрешностью измерения, не превышающей ± 5 %.

В газозвушной смеси определяли концентрации основных вредных веществ (оксида и диоксида углерода, сероводорода, диоксида серы, хлорида водорода, цианида водорода, формальдегида и фенола, оксидов азота) по различным стандартным методикам с помощью следующих приборов: хроматографа “Поиск” (з-д “Хроматограф”, Москва); газоопределителя химического “ГХ-М”, фотоколориметра “ФЭК-56-2”.

Отсутствие в перечне таких веществ, как диоксины и фураны, объясняется недостаточным развитием аналитической базы по выявлению данных токсикантов в Украине. Однако исследование даже такого ограниченного списка компонентов позволяет судить об основных изменениях, происходящих в газовых смесях при введении в топливные брикеты в качестве добавок отходов КХЗ.

В качестве базового экспериментального плана был принят полный трёхфакторный план [5]. Выбор температуры сжигания смесей в качестве экспериментального фактора обосновывается как её количественным влиянием на выход вредных веществ, так и необходимостью анализа преимуществ высокотемпературного сжигания смесей.

Выбор верхнего и нижнего уровня данного фактора производился с учётом условий высокотемпературного сжигания на современных мусоросжигающих заводах (МСЗ) и условий сжигания ТБО на отечественных инсценирующих устройствах [6].

Соответствующие плану факторы, а также интервалы их варьирования представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Натуральные значения факторов и интервалы их варьирования в эксперименте

Факторы	Натуральная форма	Основной уровень	Интервал варьирования	Уровни	
				верхний	нижний
Добавка кислой смолки (X ₁), %	KS	20	20	40	0
Добавка фусов (X ₂), % масс.	F	20	20	40	0
Температура сжигания (X ₃), °С	T	850	150	1000	700

Расчёт коэффициентов уравнения регрессии, определение дисперсии воспроизводимости, проверка значимости коэффициентов уравнения регрессии и проверка адекватности уравнения регрессии проводились по стандартной методике [5].

В качестве показателей, характеризующих значимость коэффициентов уравнений регрессии, использовался показатель ожидаемого уровня доверительной вероятности (p-Value), а для оценки адекватности полученного уравнения и обоснования степени регрессионного уравнения использовался коэффициент детерминации (R^2).

Значения концентрации загрязняющих веществ, полученные по результатам проведения экспериментов, представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения концентрации веществ, полученные по результатам проведения экспериментов

№ опыта	Величина концентрации, мг/м ³								
	CO	CO ₂	SO ₂	H ₂ S	C ₆ H ₅ OH	NO ₂	HCl	HCN	CH ₂ O
1	678	203636	8,77	13,67	5,71	41	0,20	0,12	19,78
2	761	194311	144,74	145,78	32,10	51	0,19	0,68	18,89
3	707	215632	34,97	33,61	21,22	47	0,22	1,10	14,45
4	700	181351	177,28	68,12	20,76	38	0,18	1,43	29,07
5	431	319002	12,06	0,34	1,34	98	0,33	0,08	10,06
6	438	268677	158,61	111,61	26,77	101	0,26	0,59	11
7	501	289783	40,03	21,82	18,41	88	0,30	0,91	9,78
8	392	221670	191,06	34,85	19,25	81	0,22	1,21	27,71

Уравнения, полученные по результатам обработки экспериментальных данных составляющие математическую модель линейной формы, представлены ниже.

$$SO_2(KS, F, T) = 68,77 + 4,20 \times KS + 1,22 \times F + 0,0043 \times T \quad (R^2=91), \quad (1)$$

$$CO_2(KS, F, T) = -0,000015 - 2025,55 \times KS + 507,00 \times T \quad (R^2=90), \quad (2)$$

$$CO(KS, F, T) = 21114,99 - 18,06 \times T \quad (R^2=77), \quad (3)$$

$$H_2S(KS, F, T) = -77,80 + 14,53 \times KS + 3,48 \times F - 0,01 \times T - 0,24 \times KS \times F - 0,01 \times KS \times T \quad (R^2=78), \quad (4)$$

$$NO_2(KS, F, T) = -202,52 + 0,32 \times T \quad (R^2=92), \quad (5)$$

$$HCl(KS, F, T) = -0,17 - 0,002 \times KS + 0,0005 \times T \quad (R^2=69), \quad (6)$$

$$HCN(KS, F, T) = -0,65 + 0,03 \times KS + 0,01 \times F + 3,3 \times 10^{-14} \times T - 0,0005 \times KS \times T \quad (R^2=66), \quad (7)$$

$$C_6H_5OH(KS, F, T) = -20,64 + 1,94 \times KS + 1,29 \times F - 0,065 \times KS \times F \quad (R^2=76), \quad (8)$$

$$CH_2O(KS, F, T) = 50,84 - 0,4 \times KS + 0,54 \times F - 0,036 \times T + 0,041 \times KS \times F \quad (R^2=68), \quad (9)$$

где KS, F, T – натуральные значения факторов.

Полученная система уравнений позволяет определить величину выхода каждого из исследуемых газовых компонентов для фиксированных составов смесей и значений температуры ведения процесса (т. е. величину отклика).

Статистический анализ полученных уравнений показал, что в выбранных пределах изменения экспериментальных факторов или, иначе говоря, в выбранной степенной

области факторного пространства линейное уравнение достаточно для описания процесса (поверхности отклика).

Система уравнений позволяет произвести сравнение альтернатив использования того или иного вида добавки, исходя из величины эмиссии компонентов газовой смеси и расчётного показателя коэффициента токсичности:

$$Y_t = \frac{C}{ПДК_{м.р.}}, \quad (10)$$

где C – наблюдаемая концентрация вещества, мг/м³;

$ПДК_{м.р.}$ – предельная максимально разовая концентрация вещества, мг/м³ [7].

Анализ полученных величин коэффициента токсичности показал, что наиболее выгодным вариантом сжигания является его высокотемпературный вариант, а оптимальным видом добавки отходов КХЗ является добавка каменноугольных фусов.

В свою очередь, основными веществами, определяющими токсичность газовых смесей являются, сероводород и оксид углерода.

На рисунке 3, представлена диаграмма, отображающая зависимость суммарного коэффициента Y_t , рассчитанного на основании полученных уравнений (для комбинаций смесей 60 + 40 %), от температуры ведения процесса сжигания смесей и вида добавки отходов КХЗ.

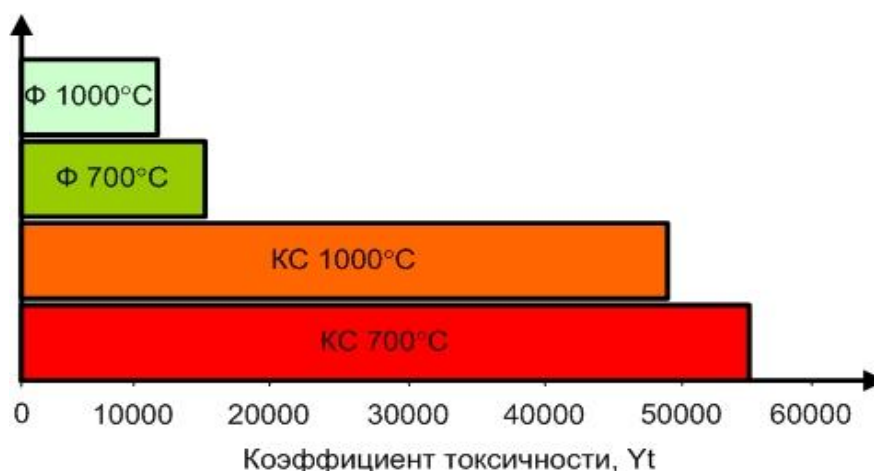


Рисунок 3 - Зависимость суммарного коэффициента токсичности от типа добавки отходов КХЗ и температуры сжигания образцов

Выводы. Проведённые экспериментальные исследования позволили получить математические модели, которые связывают изменения состава газов сжигания смесей ТБО и смолистых отходов КХЗ с видом и количеством добавляемых промышленных отходов.

Полученные в результате сжигания газовые смеси отличает высокое содержание фенола и формальдегида, однако основными веществами, определяющими токсичность газовых смесей, являются сероводород и оксид углерода.

Анализ полученных в работе коэффициентов токсичности, показал, что наибольшая величина коэффициента токсичности наблюдается в случае низкотемпературного сжигания смесей ТБО и кислой смолки.

По результатам исследований были определены оптимальный состав RDF и оптимальная температура сжигания. Оптимальным составом RDF, отвечающим минимальному значению коэффициента токсичности для совместного сжигания ТБО и отходов КХЗ, является смесь ТБО + каменноугольные фусы (60 % + 40 % масс.). Оптимальной температурой сжигания смесей является температура 1000 °С.

Полученные результаты наряду с уже существующими исследованиями авторов относительно твёрдого остатка сжигания смесей [8] могут стать основой для проектирования технологии производства RDF из ТБО и смолистых отходов КХЗ, а также технологии их совместной термической переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Costs for Municipal Waste Management in the EU: Final Report to DG Environment, European Commission. 2002 -Brussels,- P.12.
2. Косцов Е.Н., Рыжавский А.З., Осипенко В.Д., Тканов Е.А. О мусоросжигании в Украине // Экотехнологии и ресурсосбережение, 1997. - № 6. - С.65 - 68.
3. Калинихин О.Н. Топливные брикеты на основе смесей бытового мусора и смолистых отходов коксохимического производства // Вісник Донецького університету, 2006. - Серія А., № 1. - С. 162-168.
4. Life Cycle Analysis of Substitute Liquid Fuels used in Cement Kilns // UK For Cleanaway - London 13-16 June 2000: Ltd. Entec.- London,- P.10.
5. Богданович Н.И. Расчёты в планировании эксперимента. – М.: Химия, 1978. – 124 с.
6. Глотов В.С. Перспективы развития МСЗ в России // Семинар “Утилизация отходов большого города”.- Москва, 19-21 октября 1993: Тез. докл. – Москва, - С.12.
7. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферный воздух. Справочник. – Л.: Химия, 1987 – 192 с.
8. Калинихин О.Н., Краснянский М.Е. Загрязнение тяжелыми металлами природной среды при термической утилизации твердых бытовых и промышленных отходов. // “Людина і довкілля.” Проблеми неоекології (Збірка наукових праць Харківського національного університету ім. Каразіна). 2006. -№ 7. - С. 116-121.