

**ОПЫТ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

© 2012 Борисенко А.Л., к.т.н.,
Авилова Н.И., Близнюкова М.И.,
Малахова Т.Я. (УХИН)

В статье представлен анализ применения пиролитической переработки отходов в мировой и отечественной практике, описана технология переработки (утилизации или термообезвреживания) органосодержащих отходов и побочных продуктов, основанная на технологических и инфраструктурных особенностях современного коксохимического производства.

The article describes the domestic and foreign experience of using of the technology of treatment (utilization or thermodefusing) of organic wastes and by-products, based on the the technology and infrastructure features of a modern coke production.

Ключевые слова: органосодержащие отходы, коксохимические вторичные продукты, пиролиз, специальные установки, коксовые печи.

.....
Переработка органосодержащих отходов методом пиролиза на современном этапе развития науки и техники получает все большее распространение и относится к наиболее перспективным способам их утилизации.

Согласно классификации, предложенной в [1, 2], различают следующие основные виды технологических способов переработки отходов:

– способы, относящиеся к утилизационным или к способам защиты окружающей среды (воздушной, водной, почв), получившие преимущественное распространение в процессах специальной переработки вторичного сырья или обработки отходов (например, обезвреживания);

– способы, относящиеся к индустриальным, аналогичные применяемым для первичного сырья. При этом отходы перерабатываются совместно с первичным сырьем по схемам и на оборудовании, предназначенном для этого сырья.

В настоящее время в мировой практике функционируют различные типы специальных утилизационных установок по переработке широкого спектра органических отходов пиролитическим методом.

Так, польским объединением Sp.z o.o “Poljus”, г. Гданьск, разработана установка по утилизации органосодержащих отходов, основанная на их термическом разложении быстрым пиролизом без доступа кислорода (воздуха) при температуре менее 700 °С [3]. В результате пиролиза органическая часть отходов преобразуется в газообразное, жидкое и твердое топливо. Часть газообразного топлива сжигается в пиролизном реакторе для поддержания необходимой температуры теплоносителя – атмосферного воздуха. Оставшаяся часть газообразного топлива, а также жидкое и твердое топливо в виде топливной суспензии сжигаются в различных

(газопоршневых, газотурбинных, газодизельных и др.) электростанциях с получением необходимой электроэнергии. Основные требования к отходам – предварительное дробление до частиц менее 10 мм.

Технологическое оборудование выполнено по блочно-модульным вариантам различной производительности (1,2-23,0 т/ч или 10500-200000 т/год отходов). Технология имеет патентную защиту.

Средний выход продукции из одной тонны отходов (кг)

Отходы (влажность, %)	Продукты				
	пар водяной	горючий газ (3500 ккал/кг)	жидкое топливо (5500 ккал/кг)	твердое топливо (7000 ккал/кг)	или электроэнергия, кВтч
Твердые бытовые (30)	300	135	275	135	1270
Канализационные (80)	800	25	50	25	210
Животноводства (80)	800	50	100	50	420
Сельскохозяйственные (солома)	-	230	520	150	1840
Целлюлозно-бумажного производства (лигнин) (35)	350	100	400	100	1110
Лесозаготовительные (40)	400	60	460	40	1040
Изношенные шины	-	300	500	100	2550

По данным [4] в республике Татарстан (Российская Федерация) разработана пиролизная установка, предназначенная для переработки органических отходов/веществ с целью обеспечения различными видами энергии предприятий промышленности и сельского хозяйства, фермерских хозяйств, частных домов. Установка позволяет перерабатывать практически любые органические вещества: древесные отходы, отходы сельскохозяйственного производства, твердые бытовые отходы; органические полезные ископаемые (угли, торф), которые не используются вследствие низкой калорийности; полимерные материалы; тяжелую нефть и отходы переработки нефти (битумы, асфальты) и т.п.

ООО «ТехноПромСервис» разработало пиролизную установку нового поколения «РеЛаст» по переработке утильного

резиносодержащего сырья [15]. В отличие от имевшихся образцов установка «РеЛаст» аккумулировала новейшие технические решения, обеспечивающие ее высокую надежность в эксплуатации, степень механизации, управления производственным процессом и его автоматизацию. Применяемые новые решения защищены патентами РФ. Продуктами переработки являются:

1. Пиролизное печное топливо, обладающее высокими потребительскими свойствами: по калорийности оно на 15 % превышает дизельное минеральное топливо, имеет температуру замерзания ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержание серы – ниже 1 %. При этом жидкий продукт находит и более широкое применение в химической промышленности в качестве технологических добавок. Также жидкий продукт может быть получен на установке в виде отдельных углеводородных

продуктов – мазутных, соляровых и бензиновых фракций.

2. Металлический лом (металлокорд), используемый в металлургии.

3. Технический углерод, используемый как твердое топливо, удобрение, сорбент для разлитых нефтепродуктов, наполнитель фильтров для очистки воды, пигмент в лакокрасочной промышленности, в бетонном производстве и др.

4. Пиролизный газ, используемый как горючее для функционирования пиролизной установки, для получения пара и электроэнергии.

В настоящее время в Украине также разработано много различных пиролизных установок для переработки органических отходов [6]. Принцип действия и конечные продукты практически аналогичны описанным выше.

Так, например, УкрГНТЦ «Энергосталь» и ЧНПП «Фантомаш» разработали технологию и оборудование для утилизации изношенных автомобильных шин методом термохимической деструкции (ТХД) с получением альтернативных ликвидных топливных энергоресурсов [7]. Смесь получаемых жидких углеводородов используется в качестве заменителя мазута, твердый углеродсодержащий остаток используется как заменитель каменного угля, топливный газ используют в этом же процессе для энергообеспечения установки ТХД.

Также представляют интерес исследования ДонГТУ по переработке смесей углеродистых промышленных и бытовых отходов (ПБО) с получением твердого топлива и зольных остатков для производства стройматериалов [8, 9]. Предложен процесс термической деструкции (термолиза) в наклонных термолизных печах (НТП). Эксперименты по компаундированию и брикетированию отходов, влиянию состава компаунд-смесей на свойства и выход продуктов термолиза и получение твердого термолизного топлива проводили в промышленной коксовой печи

АКХЗ. Брикетты делали из измельченной массы углеродистых ПБО с добавлением шлама углеобогащительной фабрики и связующего – кислой смолки сульфатного отделения, загружали их в «спутники» и подвергали коксованию вместе с угольной шихтой. Исследования свойств полученного твердого термолизного топлива показали, что его можно использовать при сжигании в топках для получения энергии или в качестве бездымного бытового топлива.

К индустриальным способам переработки отходов относится, например, применяемая в коксохимическом производстве практика возврата в технологический цикл любых специфических отходов и побочных продуктов, не находящих сбыта в определенный момент времени; использование металлолома в сталеплавильных агрегатах, металлургических шлаков и железосодержащих отходов в производстве портландцемента, получение серной кислоты из отходящих газов конвертерного, обжигового и других переделов медеплавильных заводов, товарной продукции из отработанных масел и отходов нефтехимии и др.

Применимость современных металлургических технологий и агрегатов для переработки отходов, в т.ч. и бытовых, исследовалась на ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» [10]. В частности, здесь был разработан один из вариантов отраслевого и межотраслевого рециклинга в коксохимическом производстве. При этом коксовая батарея рассматривается не только как агрегат для производства кокса, но и как реактор для утилизации различных техногенных углеродсодержащих отходов собственных и других отраслей промышленности и потребления. Жидкие отходы и побочные продукты (кислая смола, полимеры бензольного отделения, отходы производства фталевого ангидрида, некондиционные смолы) подаются в шихту на коксование через установку утилизации химических отходов.

Твердые – осадок пека, отходы ЦФА, осадки из аммиачных колонн и др. подаются в шихту через вагоноопрокидыватель и углеподготовительный цех. В результате внедрения данной работы все жидкие и твердые отходы и попутные продукты коксохимического передела ОАО «ЗСМК» на 100 % утилизируются в шихте, подающейся на коксование.

В лабораторных и опытно-промышленных условиях предприятия проведены исследования возможности утилизации в угольной шихте при производстве кокса отходов других производств и твердых бытовых отходов (ТБО). Исследуемыми материалами служили измельченные отработанные автошины (без извлечения металлокорда), пластиковые бутылки, фусы из хранилищ смолы, ТБО, в состав которых входили текстиль, дерево, бумага, пластик, резина, кожа. Все отходы вводились в шихту в количестве 1-7 %.

Японской фирмой «Nippon Steel» разработана, исследована и применена в промышленном масштабе технология рециклинга пластиковых отходов с утилизацией в коксовых печах [11]. Перед использованием бытовые пластиковые отходы подготавливали по следующей схеме: удаляли металлические включения с помощью магнитной сортировки; затем грубо измельчали в дробилке, а чужеродные материалы удаляли с помощью сепаратора. Окончательное измельчение производили до крупности около 10 мм, с последующим уменьшением объема материала в агломерате (шнековой мешалке) при 120 °С. После этого пластическую массу дробили до крупности около 25 мм, охлаждали, смешивали с углем и загружали в печь. Промышленные коксования угольной шихты с добавлением пластиковых отходов показали, что при массовой доле последних 1 % от угля качество кокса не ухудшается. Использование 1 % пластиковых отходов в шихте для коксования в масштабах черной металлургии Японии эквивалентно

утилизации до 500 тыс. т/год таких отходов.

Известны другие способы индустриальной утилизации и обезвреживания различных отходов пиролизическим методом с использованием камер коксования коксовых печей [12, 13].

В Украине основные принципы и направления государственной политики в сфере обращения с отходами установлены Законом «Об отходах» [14]. Инфраструктура современного коксохимического производства позволяет реализовать их, используя собственные производственные мощности.

УХИНОм разработана комплексная технология, обеспечивающая функционирование безотходного технологического цикла коксохимического производства с замкнутыми материальными и энергетическими потоками при максимально возможной технологической защите окружающей среды. Наиболее рациональным не только с экологической, но и с экономической точек зрения, является рециклинг отходов и избыточных побочных продуктов в процесс коксования, что практически полностью исключает не только размещение отходов в окружающей среде, но и устраняет потери исходного углеродсодержащего сырья [15, 16].

Сушность разработанных УХИНОм методов заключается во введении в угольную шихту для коксования на различных стадиях ее приготовления присадок коксохимических отходов и побочных продуктов (фусов, кислых смол, полимеров бензолного отделения и др.), пиролизической переработке полученной смеси в камерах коксования с получением товарной продукции требуемого качества по действующей на предприятии технологии. Твердая составляющая продуктов термохимической деструкции отходов и побочных продуктов переходит в углеродистую и зольную составляющие кокса, а газообразная – в коксовый газ.

Введение в шихту присадок различных видов отходов и побочных продуктов в

зависимости от их физико-химических характеристик возможно осуществлять различными способами:

– в исходное сырье (угольные концентраты);

– в готовую угольную шихту;

– в камеры коксовых печей.

Первые два способа предусматривают подачу угольной шихты с присадками в камеры коксования через угольную башню, третий – минуя угольную башню.

Также УХИНОм разработана технология термохимической переработки (обезвреживания) с использованием коксовых печей отходов не только основного коксохимического производства, но и большого ассортимента углеродсодержащих отходов вспомогательных производств, производственного потребления и др.

В последнем случае наиболее рациональным решением является индивидуальная переработка отходов, то есть в каждый момент времени в процессе коксования угольной шихты утилизируется или термообезвреживается отход одного вида. Такая технология позволяет перерабатывать именно те отходы, которые образовались в текущий момент, т.е. отсутствует необходимость создания сырьевого запаса для приготовления композиционных смесей определенного состава. Однако не исключается возможность комбинирования двух способов переработки отходов – композиционного и дифференцированного.

Ниже приводятся результаты отдельных исследований, выполненных УХИНОм в процессе разработки способов термохимической переработки (термообезвреживания) пиролизным методом отходов и побочных продуктов (как основного коксохимического, так и вспомогательных производств и производственного потребления) с использованием коксовых печей.

Для осуществления процесса термохимического разложения (пиролиза) с использованием камер коксования коксовых

печей на ОАО «Маркохим» (сейчас – коксохимическое производство ПАО «МК «Азовсталь») экспериментально были установлены количества каждого из 26^{ти} видов подаваемых отходов и побочных продуктов, не снижающие качество кокса и позволяющие несколько увеличить образование основных коксохимических продуктов (кокса, смолы и газа) в результате замыкания в технологический цикл коксохимических присадок отходов или дополнительной массы нетехнологических отходов [17, 18].

Украинским центром экологического аудита и страхования в 2002 г. разработана и согласована в установленном порядке «Оценка воздействия на окружающую среду технологии обезвреживания отходов основного и не основного производства ОАО «Маркохим». Комплексная технология включает: прием определенных видов отходов углеподготовительным цехом; дозированную подачу их в угольную шихту для коксования в различных точках угольного тракта (в зависимости от агрегатного состояния отходов); коксование (пиролиз) угольной шихты с отходами в коксовых печах.

В ОВОСе отмечено, что применение термохимической технологии обезвреживания отходов с использованием камер коксования одновременно решает две главные проблемы – достигается практически полное обезвреживание отходов и обеспечивается экологическая безопасность процесса, близкая к идеальной.

В промышленных условиях ПАО «Авдеевский коксохимический завод» термическому обезвреживанию в коксовых печах подвергали пакетированные не коксохимические отходы. Эти отходы, представляющие собой разрозненные, достаточно мелкие предметы (промасленная ветошь, изношенная спецодежда, отработанные бумажные элементы из масляных фильтров, обрывки электронизоляции, отходы механообработки древесины), упаковывали в полимерные или тканевые мешки либо в

ткань. Масса одного пакета составляла от 3 до 8 кг в зависимости от плотности упаковки того или иного отхода. Обезвреживание пакетированных отходов осуществляли путем подачи их в коксовые печи через люки. Отходы в камеры коксования можно подавать дифференцированно, то есть каждый вид отхода отдельно, либо загружать несколько видов, но таким образом, чтобы суммарное количество не превышало 5-10 пакетов на одну печь.

Как показали опытно-промышленные исследования, максимальное суммарное введение органосодержащих присадок (в виде отходов) не должно превышать 1 % от массы загрузки угольной шихты, высокозольных – не более 0,1 %, высокосернистых – не более 0,01 %.

Для утилизации угольной шихты и древесных опилок от ликвидации проливов нефте- или коксохимических продуктов предложен способ подачи их в печь совместно с каменноугольными фусами. Для этого отходы следует загружать в кузов автосамосвала, предназначенного для внутризаводского транспортирования фусов, и подавать вместе с последними в углеподготовительный цех на установку подачи фусов в шихту.

Полученные результаты позволили разработать процесс и схему экологически безопасной утилизации указанных выше отходов пиролитическим методом с использованием камер коксования. Составлен технологический регламент термического обезвреживания отходов. Производительность по термообезвреживанию органических отходов составляет не более 220 кг на одну печь. Данный метод позволяет обезвреживать на предприятии до 100 т отходов в год.

В процессе пиролитической переработки в коксовых печах всех видов отходов или побочных продуктов вместе с угольной шихтой твердый остаток попадает в товарную коксовую мелочь, которая после выдачи из печи валового кокса проходит вместе с ним

все технологические стадии обработки (в т. ч. мокрое тушение, пылеподавление, пылеулавливание). Газообразные продукты пиролиза органических отходов переходят в коксовый газ, в составе которого проходят полный цикл очистки, переработки и использования.

Аналогичные технологии промышленной переработки (утилизации или обезвреживания) пиролитическим методом в коксовых печах органосодержащих отходов и побочных продуктов функционируют практически на всех коксохимических предприятиях (производствах) Украины. Они разрабатываются УХИНОм для каждого конкретного коксохимического предприятия с учетом особенностей производственной структуры, используемого сырья и материалов, видов экономической деятельности и ассортимента вырабатываемой продукции (спектра выполняемых работ, оказываемых услуг), действующих технологий, номенклатуры отходов и избыточных коксохимических побочных (попутных) продуктов и др.

Библиографический список

1. *Лотош В.Е. Классификация утилизационных технологий переработки отходов / Валерий Ефимович Лотош // Экологические системы и приборы. – 2003. – № 2. – С. 29-31.*
2. *Лотош В.Е. Фундаментальные основы природопользования. Книга 1. Технологии основных производств в природопользовании / Валерий Ефимович Лотош. – Екатеринбург: УрГУПС, Полиграфист, 2007. – 561 с.*
3. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.russiantechology.ru/index.php?module=pages&id=10>.
4. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://vtorresursy.tiu.ru/product_list/group_40226

5. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://homeidea.ru/index.php?topic=15813.0>.
6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ati.com.ua/piroliznie-ustanovki_bbc_748061.html. <http://www.akin-m.com.ua/>. <http://www.ukrboard.com.ua/ua/board/m-897592/proizvodim-i-prodaem-piroliznye-ustanovki-dlya-pererabotki/>.
7. Сталинский Д.В. Оборудование для утилизации изношенных автомобильных шин методом ТХД / Д.В.Сталинский, А.Л.Скоромный, В.Д.Мантула [и др.] // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровья человека, утилизация отходов: сб. науч. ст. XVII международ. науч.-практ. конф. 1-5 июня 2009г., г. Щелкино, т. 2 – Харьков: УкрГНТЦ «Энергосталь», САГА. – 2009. – С. 459-453.
8. Парфенюк А.С. Крупномасштабная комплексная переработка твердых углеродистых промышленных и бытовых отходов / Александр Сергеевич Парфенюк // Кокс и химия. – 2001. – № 5. – С. 41-43.
9. Парфенюк А.С. Получение твердого топлива из смесей углеродистых промышленных и бытовых отходов / А.С. Парфенюк, С.И. Антонюк // Кокс и химия. – 2001. – № 5. – С. 44-47.
10. Павлович Л.Б. Рецикл техногенных отходов в коксохимическом производстве. Л.Б. Павлович, В.П. Долгополов, А.А. Попов, А.В. Калинина // Сталь. – 2004. – № 5.
11. Развитие технологии утилизации пластиковых отходов в коксовых печах / По материалам 5-го Европейского конгресса по коксохимическому и доменному производству // Кокс и химия. – 2006. – № 6. – С. 34-36.
12. Пат. 2178440 Россия, С10В57/12, С10В57/06. Способ утилизации отходов коксохимического производства / А.В. Салтанов, Л.Б. Павлович, В.Е. Яхнис [и др.] – №2000123687/12; заявл. 14.09.2000; опубл. 20.01.2002.
13. Пат. 2135543 Россия, БС10В53/08, БС10В57/08. Способ подготовки угольной шихты к коксованию / Ф.З. Хамидулин, Г.Р. Гайниева, Б.Ф. Пьянков [и др.] – № 98117834/04; заявл. 28.09.1998; опубл. 27.08.1999.
14. Закон Украины «Об отходах» // Информационно-аналитический центр «Ліга». – [Электронный ресурс].
15. Борисенко А.Л. Термическое обезвреживание в коксовых печах отходов коксохимических предприятий / Александр Людвигович Борисенко // Углехимический журнал. – 2009. – № 5-6. – С. 59-69.
16. Борисенко А.Л. Создание безотходного коксохимического производства, стандартизация и нормирование в сфере обращения с отходами / Александр Людвигович Борисенко // Углехимический журнал. – 2010. – № 3-4. – С. 11-115.
17. Старовойт А.Г. Утилизация отходов коксохимического производства. 1. Отходы цехов улавливания и сероочистки / А.Г. Старовойт, И.И. Пидгурский, Э.И. Торяник, И.В. Шульга [и др.] // Кокс и химия. – 2000. – № 6. – С. 35-43.
18. Шилов А.П. Использование присадок побочных коксохимических продуктов и термическое обезвреживание отходов в высокотемпературных производственных процессах ОАО «МК «АЗОВСТАЛЬ» / А.П. Шилов, А.Л. Борисенко, Н.И. Авилова // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровья человека, утилизация отходов: сб. науч. ст. XVIII международ. науч.-практ. конф. 7-11 июня 2010г., г.Щелкино, АР Крым: в 2 т., т.2 – Харьков: УкрГНТЦ «Энергосталь», НТМТ. – 2010. – С. 492-497.

Рукопись поступила в редакцию 22.11.2011