УДК 621.039.6; 544.55

ПЛАЗМЕННАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Мессерле В.Е.[1,2], Моссэ А.Л.[3], Устименко А.Б.[4,5]

[1]*Институт проблем горения МОН РК, Алматы, Казахстан*
[2]*Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск, Россия*
[3]*Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*
[4]*НИИ экспериментальной и теоретической физики МОН РК, Алматы, Казахстан*
[5]*ТОО «НТО Плазмотехника», Алматы, Казахстан*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан по проекту грантового финансирования 3078/ГФ4.

АННОТАЦИЯ

В работе представлен термодинамический анализ процесса плазменной переработки медико-биологических отходов (МБО). Показано, что конечные продукты не содержат токсичных веществ. Из органической массы МБО получают в основном синтез-газ, а минеральная часть представлена главным образом оксидом кальция и не содержит углерода. Создан линейный плазмотрон постоянного тока номинальной мощностью 30 кВт. Из полученных вольтамперных характеристик плазмотрона определены параметры устойчивой работы плазмотрона. По результатам экспериментальных исследований определены режимы работы плазменной камерной печи, выполнен анализ отходящих газов, получены образцы конденсированных продуктов, отобранных в камере сжигания и определен их химический состав. Установку для плазменной переработки МБО можно использовать в медицинских, фармацевтических и медико-биологических учреждениях. Полученный синтез-газ может быть использован в качестве топлива для электрогенераторов нового поколения на основе твердооксидных топливных элементов.

ВВЕДЕНИЕ

В природных экосистемах отходы не накапливаются, а разлагаются и рециклизуются, то есть осуществляется круговорот биогенов. Раньше человечество избавлялось от отходов за счет таких же природных процессов. Но демографический взрыв и научно-технический прогресс привели к тому, что в окружающую среду поступает такое огромное количество отходов, которое превосходит возможности естественных экосистем. Острой проблемой остается утилизация отходов, содержащих токсичные вещества - это люминесцентные лампы, ртутьсодержащие приборы (термометры, батарейки и т.д.). Нет специально отведенных мест по уничтожению продуктов с просроченным сроком годности. Переработка твердых бытовых и медико-биологических отходов на территории Республики Казахстан в настоящее время практически не производится. Необходимость ежегодного обезвреживания опасных отходов медицинского происхождения в Казахстане составляет около 35 тонн. Поэтому проблема утилизации МБО вплоть до недавнего времени считалась мало актуальной для многих стран мира, что совпадало и с общемировой оценкой ее важности. Однако, санитарно-гигиенические исследования типичных медицинских отходов, выполненные как в Казахстане, России, Беларуси, так и за рубежом [1, 2], показывают, что их опасность для окружающей среды значительно выше, чем у большинства химических отходов. Например, опасность в случае твердых отходов, содержащих цитостатические препараты и антибиотики сравнима с опасностью загрязнения радиоактивными отходами, высокого и среднего уровня активности (>105 Бк/кг).

В настоящей работе описаны результаты термодинамического анализа процесса термической переработки МБО и созданные камерная печь с плазмотроном для переработки МБО, в том числе токсичных, с целью получения экологически безопасных конечных продуктов.

© Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б.

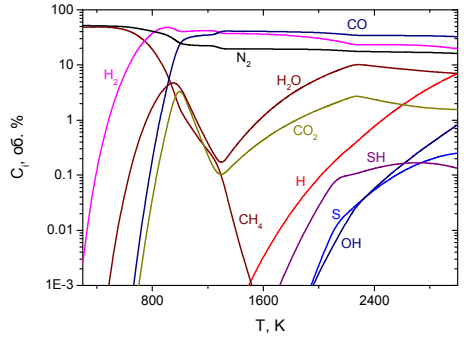
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследуемые МБО - костная ткань (кость взрослого животного) имеет следующий химический состав (масс.%): Ca10(PO4)6(OH)2 – 70, C – 14, O – 9, N – 4, H – 2, S – 1.

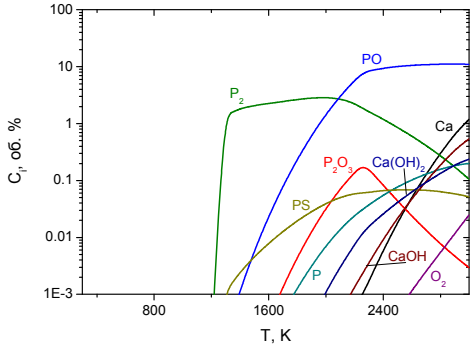
Для выполнения термодинамических расчетов использовался программный комплекс TERRA [3]. Расчеты проводились в интервале температур 300 - 3000 К и давлении от 0.1 МПа для следующих составов исходной технологической смеси:

1) 10 кг МБО + 1.5 кг воздуха;
2) 10 кг МБО + 3 кг воздуха;
3) 10 кг МБО + 5 кг воздуха;
4) 10 кг МБО + 1 кг воздуха + 0.5 кг водяного пара.

Варианты 1 - 3 моделируют сухую костную ткань, а вариант 4 – влажную.



а



б

Рис. 1 Изменение концентраций органических (а) и неорганический (б) компонентов газовой фазы в зависимости от температуры процесса переработки МБО (вариант 1)

На рис. 1 показано изменение концентраций газообразных компонентов в зависимости от температуры процесса переработки МБО (Вариант 1). С увеличением температуры концентрация синтез-газа (CO+H2) увеличивается до максимального значения 77.2 % (CO – 35.2 %, H2 – 42.0 %) при T=1300 К, при этом концентрация метана (CH4) составляет с 0,2%, а концентрация окислителей (CO2 + H2O) не превышает 0.35% (рис. 1 а). При дальнейшем повышении температуры концентрация синтез-газа незначительно снижается, а окислителей – возрастает. Концентрация балластирующего азота (N2) остается постоянной во всем температурном интервале, составляя 14.3%. При температуре выше 1600 К в газовой фазе появляются соединения кальция, фосфора и серы (рис. 1 б). Максимальная концентрация молекулярного фосфора (P2) составляет 2.86% при T=2000 К, оксида фосфора (PO) – 11.1% при T=3000К, фосфорного ангидрида (P2O3) – 0.18% при T=2250 К, сульфида фосфора (PS) – 0.6% при T=2150 К, атомарного фосфора (P) – 0.2% при T=3000 К, кальция (Ca) – 1.2 % при T=3000К, гидроксидов кальция (CaOH2 и CaOH) – 0.8% при T=3000 К.

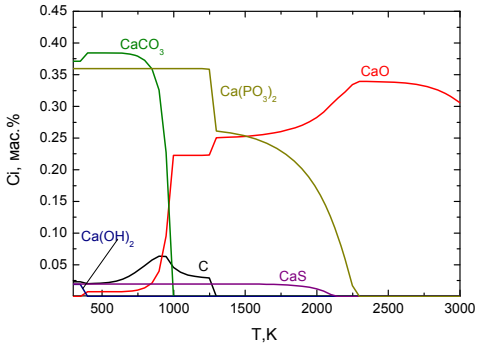


Рис. 2 Изменение концентраций компонентов конденсированной фазы в зависимости от температуры процесса переработки МБО (вариант 1)

На рис. 2 представлено изменение концентраций конденсированных компонентов в зависимости от температуры процесса. Из рисунка видно, что углерод полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 1300 К, а трикальцийфосфат (Ca3P2O8) диссоциирует на оксид кальция (CaO) и фосфорсодержащие соединения (P2O3, PO, PS, P2 и P) при температуре выше 2300 К. Сульфид кальция (CaS) сохраняется в конденсированной фазе до T=2100 К.

При трехкратном увеличении доли воздуха в системе (Вариант 3) концентрация синтез-газа снижается до 53.4% за счет увеличения концентрации балластирующего газа азота до 40.4% (T=1600 К). Углерод полностью газифицируется уже при T=1000 К. В целом, поведение компонентов как газовой, так и конденсированной фаз качественно подобно таковому, представленному на рис. 1 и 2. Более того, добавка в

систему водяного пара (Вариант 4) также не приводит к качественному изменению поведения основных компонентов газовой и конденсированной фаз, а влияет лишь на концентрацию водорода в синтез-газе. В частности, максимальная концентрация водорода достигает 55.4% уже при температуре 900 К, против 42% при Т=1250 К (Вариант 1). Углерод полностью переходит в газовую фазу при температуре 1250 К.

Таким образом, при переработке МБО из органической массы получается в основном синтез-газ с содержанием горючих компонентов 77.4-84.6%, а минеральная часть не содержит углерода и представлена в основном оксидом кальция. Степень газификации углерода во всех трех вариантах достигает 100% в интервале температур 1000-1250 К.

Удельные энергозатраты на процесс переработки МБО (рис. 3) возрастают с ростом температуры во всем ее диапазоне для всех четырех вариантов. В диапазоне оптимальных температур переработки МБО (Т = 1200 – 1600 К) удельные энергозатраты варьируются в интервале 0.7 – 1.2 кВт ч/кг. При этом минимальные энергозатраты соответствуют Варианту 3 с максимальной долей воздуха в системе, что связано с компенсацией эндотермического эффекта переработки тепловыделением за счет реакции окисления углерода.

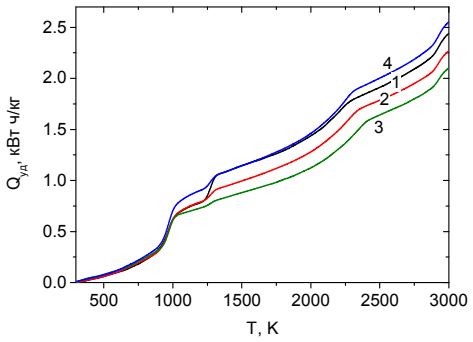


Рис. 3 Изменение удельных энергозатрат на переработку МБО в зависимости от температуры процесса: 1 – 10 кг МБО + 1.5 кг воздуха; 2 – 10 кг МБО + 3 кг воздуха; 3 – 10 кг МБО + 5 кг воздуха; 4 – 10 кг МБО + 1 кг воздуха + 0.5 кг водяного пара.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ МБО В КАМЕРНОЙ ПЕЧИ С ПЛАЗМОТРОНОМ

Экспериментальные исследования выполнены в плазменной камерной печи. Это устройство периодического действия, для нагрева которого используется электродуговой плазмотрон типа ПДС-3 с номинальной мощностью 30 кВт [4 - 6].

В состав технологической установки (рис. 4), кроме плазменной камерной печи, входят системы электроснабжения и запуска плазмотрона, а также системы газо- и водоснабжения плазмотрона и камеры сжигания печи. Установка снабжена системой отбора газообразных продуктов процесса на анализ.

Плазменная камерная печь (рисунок 5) предназначена для плазмохимической переработки токсичных медико-биологических отходов различного происхождения, которые образуются в медицинских учреждениях, включая производства медицинских препаратов. Высота камерной печи составляет 0.33 м, длина – 0.22 м, ширина – 0.22 м, толщина футеровки – 0.04 м.

Масса загрузки отходов варьируется от 2 до 5 кг, в зависимости от их состава. Время полного цикла переработки отходов, с учетом времени остывания печи, составляет около 30 мин.

Из-за недостатка кислорода в плазмообразующем газе - воздухе, в камере сжигания печи происходит лишь газификация отходов (частичное их сжигание). Согласно схеме экспериментальной технологической установки, представленной на рисунке 4, из камеры сжигания газовая смесь перемещается в камеру дожигания, куда дополнительно подается воздух для полного дожигания отходящих газов. Для увеличения времени нахождения газовой смеси при высокой температуре камера дожигания выполнена в виде “циклона”, с учетом того, что для полного разложения диоксинов необходимо выдерживать газ при температуре 1200 ºС в течении 2 секунд. Изнутри камера футерована огнеупорным материалом для поддержания высокой температуры. Расход воздуха, подаваемого в камеру дожигания составляет 0.17 кг/с.

Из камеры дожигания газовая смесь, как показано на рисунке 4, поступает в систему газоочистки.

В экспериментах расход костной ткани G_m изменялся от 5.4 до 10.8 кг/ч. Количество плазмообразующего воздуха G_g – 3.6 кг/ч. Соотношение G_m/G_g = 1.8 – 3.0, что соответствует расчету по Варианту 2.

Основным элементом установки является плазмотрон линейной схемы постоянного тока. На рисунке 6 показан плазмотрон PL-03/30 во время его стендовых испытаний на мощности 20 кВт при расходе плазмообразующего воздуха $1.5 \cdot 10^{-3}$ кг/с. Светящаяся часть плазменного факела составляет более 20 калибров.

Упакованные в пакеты или коробки отходы массой 5-7 кг помещаются в камеру печи, после чего закрывается загрузочный люк. Под воздействием воздушного плазменного факела, среднемассовая температура в камере достигает 1800ºС, органическая

часть материала отходов газифицируется, а неорганическая часть отходов плавится. Полученный синтез-газ через системы очистки и охлаждения непрерывно выводится из установки. Расплавленная минеральная часть отходов удаляется из печи после ее остановки.

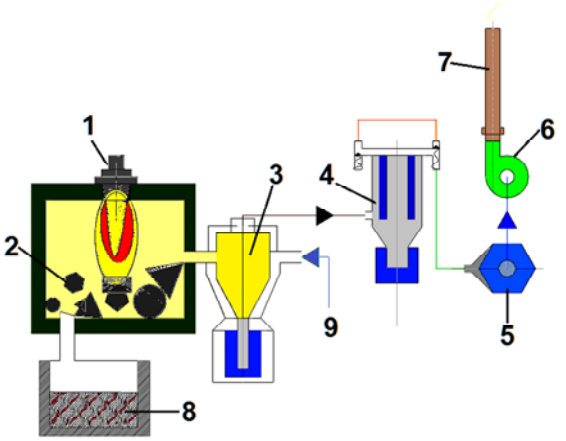
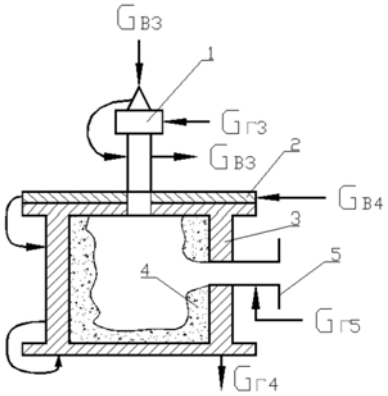


Рис. 4 Принципиальная схема экспериментальной технологической установки для переработки МБО: 1 – электродуговой плазмотрон PL–03/30; 2 – камерная печь PCF–03; 3 – камера дожигания; 4 – фильтр рукавный; 5 – экологический фильтр; вытяжной вентилятор; 7 – выхлопная труба; 8 – контейнер для сбора шлака, 9 – воздух для дожигания горючих компонентов

По результатам экспериментальных исследований определены режимы работы плазменной камерной печи, выполнен анализ отходящих газов, получены образцы конденсированных продуктов, отобранных в камере сжигания и определен их химический состав. Получен следующий состав газа на выходе из плазменной печи (об. %): CO – 63.4, H_2 – 6.2, N_2 – 29.6, S – 0.8. Суммарная концентрация синтез-газа (CO + H_2) составляет 69.6 %, что хорошо согласуется с данными расчета. Выход синтез-газа согласно расчету при температуре 1800 К составил 64.9 %. Расхождение между экспериментом и расчетом не превышает 6.8 %.

Определены потери при прокаливании (П.П.П.) образцов, собранных в камере сжигания печи и конденсированных продуктов на фильтре. В соответствии со стандартной методикой определения П.П.П., прокалка образцов продуктов проводилась при температуре 700^0C в течение 90 минут. П.П.П. образцов, отобранных в камере, изменяются от 6.68 до 14.3 %, а П.П.П. образцов, полученных на фильтре, изменяются от 0.43 до 2.9 %.

Выполнен микрорентгеноспектральный анализ продуктов, полученных в экспериментах. Установлено следующее содержание элементов в образце продукта, собранного в камере сжигания печи после проведения эксперимента, масс. %: Ca – 54.63, P – 12.91, O – 31.97, которые присутствуют в виде оксидов CaO – 76.44 и P_2O_3 – 22.92. Присутствуют также следы Al, Si и K. Определено также содержание углерода в образце, которое составило 2.9 масс. %.



а

б

Рис. 5 Схема (а) и фотография (б) плазменной камерной печи. 1 – электродуговой плазмотрон, 2 – крышка плавильной камеры печи, 3 – плавильная камера, 4 – огнеупорная футеровка, 5 – устройство для выхода отходящих газов, $G_в$ – ввод охлаждающей воды, $G_г$ – выход охлаждающей воды

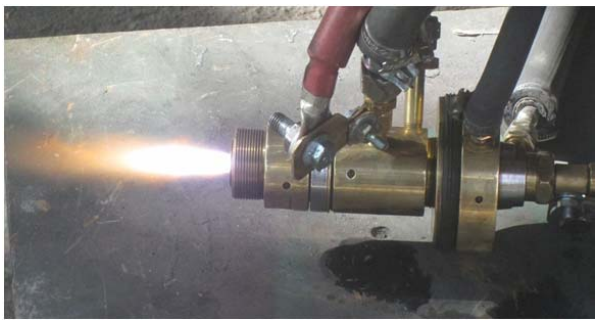


Рис. 6 Плазмотрон PL – 03/30

Анализ конденсированных продуктов, собранных на фильтре после выхода из камеры сжигания печи,

показал следующее содержание элементов, масс. %: Ca – 41.45, P – 14.09, O – 32.99, Si – 0.48, K – 1.48, S – 1.14, Fe – 1.73. Все элементы присутствуют в образце в виде оксидов, масс. %: CaO – 66.94, P_2O_3 – 25.0, SiO_2 – 1.02, K_2O – 1.61, SO_2 – 1.02, Fe_2O_3 – 2.48. Эти результаты для наиболее стабильного нелетучего компонента в конденсированной фазе (CaO) коррелируются с данными расчетов: CaO – 71.61 масс. %. Расхождение между экспериментом и расчетом по концентрации CaO не превышает 7 %.

Удельные энергозатраты на технологический процесс переработки костной ткани в плазменной печи по результатам экспериментов изменяются от 3.45 кВт ч/кг до 4.56 кВт ч/кг.

ВЫВОДЫ

- Термодинамический анализ процесса плазменной переработки МБО показал, что конечные продукты не содержат токсичных веществ. Из органической массы МБО получают в основном синтез-газ с содержанием горючих компонентов 77.4-84.6%, а минеральная часть представлена в основном оксидом кальция и не содержит углерода. Степень газификации углерода во всех трех вариантах достигает 100% в интервале температур 1000-1250 К.
- Удельные энергозатраты на процесс переработки МБО в диапазоне оптимальных температур переработки МБО (Т = 1200 – 1600 К) выход синтез-газа достигает 77.2 %, а удельные энергозатраты варьируются в интервале 0.7 – 1.2 кВт ч/кг.
- Создан линейный плазмотрон постоянного тока номинальной мощностью 30 кВт. Из полученных вольтамперных характеристик плазмотрона определены параметры устойчивой работы плазмотрона. При изменении расхода плазмообразующего газа от 0.85 до 3.80 г/с и силе тока от 160 до 260 А наблюдается рост мощности плазмотрона от 20.33 до 33.75 кВт.
- По результатам экспериментальных исследований определены режимы работы плазменной камерной печи, выполнен анализ отходящих газов, получены образцы конденсированных продуктов, отобранных в камере сжигания и определен их химический состав. Суммарная концентрация синтез-газа составляет 69.6 %, что хорошо согласуется с данными расчета. Расхождение между экспериментом и расчетом не превышает 7 %.
- Разработанную в результате выполненных исследований установку для плазмохимического обезвреживания и переработки медико-биологических отходов планируется использовать в медицинских учреждениях, фармацевтических и медико-биологических производствах. Полученный синтез-газ можно использовать в качестве топлива для электрогенераторов нового поколения на основе твердооксидных топливных элементов [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunner C.R., Brown C.H. Hospital waste disposal by incineration. Waste streams, technology, and state requirements // Journal of the Air Pollution Control Association (JAPCA). - 1988. - Vol. 38, N 10. - P.1297- 1309.
2. Моссэ А.Л., Савчин В.В. Моделирование процесса переработки медико-биологических отходов в плазменной камерной печи // Инженерно-физический журнал. - 2006. - Т. 79. - N 4. - С. 12-16.

   Mosse A.L., Savchin V.V. Modelirovanie protsessa pererabotki mediko-biologicheskikh otkhodov v plazmennoy kamernoy pechi // Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal. - 2006. - T. 79. - N 4. - S. 12-16.
3. Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory. // Journal of the Energy Institute. - 2005. – Vol. 78. - N 4. - P. 157-171.
4. Моссэ А.Л., Савчин В.В. Плазмотермическая переработка токсичных отходов // ТБО – Твердые бытовые отходы (научно-практический журнал). - 2006. – N 12. - С. 22-24.

   Mosse A.L., Savchin V.V. Plazmotermicheskaya pererabotka toksichnykh otkhodov // TBO – Tverdye bytovye otkhody (nauchno-prakticheskiy zhurnal). - 2006. – N 12. - S. 22-24.
5. Mosse A.L., Gorbunov A.V. , Sauchyn V.V. Plasma furnaces for toxic waste processing // Journal of High Temperature Material Processes, An International Quarterly of High Technology Plasma Processes. – 2006. – Vol. 11, Issue 2. – P. 205–218.
6. Zhdanok S.A., Mosse A.L. Plasma methods for Toxic Wastes Processing // Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents. Springer Science + Business Media B.V. - 2008. - P. 143-149.
7. Galvita V., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Hydrogen production by coal plasma gasification for fuel cell technology // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. - Vol. 32, Issue 16. - P. 3899-3906.

© Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б.