

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ

Физико-технический факультет

Кафедра теплофизики и технической физики

Совместная образовательная программа
«Физика конденсированного состояния»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: «ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОТХОДОВ»

по специальности 6М060400 – «Физика (ТПУ)»

Выполнил _____ Ситдииков Ж. Ж.
(подпись)

Научный руководитель _____ Мессерле В. Е.
(подпись)

д.т.н., профессор

Допущен к защите

Протокол № ___ от _____ 20 ____ г.

Зав. кафедрой _____ Болегенова С. А.
(подпись и печать)

Нормоконтролер _____ Шортанбаева Ж. К.
(подпись)

Алматы, 2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ.....	6
1.1 Характеристика и классификация отходов.....	6
1.2 Методы переработки отходов.....	9
1.3 Проблемы переработки отходов в Республике Казахстан и зарубежных странах.....	12
1.4 Современные технологии переработки отходов.....	15
2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ.....	17
2.1 Описание программного комплекса термодинамических расчетов TERRA.....	17
2.2 Численное моделирование состава и процесса переработки углеродсодержащих отходов с использованием программы термодинамических расчетов TERRA.....	24
2.3 Новые технологические схемы плазменной переработки углеродсодержащих отходов.....	31
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ.....	58
3.1 Разработка технологической схемы плазменного процесса переработки углеродсодержащих отходов.....	58
3.2 Описание методики измерения составляющих материального и теплового балансов процесса плазменной переработки углеродсодержащих отходов.....	62
3.3 Результаты экспериментальных исследований плазменной переработки углеродсодержащих отходов.....	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	71
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	72

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Углеродсодержащие отходы – усложненный состав отходов с большим содержанием углерода и углерод содержащих соединений (полимеры, пластики, древесина, бумага, резина).

Обезвреживание отходов - обработка отходов, в том числе сжигание и на специализированных установках, в целях предотвращения вредного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую природную среду.

Компостирование - это технология переработки отходов, основанная на их естественном биоразложении.

Плазменная переработка отходов - самый передовой на сегодняшний день способ переработки различных отходов.

Термическая переработка мусора - представляет собой совокупность процессов теплового воздействия на отходы, необходимых для уменьшения их объема и массы, обезвреживания, и получения энергоносителей и инертных материалов (с возможностью утилизации)

Пиролиз - термическое разложение органических соединений (древесины, нефтепродуктов, угля и прочего) без доступа воздуха.

Плазменная газификация отходов – это технология переработки отходов, поддержания баланса между выработкой энергии и сохранением окружающей среды.

Синтез-газ - смесь монооксида углерода и водорода.

ВВЕДЕНИЕ

В природных экосистемах все живые организмы производят отходы, потенциально загрязняющие окружающую биосферу. Однако в естественной среде, отходы одних организмов становятся пищей или «сырьем» для других, таким образом осуществляя естественный круговорот биогенов.

В ранние периоды существования человека, отходы не накапливаясь до уровня вызывающего неблагоприятные изменения в окружающей среде. Но демографический взрыв и научно-технический прогресс привел к тому, что в окружающую среду поступает такое огромное количество отходов, которое превосходит возможности естественных экосистем. Проблема ухудшается еще и тем что производится все больше веществ которые разрушаются с трудом, или вообще не разрушаются в результате естественных процессов (из-за отсутствия в природе редуцентов и детритофагов). Проблему усугубляет производство все большего количества веществ (видов и объемов), которые не разрушаются или разрушаются с трудом в результате естественных процессов (в природе нет соответствующих). Чтобы удовлетворить ежегодные потребности каждого живущего на земле человека в пище, одежде, жилье, обеспечить его культурные и эстетические потребности, используется примерно 20 т различного природного сырья. Добыча полезных ископаемых удваивается во всем мире каждые 15 лет. Соответственно с этим увеличиваются и объемы отходов, которые условно можно разделить на промышленные и бытовые.

В настоящее время существуют множество различных способов утилизации промышленных и бытовых отходов. На начальном этапе некоторая часть отходов идет на вторичную переработку, однако большая их часть подвергаются различным методам утилизации и обезвреживания. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки и применяется в зависимости от химического состава отходов, физических свойств и степени вредного действия на окружающие экосистемы. К наиболее распространенным методам утилизации отходов относятся:

1. Захоронение отходов – изоляция отходов, не подлежащих дальнейшему обезвреживанию или использованию (утилизации), путем помещения их в специальные хранилища без возможного извлечения в целях предотвращения попадания вредных веществ в окружающую природную среду.

2. Утилизация и обезвреживание отходов методом нейтрализации. Одним из ярких методов нейтрализации является компостирование и нейтрализация кислот и щелочей, которые нейтрализуют друг друга.

3. Термическая переработка (сжигание) – наиболее распространенный вид переработки отходов. Благодаря тому, что большая часть отходов легко подвергается термическому уничтожению, в результате применения этого метода происходит значительное уменьшение начального веса и объема.

Несмотря на преимущества и недостатки, каждый из этих методов имеет право на существование.

Настоящей работе рассмотрена современная система термической переработке отходов. К термической переработке отходов относятся:

- сжигание
- низкотемпературный пиролиз
- высокотемпературный пиролиз (плазменная переработка)

Преимуществом сжигания является то, что оно подходит для некоторых острых инфицированных, токсичных, фармацевтических отходов, цитостатиков. Во многих случаях сжигание является единственно возможным способом обезвреживания промышленных и бытовых отходов. После сжигания значительно сокращается объем и вес отходов. Главным недостатком данного метода является образование и выброс сажи, токсичных и пахнущих веществ, летучей золы, диоксинов, фуранов, тяжелых металлов, *поли-ароматических углеводов (при неэффективной системе очистки газодымовых выбросов)*.

Для низкотемпературного пиролиза характерны максимальный выход жидких и твердых (полукокс) остатков и минимальный выход пиролизного газа с максимальной теплотой сгорания. Преимущество пиролиза, по сравнению с непосредственным сжиганием отходов заключается, прежде всего, в его эффективности с точки зрения предотвращения загрязнения окружающей среды. С помощью пиролиза можно перерабатывать компоненты отходов, неподдающиеся утилизации, такие как автопокрышки, пластмассы, отработанные масла, отстойные вещества. Пиролиз неприменим для фармацевтических, химических, токсичных отходов, т.к. осуществляется неполное разрушение цитостатиков.

Плазменная переработка мусора (твердых бытовых, медицинских, и опасных отходов) это новый способ утилизации опасных отходов, который по существу, представляет собой газификацию мусора. Плазменная газификация углеродсодержащих отходов может обеспечить получение высококалорийного и экологически чистого синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$). Отношение H_2/CO в синтез-газе можно регулировать исходным составом рабочей смеси (отходы + окислитель) и температурой процесса газификации. Полученный газ может быть использован в качестве высококалорийного энергетического газа, исходного реагента для синтеза синтетических жидких топлив, а также экономичного энергоносителя для электрогенераторов на основе твердооксидных топливных элементов. Остывшая зола может быть переработана в гранулированный шлак или керамическую плитку.

По сути, это и есть оптимальный вариант комплексной переработки мусора, представляющий собой полную экологически чистую утилизацию отходов с получением тепловой энергии и различных полезных продуктов из самого "бросового" сырья - бытового мусора.

1 ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ.

1.1 Характеристика и классификация отходов

Отходами называются продукты деятельности человека в быту, над транспорте, в промышленности, не используемые непосредственной в местах своего образования и которые могут быть реальной или потенциально использованы как сырье в других отраслях хозяйства или в ходе регенерации.

Отходы потребления — непригодные для дальнейшего использования по прямому назначению и списанные в установленном порядке машины, инструменты, бытовые изделия.

К твердым бытовым отходам (ТБО) относятся отходы, образующиеся в общественных и жилых зданиях, зрелищных, торговых, спортивных и других предприятиях (включая отходы строительных и ремонтных зданий), отходы от различных отопительных станций местного отопления, сметы, крупногабаритные отходы, выпавшие листья, собранные с дворовых территорий. Такое определение соответствует зарубежному термину «твердые муниципальные отходы» (Municipal Solid Waste).

Твердые бытовые отходы (ТБО) в Республике Казахстан представляют собой грубую механическую смесь самых разнообразных материалов и гниющих продуктов, отличающихся по физическим, химическим и механическим свойствам и размерам. ТБО, собранные у нас, перед их переработкой необходимо обязательно подвергнуть сепарации по группам, если таковая имеет смысл (для небольших жилых объектов; отдельных лечебных, оздоровительных и других подобных учреждений; поселков и мелких городов сепарация ТБО по группам, по-видимому, экономически нецелесообразна).

По происхождению:

Отходы производства (промышленные отходы)

Промышленные отходы — твердые отходы, полученные в результате жизнедеятельности производства (не использованные остатки сырья, возникающие в ходе технологических процессов).

Отходы, не используемые в рамках данного производства, но применяемые в других производствах, являются вторичным сырьём.

Строительные отходы

Строительные отходы — образуются в результате строительно-монтажных работ, работ по ремонту зданий, сооружений дорожной инфраструктуры, а также при их сносе. Состоят из боя кирпича, застывшего раствора в кусковой форме, щебня, древесных отходов, металлического лома, промышленной тары и др. Класс опасности 3-4 (таблица 1, 2).

Отходы потребления (коммунально-бытовые)

Отходы потребления образуются в промышленности и в быту.

Твердые бытовые отходы — образуются в жилом секторе, в предприятиях торговли, административных зданиях, учреждениях, конторах, дошкольных и учебных заведениях, культурно-спортивных учреждениях, железнодорожных и автовокзалах, аэропортах, речных портах. Кроме того к ТБО относятся крупногабаритные отходы, дорожный и дворовый мусор.

Состоят из бумаги, пластмассы, мебели, стекла, одежды и вещей, отслуживших свой срок, пищевых отходов. Класс опасности 4-5 (таблица 1).

По агрегатному состоянию:

- Твердые
- Жидкие
- Газообразные

В таблице 1 представлена классификация отходов по классу опасности для окружающей природной среды:

- 1й — чрезвычайно опасные
- 2й — высоко опасные
- 3й — умеренно опасные
- 4й — малоопасные
- 5й — практически неопасные

Таблица 1 - Классификация отходов

Класс опасности отхода для окружающей природной среды	Степень вредного воздействия опасных отходов на окружающую природную среду	Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды
I КЛАСС Чрезвычайно опасные	Очень высокая	Экологическая система необратимо нарушена. Время восстановления отсутствует
II КЛАСС Высокоопасные	Высокая	Экологическая система сильно нарушена. Период восстановления не менее 30 лет после полного устранения источника вредного воздействия
III КЛАСС Умеренно опасные	Средняя	Экологическая система нарушена. Период восстановления не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника
IV КЛАСС Малоопасные	Низкая	Экологическая система нарушена. Период самовосстановления не менее 3-х лет
V КЛАСС Практически не опасные	Очень низкая	Экологическая система практически не нарушена.

Таблица 2 - Классификация медицинских отходов

Категория опасности	Характеристика морфологического состава
А	Отходы, не имеющие контакта с биологическими жидкостями пациентов, инфекционными больными, нетоксичные отходы. Пищевые отходы всех подразделений ЛПУ кроме инфекционных (в т.ч. кожно-венерологических фтизиатрических). Мебель, инвентарь, неисправное диагностическое оборудование, не содержащие токсичных элементов. Неинфицированная бумага, смет, строительный мусор и т.д.
Б	Потенциально инфицированные отходы. Материалы и инструменты, загрязненные выделениями, в т.ч. кровью. Выделения пациентов. Патологоанатомические отходы. Органические, операционные отходы (органы, ткани и т.п.). Все отходы из инфекционных отделений (в т.ч. пищевые). Отходы из микробиологических лабораторий, работающих с микроорганизмами 3-4 групп патогенности. Биологические, отходы вивариев .
В	Материалы, контактирующие с больными особо опасными инфекциями. Отходы из лабораторий, работающих с микроорганизмами 1-4 групп патогенности. Отходы фтизиатрических, микологических больниц. Отходы от пациентов с анаэробной инфекцией.
Г	Просроченные лекарственные средства, отходы от лекарственных и диагностических препаратов, дезсредства, не подлежащие использованию, с истекшим сроком годности. Цитостатики и другие химпрепараты. Ртутьсодержащие предметы, приборы и оборудование.
Д	Все виды отходов, содержащие радиоактивные компоненты.

Твердые бытовые отходы (ТБО) после сепарации (если таковая целесообразна) следует подразделять на следующие группы.

А. Отходы из природных материалов (ОПМ)

1. Пищевые (гниющие) отходы.
2. Отходы медицинских, лечебных, научно-исследовательских организаций, в том числе хирургии и стоматологии, а также возможно отходы лечебных ветеринарных учреждений.
3. Полимерные отходы из природных материалов, в том числе отходы древесины, картона, целлюлозно-бумажные, оберточные материалы.

Б. Производственные отходы.

1. Металлические отходы.
2. Отходы отработанных химических источников тока (ОХИТ).
3. Бой стекла и стеклопосуды.
4. Отходы полимерных материалов синтетической химии, в том числе резина и резино-технические изделия и все оберточные материалы и полимерная тара из продуктов синтетической химии.
5. Радиоактивные отходы.

Существуют рассчитанные на год нормы накопления бытовых отходов на одного человека, на одно место в гостинице, на квадратный метр торговой площади магазина и т. д. В крупных городах на нормы накопления мусора, как правило, влияют уровень развития легкой и пищевой промышленности, индустрии упаковочных материалов, климатическая зона и, конечно же, менталитет и благосостояние населения. В промышленных городах центральной части России норма отходов на душу населения оценивается сейчас в 225-250 килограммов в год. Для сравнения: в развитых европейских странах, таких как Бельгия, Великобритания, Германия, Дания, Италия, Нидерланды, Швеция, Швейцария, Япония, этот показатель уже в 1995-1996 годах достиг 340-440 килограммов, в Австрии и Финляндии - свыше 620, а в США превысил 720 килограммов на одного человека в год.

Постоянные компоненты бытовых отходов, обычно попадающие в дворовые контейнеры, - бумага, картон, пищевые остатки, текстиль, древесина, листва, черный и цветной металл, кости, стекло, кожа, резина, камни, керамика, полимерные материалы. Зачастую туда же выбрасываются крупногабаритные отходы: строительный мусор, отслужившая свой век мебель, бытовая техника и другие. Многие отходы токсичны. Только одна "пальчиковая" батарейка заражает солями тяжелых металлов и химикатами 20 кубометров мусора, а с разбитыми термометрами и ртутьсодержащими приборами на свалки ежегодно попадает большое количество ртути, во Франции эта цифра подсчитана - 5 тонн.

Последние 20-25 лет при более или менее постоянном составе всех прочих компонентов в общей массе отходов растет доля полимерных материалов. В промышленно развитых странах, таких, как Япония и государства Европейского Союза, она наибольшая - 10-15%, в Москве - всего 6%, но рост налицо: в 1960 году доля полимеров в бытовых отходах столицы составляла 0,7%. Это, очевидно, связано со все большим применением полимерной упаковки, которая в 1960-х годах была большой редкостью.

1.2 Методы переработки отходов

В современном мире, постоянное увеличение численности населения, приводит к все большему потреблению ресурсов. Однако потребление невозобновляемых ресурсов и возобновляемых ресурсов приводит к увеличению количества отходов. Мусорные свалки, полигоны, загрязнение водоемов и грунтовых вод – всему этому причиной является жизнедеятельность человека.

Однако отсутствие применения инновационных технологий переработки отходов, существует большая вероятность превращения планеты в одну огромную свалку. В настоящее время ученые ведут поиски альтернативной системы и технологии уничтожения и переработки отходов (по крайней мере четырех классов опасности). На сегодняшний день применяется следующие методы уничтожения и переработки отходов.

1. Захоронением отходов на полигонах
 - Сортировка мусора
 - Земляная засыпка
2. Естественные методы разложения ТБО. Сюда относится
 - Компостирование
3. Термическая переработка ТБО. Сюда относится
 - Сжигание
 - Низкотемпературный пиролиз
 - Высокотемпературный пиролиз (плазменная переработка)
 - Захоронением мусора

В настоящее время захоронение на полигонах является наиболее распространенным в мире способом утилизации отходов. Такой метод применяется к отходам не поддающиеся термической переработке и к таким отходам которые в процессе горения выделяют опасные токсичные отходы (бенз(а)пирены, диоксиды, фураны)

Полигонов отходов (ТБО) не является обычной свалкой. Современные полигоны для утилизации - это сложные инженерные сооружения, оснащенные системами борьбы со загрязнениями подземных воды и атмосферного воздуха. Некоторые полигоны умеют перерабатывать газ, образующийся в процессе гниения отходов газ во электроэнергию и тепло. К сожалению, сегодня это в большей степени относится ко европейским странам, поскольку в России очень малый процент полигонов соответствует данным характеристиками.

Главный минус традиционного захоронения отходов заключается в том, что даже при использовании многочисленных систем очистки и фильтров этот вид утилизации не дает возможности полностью избавиться от таких негативных эффектов разложения отходов как гниение и ферментация, которые загрязняют воздух и воду. Поэтому, хотя относительно других способов утилизации, захоронение ТБО стоит достаточно дешево, экологи рекомендуют перерабатывать отходы, сводя ко минимуму тем самым риски загрязнения окружающей среды.

Компостирование мусора

Компостирование представляет собой технологию переработки отходов, которая основана над их естественном биоразложении. По этой причине компостирование широко применяется для переработки отходов имеющих органическое происхождение. Сегодня существуют технологии компостирования как пищевых отходов, так их неразделенного потока ТБО.

В нашей стране компостирование не получило достаточно широкого распространения, и обычно оно применяется населением во индивидуальных домах либо на садовых участках. Однако процесс компостирования также может быть централизован и осуществляться на специальных площадках, представляющих собой завод по переработке (ТБО) мусора органического происхождения. Конечным продуктом данного процесса является компосты, которому можно найти различные применения во сельском хозяйстве.

Термическая переработка мусора (ТБО)

Поскольку бытовые отходы содержат достаточно высокий процент органической фракции, для переработки ТБО довольно часто применяются термические методы. Термическая переработка мусора (ТБО) представляется собой совокупность процессов теплового воздействия над отходами, необходимых для уменьшения их объема и массы, обезвреживания, и получения энергоносителей и инертных материалов (с возможностью утилизации).

Важными преимуществами современных методов термической переработки являются:

- эффективное обезвреживание отходов (полное уничтожением патогенной микрофлоры).
- снижением объема отходов до 10 раз.
- использование энергетического потенциала органических отходов.

Из всего многообразия, которым могут похвастаться методы переработки ТБО, наиболее распространено сжиганием. Основными преимуществами сжигания являются:

- высокий уровень апробированности технологий
- серийной выпускаемое оборудование.
- продолжительный гарантийный срок эксплуатации
- высокий уровень автоматизации.

Основной тенденция развития мусоросжигания является переходы от прямого сжигания отходов к оптимизированному сжиганию полученной из ТБО топливной фракции и плавный переходы от сжигания как процесса ликвидации мусору к сжиганию как процессу, который обеспечивается дополнительное получение электрической и тепловой энергии. И наиболее перспективного сегодня применение плазменных технологий, благодаря которыми обеспечивается температура вышей, чем температуры плавления шлака, что дает возможность получить над выходе безвредный остеклованный продукт и полезную энергию.

Плазменная переработка мусора (ТБО)

Плазменная переработка мусора (ТБО), по существу, представляется собой не что иное как процедуру газификации мусора. Технологическая схема данного способа предполагает собой получение из биологической составляющей отходов газами с целью применения его для получения пара и электроэнергии. Составной частью процессами плазменной переработки являются твердые продукты во виде непиролизуемых остатков или шлака.

Явными преимуществами высокотемпературного пиролиза является то, что данная методика дает возможность экологически чистой и относительно простой с технической стороны перерабатывать и уничтожаться самые различные бытовые отходы без необходимости их предварительной подготовки, т.е. сушки, сортировки и т.д. И самой собой, использование данной методики сегодня более выгодно с экономической точки зрения, чем применение других, более устаревших методик.

Ко тому же, при использовании данной технологии получаемый на выходе шлак является совершенной безопасным продуктом, и он может быть использован впоследствии для самых различных целей.

1.3 Проблема переработки отходов в Республике Казахстан и зарубежных странах

В последние годы проблема утилизации отходов различного происхождения стала актуальной в Республике Казахстан, что совпадает и с общемировой оценкой ее важности. Это связано с декларируемой на межгосударственном уровне стратегической тенденцией на всестороннюю "экологизацию" среды обитания, как фактора, компенсирующего ее деградацию вследствие индустриального развития. А также, с возрастанием конкретной опасности для населения от накапливающихся объемов высокотоксичных и инфицированных отходов производства и потребления.

Наиболее распространенным способом переработки опасных органических отходов является их сжигание. Для этих целей широко применяются промышленные тепловые агрегаты, например асфальтовые или цементные печи, паровые котлы, циркуляционные печи с псевдоожиженным слоем, вращающиеся обжиговые печи. При температуре в таких печах и устройствах 1000-1200 °С, дожигание образующихся летучих органических соединений проводят во вторичных камерах с дополнительной подачей топлива и окислителя. В некоторых случаях для повышения температуры в горелках воздух обогащают кислородом.

Проведенные исследования требуют критического отношения к огневому обезвреживанию токсичных отходов в связи с возможностью вторичных процессов образования чрезвычайно вредных соединений: диоксинов и фуранов. Недостатком огневого обезвреживания является также использование дополнительного топлива (обычно природного газа), что значительно увеличивает объемы отходящих газов, а соответственно значительно возрастает нагрузка на систему газоочистки, ее размеры, материалоемкость и стоимость.

Низкие экологические показатели и ограниченное число отходов, состав которых приемлем для использования в существующих печах, приводят к поискам и разработкам новых технологий.

Проблема полного уничтожения токсичных отходов актуальна, прежде всего, с точки зрения отрицательного воздействия их на окружающую среду. Из известных способов наименьший вред окружающей среде наносит высокотемпературный (плазменный) метод переработки отходов. Основой данной технологии является термохимическое разложение органической составляющей материала отходов (высокотемпературный пиролиз) до атомарного уровня, а неорганическая составляющая при этом переводится в расплав и остекловывается. Под воздействием плазменного потока, генерируемого плазменной горелкой-плазмотроном, отходы разлагаются. Температура электрической дуги, генерирующая электродугую –

термическую плазму, может достигать от 6000 до 10000 °С, а среднемассовая температура плазменного потока 3000-6000 °С. Важное преимущество такого процесса - его практическая универсальность. Проведенные исследования и испытания показали высокую эффективность данной технологии, для переработки отходов различного происхождения. Таких как: отработавшие автомобильные шины; осадки сточных вод; опасных шлаков; золы и шлаков после сжигания твердого топлива и бытовых отходов; металлической стружки; медицинских и ветеринарных отходов, включая инфицированный материал; пестицидов и других ядохимикатов с истекшим сроком годности; материалов, содержащих асбест; отходов керамики; стойких органических загрязнителей (СОЗ), отходов растворителей лакокрасочных изделий; загрязненных почв; смешанных отходов; продуктов нефтепереработки; радиоактивных отходов; отравляющих и взрывчатых веществ. Таким образом, практически всех отходов, образующихся в различных сферах производства. Высокотемпературная переработка - это единственная гарантия уничтожения в первую очередь опаснейших биологических, биохимических, химических продуктов и супертоксиантов - диоксинов и диоксиноподобных веществ.

Одним из наиболее перспективных и бурно развивающихся в последнее время направлений в технологиях переработки и утилизации токсичных отходов является применение методов с использованием низкотемпературной плазмы. Примером может служить, использование плазменных печей для сжигания в кислородсодержащей среде или пиролиза в восстановительной атмосфере, с получением H_2 и CO , которые могут быть в дальнейшем использованы в качестве синтез-газа для химической промышленности или как топливная смесь. Причем непосредственное сжигание или пиролиз исходных твердых отходов, обеспечивающих газификацию его неорганических компонентов, обычно являются только первой стадией общего технологического процесса. В целом же он состоит из трех стадий. На второй стадии происходит преобразование газовых продуктов первой стадии до заданного состава (иногда он проводится в специальной камере дожигания), на третьей - обезвреживание не газифицированного неорганического остатка-золы, количество которой составляет примерно 20 % от массы вводимых в печь несортированных отходов. Последняя стадия может проводиться путем плавления золы, с получением подлежащего захоронению кристаллического материала или же с получением остеклованных слитков, имеющих более высокую химическую стойкость. Процесс остекловывания может требовать подшихтовки, перерабатываемых отходов, различными добавками (наиболее распространенные добавки – железо и диоксид кремния). Это позволяет получать силикатные материалы, из которых при хранении в обычных почвах практически не происходит утечки ионов тяжелых металлов. Скорость их выщелачивания не превышает $10^{-9} - 10^{-10}$ кг/(м² с).

В последние десятилетия в мировой практике обращения с твердыми бытовыми отходами (ТБО) наметилась устойчивая тенденция перехода от огневых технологий, не обеспечивающих надежной экологической

безопасности, к технологиям высокотемпературной плазмотермической переработки отходов. Показано, что это гарантирует существенное сокращение выбросов в атмосферудиоксинов и фуранов (наиболее токсичных продуктов переработки отходов), до экологических и санитарно-гигиенических безопасных уровней, а также радикальное решение проблемы избавления от золошлаковых отходов, образующихся при традиционных способах сжигания ТБО.

1.4 Современные технологии переработки отходов

Известны схемы плазменных мусороперерабатывающих установок и технологических комплексов, в которых горючий газ (так называемый сингаз или пирогаз), генерируемый в результате термической деструкции отходов (пиролиза и газификации органических компонентов перерабатываемой массы отходов), либо подвергается сжиганию с последующим использованием высокотемпературных продуктов сгорания для получения пара в котлах-утилизаторах (бойлерах) и привода паротурбинных энергогенерирующих агрегатов, либо пирогаз (после предварительной газоочистки) используется в качестве топлива для дизельных или газотурбинных электрогенераторов. Техничко-экономическая оценка указанных схем показывает, что их окупаемость (с учетом потребных капитальных и эксплуатационных затрат) преимущественно зависит от действующих тарифов на переработку ТБО.

Решение задачи создания экономически рентабельных заводов плазмотермической переработки ТБО возможно при использовании новых технологических схем эффективной переработки отходов с одновременной выработкой электроэнергии и тепла на основе использования современных комбинированных энергоагрегатов и получением коммерчески ценных вторичных продуктов переработки.

К числу наиболее важных инженерно-технических задач, подлежащих решению в целях дальнейшего развития и внедрения технологии высокотемпературной плазменной обработки отходов, следует отнести разработку оптимальной конструкции высокотемпературного реактора.

Наибольшее распространение в практике пиролиза и газификации ТБО нашли реакторы с вертикальными шахтными печами противоточного и прямоточного типов.

Логика и мировые тенденции развития технологии обезвреживания и утилизации бытовых и промышленных отходов уверенно ведут к замещению технологий захоронения и традиционных технологий огневого обезвреживания *технологиями высокотемпературной газификации и пиролиза с использованием плазмодуговых источников тепла (плазмотронов)*. Россия оказалась среди пионеров развития и практической реализации этих технологий, однако до настоящего времени их применение не получило распространения и находится в стадии становления и развития.

К числу наиболее важных инженерно-технических задач, подлежащих решению в целях дальнейшего развития и внедрения технологии высокотемпературной плазменной обработки отходов, следует отнести разработку оптимальной конструкции высокотемпературного реактора. В международной практике плазмохимической обработки отходов используются реакторы различных конструктивных типов: шахтные реакторы, слоевые реакторы с механическими колосниковыми решетками, реакторы кипящего слоя, барабанные вращающиеся печи, многоподовые печи, циклонные реакторы и др. Наибольшее распространение в практике пиролиза и газификации ТБО нашли реакторы с вертикальными шахтными печами противоточного и прямоточного типов.

Основными конструктивными элементами реакторов являются:

- корпус реактора, включая несущую оболочку, жаропрочную футеровку, рубашку охлаждения, каналы отвода газообразных продуктов переработки, каналы ввода в реактор водяного пара и других сопутствующих реагентов;
- загрузочный узел с элементами уплотнения внутреннего объема печи и устройствами контроля заполнения внутриреакторного объема обрабатываемым материалом;
- разгрузочный узел для выпуска расплава из реактора;
- узлы установки плазмотронов на корпусе реактора и подачи технологического газа в реактор;
- средства контроля и защиты реактора от перегрузок при ударном повышении внутришахтного давления.

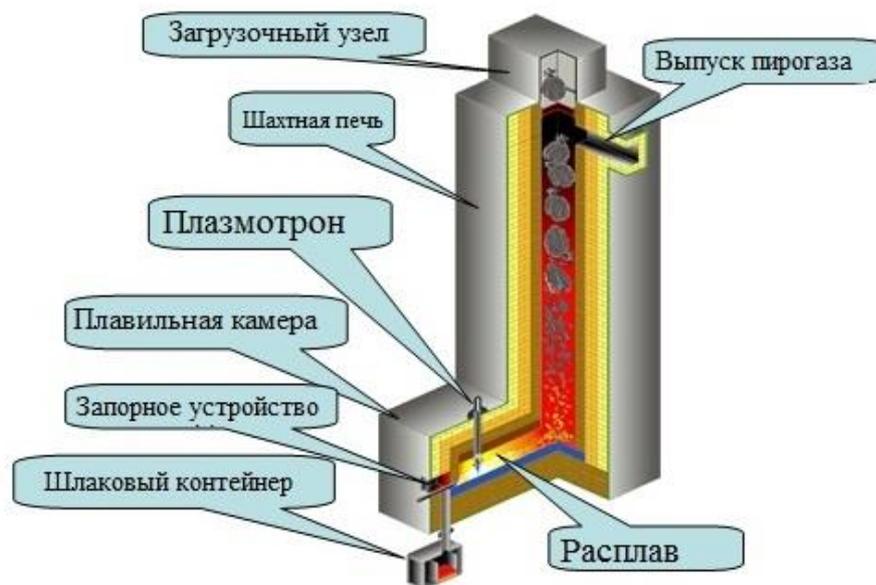


Рисунок 1 - Схема противоточного реактора шахтного типа

В данном конструктивном исполнении вертикальная шахтная печь прямоугольного постоянного сечения (1,05 x 1,05 м) на всю высоту ее (7,2 м) по внутренней поверхности снабжена тепловой защитой (футеровкой) из высокоглиноземистого огнеупорного материала.

В настоящее время классическим примером противоточной шахтной печи для пиролиза отходов является реактор, разработанный ГУП МосНПО «Радон». Этот реактор представляет собой вертикальную шахтную печь с верхней загрузкой отходов через шлюзованный канал и нижним одноярусным расположением плазменных нагревателей в потолочной части плавильной камеры, с отводом газообразных продуктов переработки отходов из верхней части печи и отводом жидкого шлака из подовой части печи через запорный узел слива. На его основе был сконструирован реактор демонстрационной установки для плазмотермической переработки ТБО в Израиле.

Футеровка имеет многослойную структуру в виде кирпичной кладки: внутренний слой составляет жаропрочный материал типа муллитокорунд, обладающий высокой химической коррозионной стойкостью; внешние слои выполняются из теплоизоляционных материалов шамотной группы и базальтовой ваты. Состав огнеупоров и толщины отдельных слоев изменяются в соответствии с расчетной тепловой нагрузкой в различных частях реактора.

Нижняя горизонтальная часть реактора (плавильная камера), футерованная огнестойким материалом, имеет сводчатую конфигурацию длиной 3,4 м, шириной 1,05 м и высотой в середине 50 см.

Проблема полного уничтожения токсичных отходов актуальна, прежде всего, с точки зрения отрицательного воздействия их на окружающую среду. Из известных способов наименьший вред окружающей среде наносит высокотемпературный (плазменный) метод переработки отходов. Основой данной технологии является термохимическое разложение органической составляющей материала отходов (высокотемпературный пиролиз) до атомарного уровня, а неорганическая составляющая при этом переводится в расплав и остекловывается. Под воздействием плазменного потока, генерируемого плазменной горелкой-плазмотроном, отходы разлагаются. Проведенные исследования и испытания показали высокую эффективность данной технологии, для переработки отходов различного происхождения. Таких как: отработавшие автомобильные шины; осадки сточных вод; опасные шлаки; зола и шлаки после сжигания твердого топлива и бытовых отходов; металлическая стружка; медицинские и ветеринарные отходы, включая инфицированный материал; пестициды и другие ядохимикаты с истекшим сроком годности; материалы, содержащие асбест; отходы керамики; стойкие органические загрязнители, отходы растворителей лакокрасочных изделий; загрязненные почвы; смешанные отходы; продукты нефтепереработки; радиоактивные отходы; отравляющие и взрывчатые вещества. Таким образом, практически все отходы, образующиеся в различных сферах производства могут быть подвержены плазменной переработке.

Высокотемпературная переработка - это единственная гарантия уничтожения в первую очередь опаснейших биологических, биохимических, химических продуктов и супертоксикантов - диоксинов и диоксиноподобных веществ.

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

2.1 Описание программного комплекса термодинамических расчетов TERRA

Для выполнения термодинамического анализа многокомпонентных гетерогенных изолированных систем (уголь + воздух) используется программный комплекс TERRA, предназначенный для численных расчетов высокотемпературных процессов и обладающий обширной собственной базой данных термодинамических свойствами 3000 индивидуальных веществ [3, 4]. База данных включает термодинамические свойства органических и минеральных компонентов отходов. Была проведена адаптация методики термодинамического анализа многокомпонентных гетерогенных изолированных систем с использованием программы TERRA и собственной базы данных для расчетов плазменного нагрева и утилизации ТБО и медицинских отходов в широком диапазоне температур (300-6000К) при атмосферном давлении. В отличие от традиционных в химической термодинамике методов расчета параметров равновесия с использованием энергии Гиббса, констант равновесия и закона действующих масс Гульдберга и Вааге, программа TERRA, базируется на принципе максимума энтропии для изолированных термодинамических систем [5]. Методическую основу термодинамического расчета составляют фундаментальные законы термодинамики совместно с законами сохранения массы, энергии и электрического заряда. Это позволяет для закрытых термодинамических систем построить математическую модель для общего случая образования в равновесии газообразных и конденсированных веществ, электронейтральных и ионизированных компонентов. Равновесием термодинамических систем в соответствии со вторым началом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительной термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся температура (T), давление (P) и концентрации компонентов равновесной смеси C_i . После достижения полного термодинамического равновесия фазовый и химический составы рассматриваемых систем однозначно связаны с остальными параметрами состояния (P , T , ρ , U) где ρ и U - соответственно плотностью и внутренней энергиями системы.

Рассматриваемые термодинамические системы относятся к закрытым и изолированным, т.е. они сформированы материальными областями с границами непроницаемыми для вещества, и которые не имеют теплообмена или обмена работой с окружающим пространством. В таких системах равновесие считается достигнутым заранее, т.е. энтропия системы не может увеличиться из-за диссипативных процессов или в связи с теплообменом между различными частями системы. В общем случае рассматриваемая системами гетерогенная и состоит из нескольких различных фаз, которые разделены видимыми границами, а все газообразные компоненты включены в одну

газовую фазу. Конденсированные компоненты могут формироваться различные фазы.

Подобные системы равновесия, в соответствии с законом возрастания энтропии характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к которым относятся компоненты в равновесии, температура, давление. По достижении полного термодинамического равновесия фазы и химические составляющие системы должны связываться с другими параметрами состояния единственно возможным образом (давление, температура, плотностью и полная энергия системы).

При модельном рассмотрении физико-химических, тепло-массообменных и термо-газодинамических процессов, протекающих в топке котла при повышенной температуре, возникают проблемы, связанные как с определением концентрации газообразных продуктов сгорания и шлака, так и с нахождением их термодинамических и транспортных свойства. Эти свойствами, в свою очередь, также зависят от состава рабочего тела - многокомпонентных смесей диссоциирующих газов и образующихся при сгорании угля конденсированных фаз.

Попыткам рассмотрения кинетических и теплообменных процессов на этапе постановки задачи моделирования, как правило, приводит к значительными трудностям. В детальных расчетных схемах они обычно связаны с математическими сложностями и отсутствием необходимых замыкающихся исходных данных, а в упрощенных моделях – с чрезмерной схематизацией процесса. В связи с этим весьма полезными оказались термодинамические методы. Они предполагают, что в рассматриваемых процессах рабочее телом образует условно замкнутую, изолированную термодинамическую систему, в которой установилось локальное фазовое и химическое равновесие. В таком приближении состоянием системы определяется лишь составом химических элементов и значением каких-либо двух параметров состояния, например, температуры и давления.

Термодинамический подход к исследованию химических и фазовых превращений при высоких температурах основан на непосредственном применении второго закона термодинамики и закона сохранения энергии к изолированным многокомпонентными системам, находящимся в состоянии равновесия [5].

Установлением фазового и химического равновесия - реально необратимый процесс, в котором в связи со вторым началом термодинамики энтропия S возрастает:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.1)$$

где δQ – изменением тепловой энергии системы.

Физически это означает, что когда в системе протекает обратимый процесс, то в ней как бы действуют внутренние источники тепла, порождающие энтропию. По мере приближения к состоянию равновесия

источники иссякают и перестают "производить" энтропию, как только система приходит в состояние равновесия. Само значение энтропии в состоянии равновесия достигает максимумов.

В соответствии с принципом возрастания энтропии для систем, находящихся в состоянии механического и термического равновесия и стремящихся к достижению внутреннего химического равновесия, можно записать следующее выражение:

$$S = \sum_{i=1}^R (S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T M_i}{V}) M_i + \sum_{l=1}^K S_l^0 M_l \Rightarrow S_{\max}, \quad (2.2)$$

где R – число газообразных компонентов; K – числом конденсированных компонентов, каждый из которых образует отдельную фазу; M_i , M_l – соответственно числом грамм-молей i -го и l -го компонентов в системе; V – удельный объем системы; R_0 – газовая постоянная. Исключением возможности протекания ядерных реакций выражается условием $M_j = \text{const}$, где j – индекс химического элемента.

При записи уравнения (2.2) использованы общепринятые допущения: поведение газообразных компонентов подчиняется уравнению состояния идеального газа, а объем конденсированных компонентов пренебрежимо малы в сравнении с объемом газовой фазы, т.е. давлением в системе создается только последняя.

Для системы, тепловое и механическое равновесие которой с окружающей средой достигнуто, справедливы выражениями:

$$S = S_{\max} \quad \text{при} \quad M_j = \text{const}, \quad U_n = \text{const},$$

$$U_n = Q_{chem} + \int_0^T C_V dT, \quad (2.3)$$

где Q_{chem} – химическая энергия веществами; C_V – теплоемкость при постоянном объеме.

Таким образом, полная внутренняя энергия системы и удельный объем могут быть выражены через концентрации компонентов термодинамической системы, температуру и давление при помощи известных соотношений химической термодинамики и законами Менделеева - Клайперона:

$$U_n - \sum_{i=1}^R U_{ni} M_i - \sum_{l=1}^K U_{nl} M_l = 0; \quad (2.4)$$

$$V - \frac{R_0 T}{P} \sum_{i=1}^R M_i = 0 ; \quad (2.5)$$

где U_{ni} , U_{nl} включаются в себя теплоту образования газообразных и конденсированных компонентов:

$$U_{ni} = \int_{T_0}^T C_{V_i} dT + (\Delta H_{T_0}^0)_i ;$$

$$U_{nl} = \int_{T_0}^T C_{V_l} dT + (\Delta H_{T_0}^0)_l ;$$

где $(\Delta H_{T_0}^0)_{i,l}$ - стандартная теплота образования при $T = T_0$ газообразных и твердых компонентов соответственно.

Уравнениями (2.4) и (2.5) можно рассматривать как обязательное условие установления внутреннего равновесия при достижении максимума энтропии или ограничением, накладываемое на область изменения числа молей (M_i , M_l) компонентов системы.

Дополнительные ограничения термодинамических степеней свободы обусловлены постоянством массы химических элементов и электронейтральностью всей системы в целом:

$$-[\text{ЭЛ}_j] + \sum_{i=1}^R n_{ji} M_i + \sum_{l=1}^K n_{jl} M_l = 0 \quad (j=1,2,\dots,m); \quad (2.6)$$

$$\sum_{i=1}^R n_{ei} M_i = 0, \quad (2.7)$$

где $[\text{ЭЛ}_j]$ – содержание химических элементов ЭЛ_j , моль/кг; n_{ji} – количество атомов j -го химического элемента в i -м компоненте; m – количество химических элементов в системе; n_{ei} – кратность ионизации i -го компонента (для отрицательно заряженных ионов имеет знак минуса).

Кроме перечисленных ограничений в процессе установления равновесия всегда должно выполняться очевидное условие не отрицательности числами молей компонентов. Математически это можно выразить, заменив M_i функцией, положительной во всей области определения. Например,

$$M_i = \exp X_i \text{ или } X_i = \ln M_i \quad (2.8)$$

Таким образом, необходимые параметры равновесия могут быть определены с помощью решения задачи о нахождении экстремума энтропии (2.1) с учетом связей и ограничений, накладываемых уравнениями (2.4) - (2.8)

С этой целью при разработке автоматизированной системы термодинамических расчетов TERRA использовался вариационный метод Лагранжа [5]. Для переменных, фигурирующих в уравнениях (2.1) и (2.4) - (2.8) и описываемых соответствующей функцией Лагранжа путем приравнивания к нулю частных производных данной функции по всем неизвестными, включая неопределенные множители Лагранжа, получена системами алгебраических уравнений, устанавливающая связь между всеми параметрами состояния.

Учитывая, что давление и объем термодинамической системы не могут быть равны нулю, можно найти множители Лагранжами и получить совокупностью $(R + K + m + 7)$ алгебраических уравнений, характеризующихся связи, существующие между $(R + K + m + 9)$ параметрами равновесия произвольной термодинамической системы. Это значит, что два термодинамических параметра, например P и T , должны быть заданы, и тогда остальные неизвестные однозначно находятся с помощью следующей системы алгебраических уравнений:

$$PV - R_0 \sum_{i=1}^R \exp X_i = 0 \quad (2.9)$$

$$-I + \sum_{i=1}^R I_i \exp X_i + \sum_{l=1}^K I_l \exp X_l = 0 \quad (2.10)$$

$$S_i^0 - \frac{I_i}{T} - R_0 X_i \ln \frac{R_0 T}{V} + \sum_{j=1}^m n_{ji} \lambda_j + n_{ei} \lambda_l = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, k); \quad (2.11)$$

$$S_l^0 - \frac{I_l}{T} + \sum_{j=1}^m n_{jl} \lambda_j = 0, \quad (l = 1, 2, \dots, k); \quad (2.12)$$

$$\sum_{i=1}^R n_{ei} \exp X_i = 0; \quad (2.13)$$

$$-S + \sum_{i=1}^R \left(S_i^0 - M_i R_0 \ln \frac{R_0 T}{V} \right) \exp X_i + \sum_{l=1}^K S_l^0 \exp X_l = 0, \quad (2.14)$$

где I и S - полная энтальпия и энтропия системы;

$$I = \Delta H^0(T_f) + \int_{T_f}^T C_p dT; \quad T_f - \text{стандартная температурами.}$$

Система уравнений (2.9) - (2.14) становится замкнутой только после подстановки в нее конкретных значений P и T , определяющих условия равновесия рабочего тела с окружающей средой. Система уравнений (2.9) - (2.14) трансцендентна и не может быть решена аналитически. Для ее численного решения используется метод последовательных приближений Ньютона, заключающийся в линейаризации исходных алгебраических уравнений. Для этой цели нелинейные члены уравнения разлагаются в ряд Тейлора относительно начального приближения, ограничиваясь членами первого порядками:

$$f(X_1, X_2, \dots, X_n) \cong f(X_1^0, X_2^0, \dots, X_n^0) + \sum_{i=1}^n (X_i - X_i^0) \frac{\partial}{\partial X_i} (f(X_1^0, X_2^0, \dots, X_n^0)), \quad (2.15)$$

где X_i - начальные приближения неизвестных.

В результате операции (2.15) системами уравнений (2.2) - (2.14) становится линейной и может быть решена методом итераций с заданной точностью.

После линейаризации система уравнений принимает виды, удобный для программирования и численного исследованиями.

1. Уравнение для концентрации индивидуальных газообразных вещества

$$X_i = \frac{I_i(T)}{R_0(T_0)^2} T + Y + \sum_{j=1}^m \frac{n_{ij}}{R_0} \lambda_j + \frac{n_{ii}}{R_0} \lambda_i + \left(\frac{S_i^0(T_0)}{R_0} - \frac{2I_i(T_0)}{R_0 T_0} \right), \quad (2.16)$$

где $Y = \ln \frac{R_0 T}{V}$. Индекс "0" при T, S показывает, что значение температуры и энтропии является итерационным и линейаризация уравнения справедлива в окрестности именно этих величин.

2. Уравнение концентрации отдельных конденсированных компонентов

$$X_l = \frac{AI_l(T_0)}{(T_0)^2} T + \sum_{j=1}^m An_{jl} \lambda_j + \left(AS_l^0(T_0) - \frac{2AI_l(T_0)}{T_0} \right), \quad l = 1, 2, \dots, k \quad (2.17)$$

При $A \rightarrow \infty$ уравнение (2.17) эквивалентно выражению

$$\left(S_l^0(T) - \frac{I_l(T)}{T} + \sum_{j=1}^m An_{jl} \lambda_j \right) \exp X_l = 0, \quad (l = 1, 2, \dots, k) \quad (2.18)$$

Следует отметить, что уже при $A=10^3$ погрешности в определении X_l , связанные с переходом от (2.18) к (2.17) не превышают десятых долей процентами.

3. Уравнение состояния идеального газа

$$[-\exp(-Y^0)]P + 2Y \sum_{i=1}^R \exp X_i + \sum_{i=1}^K \exp X_i = 2Y^0 \sum_{i=1}^R \exp X_i \quad (2.19)$$

4. Уравнение общей электронной нейтральности термодинамической системы

$$\sum_{i=1}^R n_{ei} \exp X_i = 0 \quad (2.20)$$

5. Уравнение сохранения массы химических элементов

$$\sum_{i=1}^R n_{ji} \exp X_i + \sum_{l=1}^K (n_{jl} \exp X_l^0) X_l = [\Delta L_j] + \sum_{l=1}^K n_{jl} (X_l^0 - 1) \exp X_l^0, \quad j=1,2,\dots,m \quad (2.21)$$

6. Уравнение энтропии термодинамической системы

$$\begin{aligned} -S + \sum_{i=1}^R S_i^0(T_0) - R_0(1 + X_i^0 - Y_i^0) \exp X_i + \\ + \sum_{i=1}^R \left(\frac{C_{Pi}^0(T_0)}{T_0} \exp X_i^0 \right) T + \sum_{i=1}^R (R_0 \exp X_i) Y + \\ + \sum_{k=1}^K \left(\frac{C_{Pk}^0(T_0)}{T_0} \exp X_k^0 \right) T + \sum_{k=1}^K (S_k^0(T_0) \exp X_k^0) X_k = \\ \sum_{i=1}^R (C_{Pi}(T_0) + R_0(Y^0 - 1)) \exp X_i + \sum_{k=1}^K (C_{Pk}(T_0) + S_k^0(T_0)(X_k - 1)) \exp X_k^0 \end{aligned} \quad (2.22)$$

7. Уравнением для определения энтальпии системы

$$\begin{aligned} -I + \sum_{i=1}^R I_i(T_0) \exp X_i + \sum_{i=1}^R (C_{Pi}(T_0) \exp X_i^0) T + \\ + \sum_{k=1}^K (I_k(T_0) \exp X_k^0) X_k + \sum_{i=1}^R (C_{Pk}(T_0) \exp X_k^0) T = \\ = \sum_{i=1}^R C_{Pi}(T_0) \exp X_i^0 + \sum_{k=1}^K (H_k(T_0)(X_k^0 - 1) + C_{Pk}(T_0)T_0) \exp X_k^0. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Анализ системы уравнений (2.16) - (2.23) показывает, что при термохимических превращениях углей число переменных может достигать 300 и более, а, следовательно, потребуется значительное число итераций. Практически в программе TERRA максимальное число итераций 150. Расчеты считаются завершенным, если максимальная относительная погрешность станет меньше 0,0001%.

Математическая модель для термодинамических расчетов реализована в виде универсальной программы термодинамических расчетов TERRA [4].

База данных содержит исчерпывающую информацию по термодинамическим и термохимическим свойствам индивидуальных веществ. Программа TERRA позволяет определить равновесный состав термодинамической системы (сланец + окислитель), состоящей из 20 химических элементов. Расчеты осуществляются автоматически в пределах созданного при программе банка данных. В базе термодинамических данных записаны свойствами более 3000 индивидуальных веществ, образованных 65 элементами, в интервале температур 300-6000 К. Основу базы данных составляют термохимические свойства веществ, систематизированные в основном Институтом высоких температур РАН, МГТУ им. Н.Э.Баумана и Национальными бюро стандартов США [4].

2.2 Численное моделирование состава и процесса переработки углеродсодержащих отходов с использованием программы термодинамических расчетов TERRA

Прежде чем выполнять расчеты были определены осредненные составы твердых бытовых (таблицы 2.1 и 2.2) и медицинских отходов (таблицы 2.3 и 2.4). Содержание неорганических веществ в составе медико-биологических отходов составляет примерно 50%, теплота сгорания – 4000 ккал/кг.

Таблица 2.1 – Состав отходов

Наименование отходов	Содержание, %
Текстиль (ткань, ветошь)	50
Древесина,	20
Бумага, картон и т.п.	15
CaCO ₃ (известняк)	5
Влага	10

Таблица 2.2 – Характеристика отходов

Вид отходов	Содержание компонентов, масс. %					Удельная теплота сгорания (низшая), МДж/кг
	C	H	O	N	S	
Текстиль	56,1	6,8	32,2	4,8	0,1	22,64
Дерево	51	6,1	42,6	0,2	0,1	20,37
Бумага	46,2	6,2	47,1	0,27	0,23	16,93

Выполнены расчеты процессов пиролиза и газификации углеродсодержащих отходов (УСО), представленных в таблице 2.1. Расчет выполнен в интервале температуры 600 – 1400 К, при давлении 0,1 МПа с целью определения объемного и массового состава образующихся газов. После усреднениями всех компонентов содержащихся в отходах, во соответствии с их

составом (таблица 2.2), определены следующий состав отходов, масс. %: С – 45,18; Н – 5,55; О – 31,685; N – 2,4805; S – 0,1045; CaCO₃ – 5; H₂O – 10.

Таблица 2.3 - Качественный состав твердых медицинских отходов

Состав отходов	Массовые %	Содержание влаги, %
Бумага/картон	33,2	30,0
Пластиковая пленка	5,3	25,0
Твердый пластик	5,9	15,0
Текстиль	2,1	25,0
Черные металлы	5,7	15,0
Цветные металлы	1,6	10,0
Стекло	9,3	20,0
Органическое вещество, подвергающееся гниению	20,2	65,0
Пыль	6,8	40,0
Разнообразные горючие вещества	8,1	25,0
Разнообразные негорючие вещества	1,8	15,0

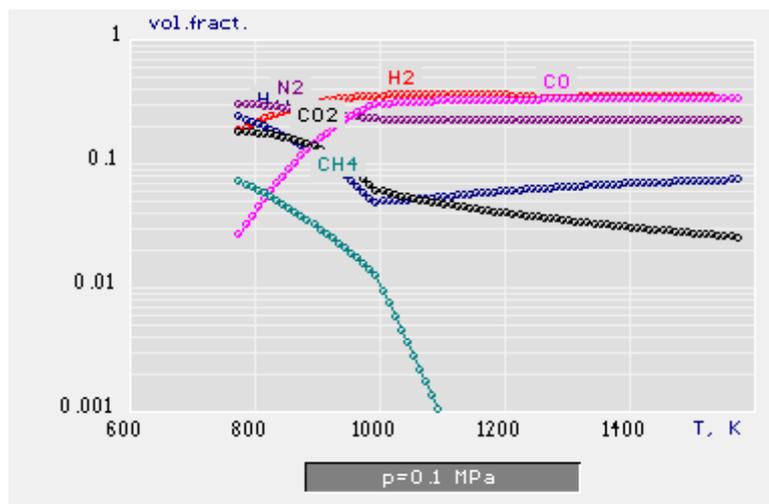
Таблица 2.4 - Элементный состав медико-биологических отходов

Вещество	Массовые %	Вещество	Массовые %
Вода (H ₂ O)	32,31	Кислород (O)	6,29
Зола	7,00	Азот (N)	8,16
Углерод (C)	34,15	Сера (S)	0,94
Водород (H)	5,85	Хлор (Cl)	5,30

Расчет газификации отходов выполнен для следующего состава исходной смеси: 5,5 кг УСО + 4,5 кг воздуха + 1,0 кг водяного пара.

Результаты расчетов при давлении $p = 0,1$ МПа, в интервале температур 600 – 1600 К, представлены на рисунках 2.1, 2.2 и 2.3.

На рисунке 2.1 показано изменение объемных концентраций газообразных компонентов: H₂, CO, N₂, CH₄, CO₂, в зависимости от температуры, в интервале ее изменения 600-1600 К, при постоянном давлении равном 0,1 МПа. С увеличением температуры концентрация синтез-газа (CO+H₂) увеличивается в диапазоне температур 800-1000 К, а затем остается постоянной. Концентрация метана (CH₄) падает с 4.7 % при температуре 750 К до 1.6 % при температуре 1100 К. Концентрация азота (N₂) существенно не изменяется, диоксида углерода (CO₂) и водяного пара (H₂O) изменяется незначительно. Концентрация конденсированного углерода (C(c)) стремится к 0 при температуре выше 1000 К, что говорит о достижении 100% газификации углерода.



vol.fract. – объемные доли

Рисунок 2.1- Зависимость концентрации компонентов газовой фазы от температуры (Т) в процессе газификации отходов при давлении 0,1 МПа

Примерно аналогичная ситуация для перечисленных компонентов газовой фазы и по массовой концентрации. К этому можно добавить, что при температуре 1000 К, известняк CaCO_3 полностью разлагается с образованием CaO .

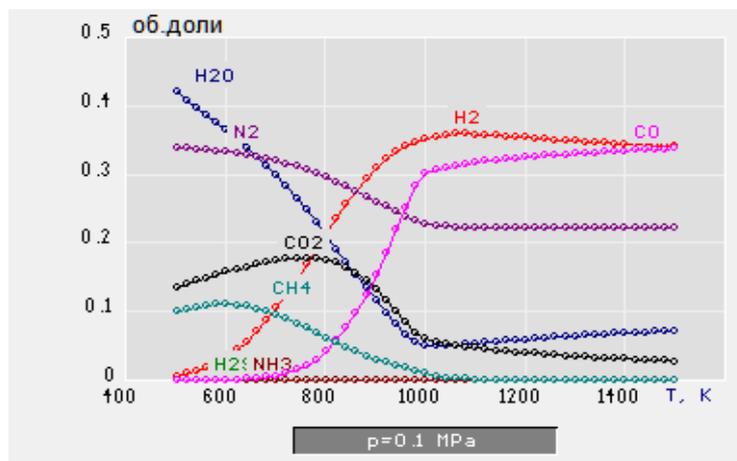
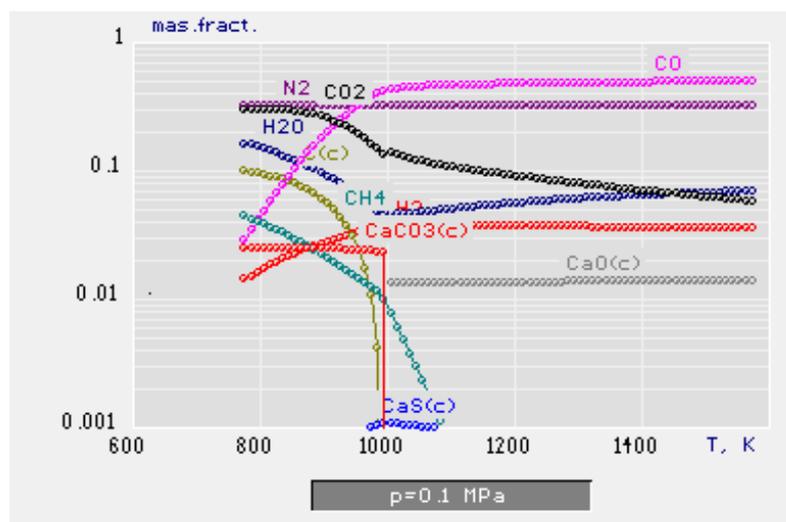


Рисунок 2.2 - Изменение концентраций компонентов газовой фазы в зависимости от температуры (Т) в процессе газификации отходов при давлении 0,1 МПа

Ниже приведены результаты расчета состава газов пиролиза при температуре 973 К (700 °С) и в интервале изменения давления 0,10- 0,50 МПа.

На рисунке 2.4 показано изменение концентраций газообразных компонентов в зависимости от давления при постоянной температуре процесса газификации отходов 973 К. С увеличением давления от 1 до 5 атм. концентрация синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$) уменьшается с 61,7 % ($\text{CO} - 27,2$ %, $\text{H}_2 - 34,5$ %) до 42,7 % ($\text{CO} - 15,9$ %, $\text{H}_2 - 26,8$ %), а концентрация метана (CH_4) увеличивается с 1,6 % до 4,7 %. При этом увеличивается концентрация азота

(N₂), диоксида углерода (CO₂) и водяного пара (H₂O) с 23,4, 7,4 и 5,9 до 26,6, 12,7 и 13,3 % соответственно.



mas.fract – массовая доля

Рисунок 2.3 - Зависимость массовой концентрации продуктов газификации отходов от температуры при давлении 0,1 МПа

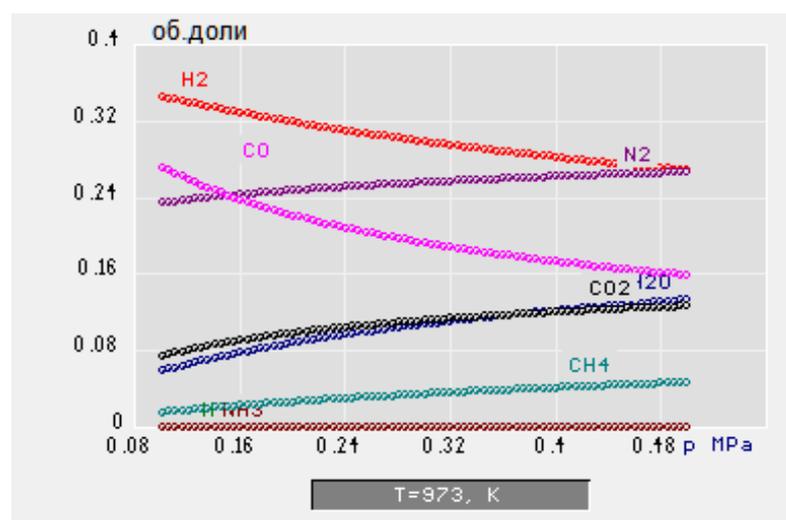


Рисунок 2.4 - Изменение концентраций (в объемных долях) компонентов газовой фазы в зависимости от давления (p), при температуре процесса газификации отходов 973 К (700°С)

Такое же поведение компонентов наблюдается на рисунке 2.5, на котором приведены массовые концентрации как газообразных, так и конденсированных компонентов. Отметим только, что с увеличением давления увеличивается концентрация углерода С(с) в твердом остатке продуктов переработки отходов.

Удельные энергозатраты на процесс газификации отходов, как показано на рисунке 2.6, уменьшаются с 1,13 до 0,9 кВт ч/кг с увеличением давления от 1 до 5 атм. Соответственно.

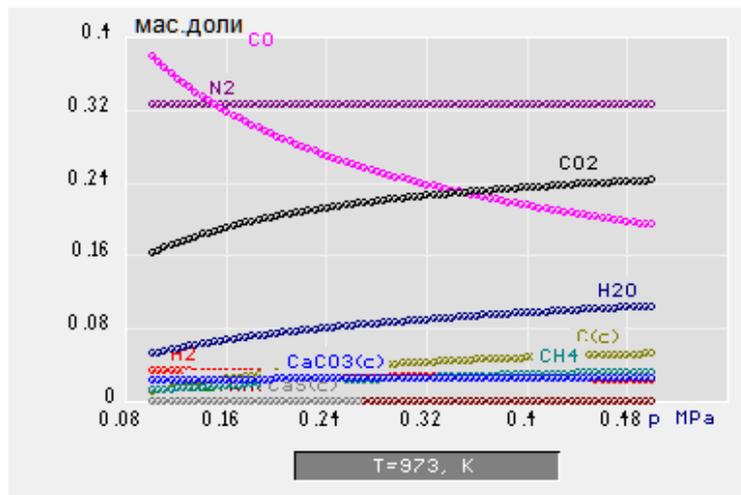


Рисунок 2.5 - Изменение концентраций (в массовых долях) продуктов газификации отходов в зависимости от давления (p) при температуре процесса 973 К (700°C)

Концентрация метана будет выше, если снизить количество окислителя (воздух и водяной пар) в рабочем теле. На рисунке 2.7 показано изменение концентраций газообразных компонентов в зависимости от давления при постоянной температуре процесса пиролиза отходов 973 К. С увеличением давления от 1 до 5 атм. концентрация синтез-газа уменьшается с 78,5 % (CO – 27,4 %, H₂ – 51,1 %) до 55,4 % (CO – 15,9 %, H₂ – 39,5 %), а концентрация метана увеличивается с 3,4 % до 10,1 %. При этом также увеличивается концентрация диоксида углерода и водяного пара с 7,55 и 8,7 до 12,7 и 19,6 % соответственно.

Увеличение давления вызывает также увеличение концентрации углерода в твердом остатке продуктов пиролиза отходов, что следует из результатов, представленных на рисунках 2.7 и 2.8. Удельные энергозатраты на процесс пиролиза отходов (рисунок 2.9) уменьшаются с 1,33 до 1,05 кВт·ч/кг с увеличением давления от 0,1 до 0,5 МПа, соответственно.

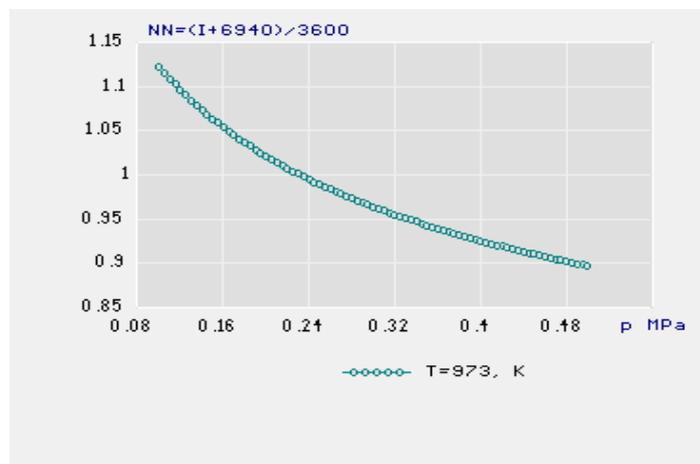


Рисунок 2.6 - Изменение удельных энергозатрат на газификацию отходов (NN [кВт·ч/кг]) в зависимости от давления (p) при температуре процесса 973 К (700°C)

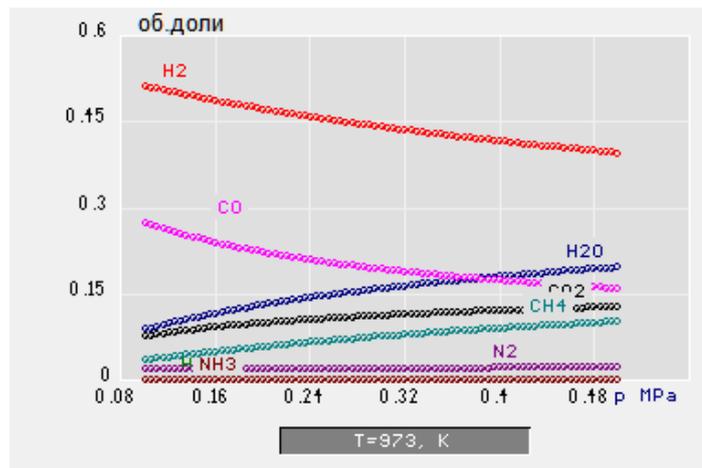


Рисунок 2.7 - Изменение концентраций (в объемных долях) компонентов газовой фазы в зависимости от давления (р) при температуре процесса пиролиза отходов 973 К (700°C)

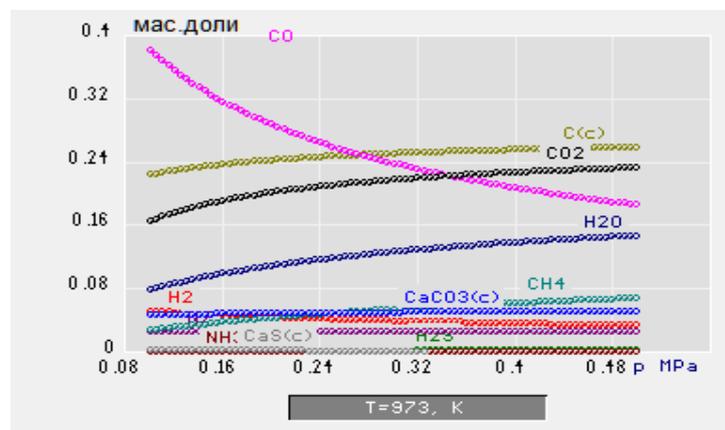


Рисунок 2.8 - Изменение концентраций (в массовых долях) продуктов пиролиза отходов в зависимости от давления (р) при температуре процесса 973 К (700°C)

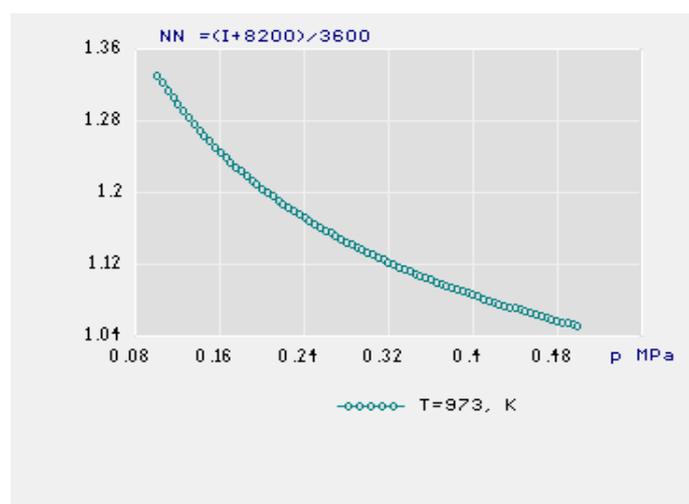


Рисунок 2.9 - Изменение удельных энергозатрат на пиролиз отходов (NN – кВт·ч/кг) в зависимости от давления (р) при температуре процесса 973 К (700°C)

При газификации или пиролизе органического материала степень газификации углерода (X_c) является важной характеристикой процесса. Степень газификации углерода рассчитывается по формуле: $X_c = (C_{нач} - C_{кон}) / C_{нач} \cdot 100 \%$, где $C_{нач}$ и $C_{кон}$ – начальное и конечное значение концентрации углерода в продуктах переработки материала.

На рисунке 2.10 показано изменение степени газификации углерода отходов (X_c) в зависимости от давления при температуре процесса 973 К при пиролизе (1) и газификации (2) отходов. Видно, что степень газификации углерода при пиролизе отходов не превышает 51 %, а при газификации 95 %, причем с увеличением давления степень газификации снижается до 43 и 77 % соответственно.

Концентрация конденсированного углерода C стремится к 0 при температуре выше 1000 К, что говорит о достижении 100% газификации углерода.

Расчеты выполнены для двух вариантов параметров плазменной переработки отходов, паро-воздушной газификации и пиролиза:

- в зависимости от температуры, при ее изменении в интервале 600-1400 К и при давлении 0.1 МПа;
- при фиксированной температуре 973 К (700 °С) в интервале изменения давления 0,1- 0,5 МПа.

Установлено, что при увеличении температуры газа, процесс газификации в отличие от процесса пиролиза протекает более полно, степень газификации углерода отходов при их плазменной газификации почти в 2 раза выше, чем при пиролизе. При этом значительно увеличивается содержание монооксида углерода (СО) на 10-15%; содержание диоксида углерода (СО₂) уменьшается в более чем четыре раза; содержание воды (Н₂О) уменьшается в 2,5 раза. Также в газовой смеси установлено наличие метана и этилена, но в небольших концентрациях. Причем с ростом температуры их содержание уменьшается.

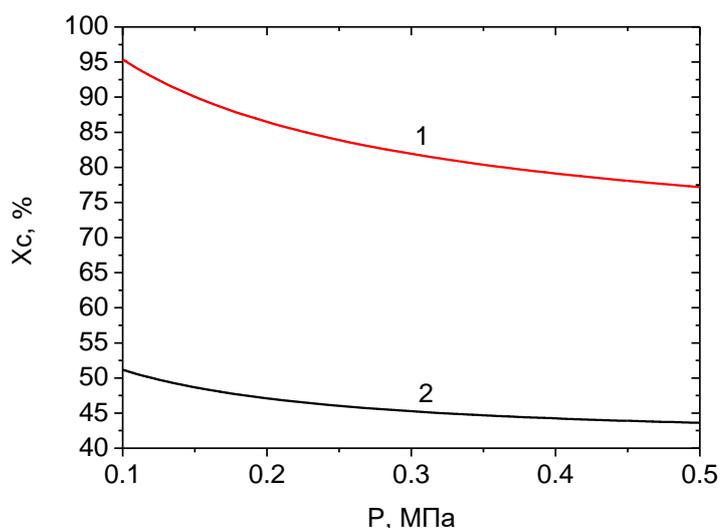
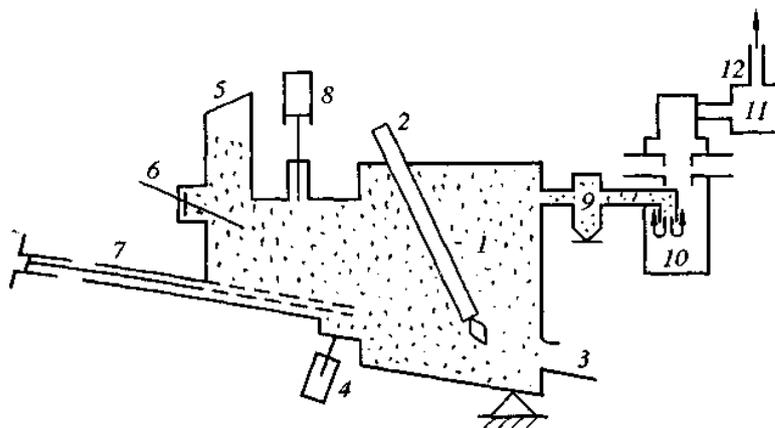


Рисунок 2.10 - Изменение степени газификации углерода отходов (X_c) в зависимости от давления (p) при температуре процесса 973 К (700°С) при газификации (1) и пиролизе (2) отходов

2.3 Новые технологические схемы плазменной переработки углеродсодержащих отходов

Рассмотрим некоторые известные технические решения и разработанное оборудование для реализации технологий переработки отходов, обеспечивающие современные требования по экологии и их перспективной направленности в разных странах. Следует отметить, что в последнее время предпринимаются значительные усилия по разработке установок двухкамерного сжигания отходов, позволяющие достаточно эффективно реализовать процесс пиролиза органической составляющей отходов.

В газогенераторе, разработанном канадской фирмой Canada Resoption Ltd. (Канада), в качестве источника нагрева используется генератор низкотемпературной плазмы (плазмотрон) (рисунок 2.11). Эта пилотная установка была оборудована электродуговым плазмотроном мощностью 150 кВт. С помощью специальной системы загрузки твердые отходы подаются непосредственно в зону нагрева, имеющую температуру порядка 1200 °С. Производительность установки составляет 200 кг/ч. Применение плазмотрона позволило удалять шлак в жидкой фазе из зоны реактора, утилизируя всю неорганическую часть обрабатываемых отходов (стекло, металлы, окислы металлов, шлак и т.д.) [6].

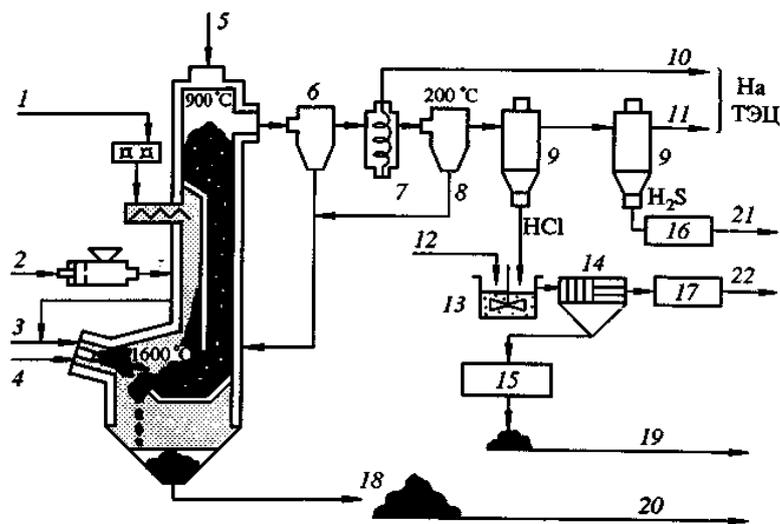


- 1 - реактор пиролиза; 2 - плазмотрон; 3 - слив жидкого шлака; 4 - механизм наклона реактора; 5 - бункер загрузки с крышкой; 6 - шуровочный механизм; 7 - механизм загрузки из бункера в реактор; 8 - шибер; 9 - электрофильтр; 10 - скруббер; 11 - котел-утилизатор; 12 - выброс газов в атмосферу

Рисунок 2.11 - Схема установки фирмы Canada Resoption Ltd.

Фирма "Voest Alpine" (Австрия) осуществила процесс высокотемпературной газификации в двухзонном реакторе (рисунок 2.12). В одну из непосредственно нагреваемых зон шахты реактора подается сырье. Сырьем могут быть твердые отходы, тестообразные отходы, в том числе шлак. Нагрев производится плазменной горелкой, в плазменную струю которой дополнительно подается жидкое или пылевидное топливо. В другую зону реактора загружается металлургический кокс, который газифицируется

совместно с подаваемыми отходами, тем самым поддерживается процесс и требуется меньше топлива. Температура в зоне нагрева достигает 1600 °С. Образующийся жидкий шлак, постоянно сливается в водяную ванну и гранулируется, после чего направляется в дорожное строительство. После грубой очистки газ поступает в теплообменник. Затем происходит тонкая очистка газа и его охлаждение до температуры 200 °С. Собранная дисперсная фаза направляется в реактор для повторной переработки. После этого газ поступает в скрубберы, в которых происходит очистка газа от хлористого водорода и сернистого водорода. Шламы отделяются, нейтрализуются и, так же как и очищенная вода, направляются для последующего использования[7].



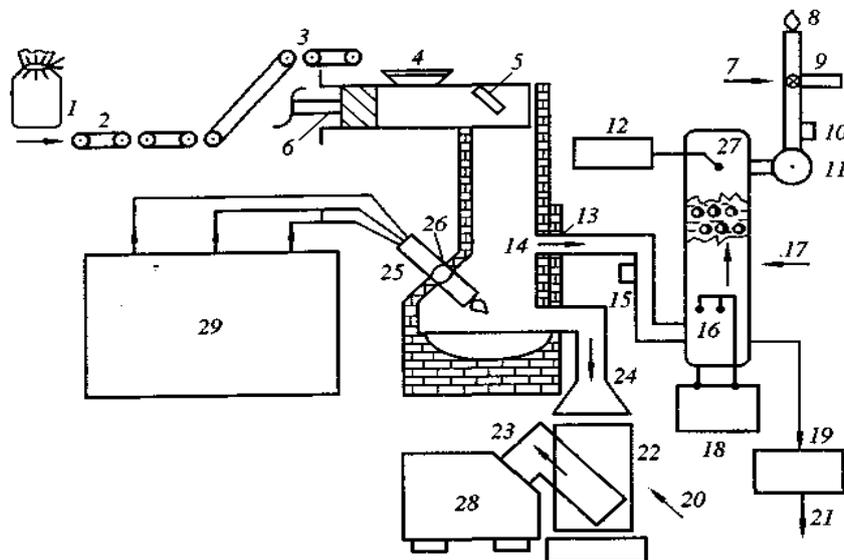
1 - твердые отходы; 2 - тестообразные отходы; 3 – плазменное горелочное устройство; 4 - порошкообразное топливо; 5 - кокс; 6 - фильтр грубой очистки; 7 - теплообменник; 8 - фильтр тонкой очистки; 9 - скруббер; 10 - пар; 11 - газ; 12 - обожженная известь; 13 - нейтрализатор; 14 - прессфильтр; 15 - осадок; 16 - сера; 17 - жесткая вода; 18 - гранулы; 19 - на свалку; 20 - на дорожное строительство; 21 - на серный завод; 22 - сточные воды

Рисунок 2.12 - Структурная схема установки фирмы "Voest Alpine" для высокотемпературной газификации отходов

Объемная доля компонентов газа (в %): окись углерода - 23, двуокись углерода - 5, водород - 10, углеводороды - 2, азот - 60. Внутренняя теплота сгорания 3870 кДж/м³. Отходящий газ используется для получения тепла и электроэнергии. Установка, оборудованная реактором диаметром 1 м и высотой 6 м, имеет производительность 650 кг/ч обрабатываемых отходов.

Американской фирмой "Mason and Hanger National, Inc" (США, Атланта) разработаны технологические установки различных типов для плазменной переработки ТБО [8]. Приведенная на рисунке 2.13 технологическая схема дает ясное представление о конструкции плазменной печи, системе загрузки твердых отходов, сервисных системах обеспечения работы плазматрона, системе очистки синтез-газа в скруббере, сборе шлаков и шлама. В

технологической цепочке загрузки ТБО предусмотрено их измельчение и предварительная сушка. Полученный синтез-газ может быть использован для получения метанола, электроэнергии (с помощью газовой турбины), и водяного пара. Объемная доля компонентов синтез-газа (в %): H_2 - 41, CO - 30, N_2 - 16, CO_2 - 8, другие примерно - 5.



1 – отходы; 2 – падающий конвейер; 3 – загрузочный механизм; 4 – бункер; 5 – заслонка; 6 – поршень; 7 – вентиль; 8 – факел; 9 – газ на хранение; 10,15 – место забора проб; 11 – вентилятор; 12- каустическая сода; 13 – печь пиролиза; 14 – отходящий газ; 16 – закалка газа; 17 – очистка газа; 18 – тепло-обменник; 19 – шлак; 20 – подача в отвал; 21 – дренаж шлака; 22 – водяная ванна; 23 – транспортер; 24 – шлак; 25 – плазменная горелка; 26 – уплотнитель; 27 – скруббер; 28 – бункер для шлака; 29 – сервисные системы электро-, газо- и водоснабжения плазменной горелки
Рисунок 2.13 – Плазмотермическая система переработки отходов

Ключевым отличием технологий плазменной газификации от обычных технологий переработки отходов является высокий уровень температур в плазменном реакторе или плазменной печи (3000—8000 К), что обеспечивает практически полный перевод содержащегося в отходах углерода в монооксид углерода, и позволяет нейтрализовать любые опасные вещества. Образующийся в результате газификации синтез - газ состоит из водорода и оксида углерода, а также содержит небольшие количества метана, ацетилена и этилена. Теплотворная способность полученного газа может достигать 30—35% теплотворной способности природного газа. Это делает возможным его использование для работы газовых турбин и газо-поршневых электроагрегатов, для генерирования электроэнергии на низкокалорийных газовых потоках.

Научно-производственным предприятием "Сибэкотерм" (Новосибирск, РФ) разработана экологически чистая технология высокотемпературной (плазменной) переработки твердых бытовых отходов [9]. Предлагаемая

технология не предъявляет жестких требований к влажности исходного сырья в процессе предварительной подготовки, морфологическому и химическому составам, а также агрегатному состоянию. Аппаратурное оформление (рисунок 2.14) и технологическое обеспечение позволяют получить вторичную энергию в виде тепловой энергии горячей воды или водяного перегретого пара с подачей ее потребителю, а также вторичного продукта в виде керамической плитки или гранулированного шлака и металла. Кроме того, технология обеспечивает возможность переработки совместно с ТБО до 50% от общей массы загрузки отдельных видов промышленных отходов твердой, жидкой и газообразной консистенций.

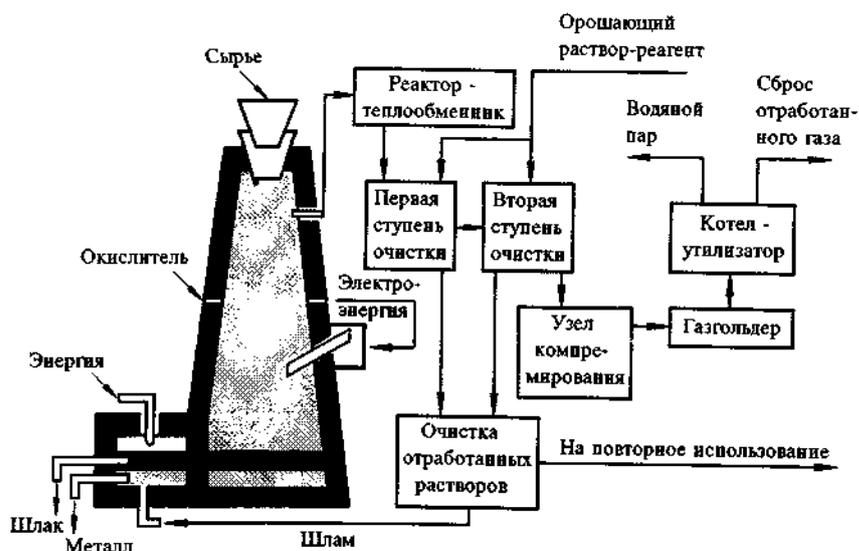


Рисунок 2.14 - Схема высокотемпературной (плазменной) переработки твердых ОТХОДОВ

Компанией Westinghouse (США) предложена схема высокотемпературной переработки токсичных отходов, таких как ПХБ (полихлорбифенилы), диоксины, фураны, галогенсодержащие углеводороды, а также вещества, применяемые при изготовлении химического оружия [8-9]. На рисунке 2.15 представлена схема процесса.

Основным элементом технологической схемы является плазменный реактор, схема которого представлена на рисунке 2.16.

В реакционной камере реактора под воздействием высокой температуры происходит деструкция отходов. После охлаждения они рекомбинируют, образуя нетоксичные вещества. Поток отходящих газов пропускается через щелочной скруббер. Быстрая закалка газовой смеси способствует образованию простых молекул водорода, хлористого водорода, углерода и монооксида углерода. В щелочном скруббере происходит нейтрализация хлористого водорода, в результате образуется раствор поваренной соли в воде. Образующийся в ходе процесса углерод выносится из скруббера потоком воды. Молекулы водорода и монооксида углерода покидают скруббер как чистое топливо – потенциальный источник энергии. Данная система производит в три раза больше топлива (в энергетическом плане), чем требуется для деструкции

материала отходов. По данным компании Westinghouse [7] степень переработки токсичных отходов достигает 99,999999 %.



Рисунок 2.15 - Схема процесса плазменной переработки отходов компании Westinghouse

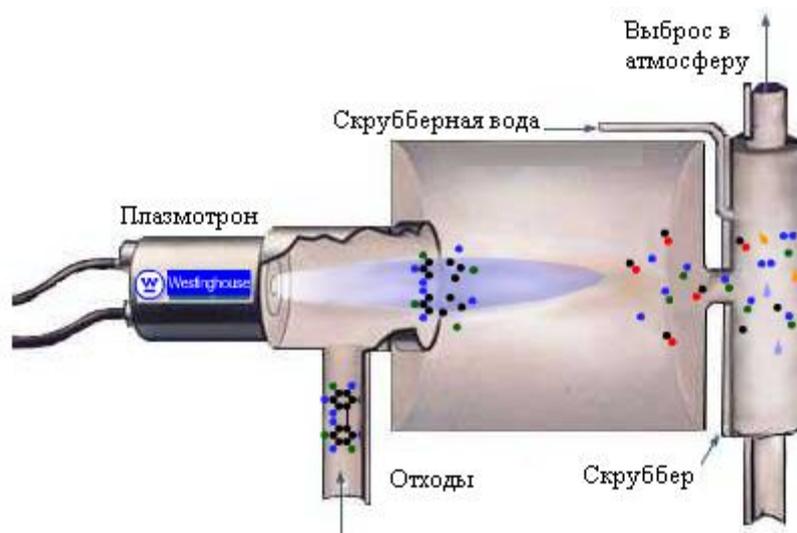


Рисунок 2.16 - Схема плазменного реактора для переработки ПХБ

Компанией Westinghouse также разработана установка по переработке радиоактивных и смешанных отходов. Предложенная система обеспечивает высокопроизводительную, легко масштабируемую технологию для превращения опасных твердых и жидких отходов в стабильную, слабо выщелачиваемую стекломассу. Также в системе образуется небольшое количество сульфатов, которые нейтрализуются в скрубберах.

Американская компания Integrated Environmental Technologies, LLC разработала плазменную систему переработки токсичных отходов Plasma Enhanced Melter (PEM) System [15]. Система PEM эффективна для утилизации широкого спектра отходов, включая опасные, медико-биологические, радиоактивные, промышленные и бытовые отходы. В процессе переработки отходов можно получать различного рода продукцию, как например,

ультрачистый обогащенный водородом газ для получения электроэнергии, а также твердые материалы: кровельные материалы, теплоизоляционные панели, дробь для дробе-пескоструйной обработки материалов. Экологическая привлекательность технологии PEM заключается в практически полной деструкции органических материалов (значительное уменьшение объема и массы), а также в ничтожно малом уровне выбросов загрязнителей в атмосферу.

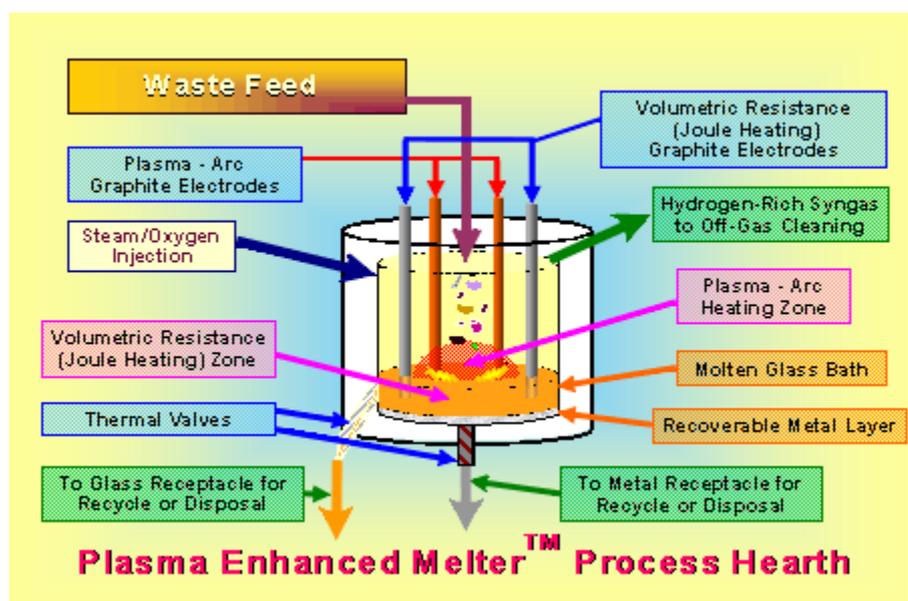
В зависимости от перерабатываемых отходов система PEM может использоваться как часть системы для производства электроэнергии. Таким образом, данная система позволяет одновременно решать несколько проблем: переработка отходов и производство электроэнергии.

Основными элементами системы PEM являются система загрузки, реакционная камера, система очистки отходящих газов, система энергоснабжения, а также системы контроля и управления. В реакционной камере (рисунок 2.17) происходит переработка материала отходов под воздействием термической плазмы, при этом органическая часть отходов газифицируется, а неорганическая составляющая и металлы плавятся. Газифицированные органические компоненты реагируют с водяным паром и атомарным кислородом, образуя обогащенный водородом синтез-газ. В случае необходимости, в камеру возможен ввод специальных добавок для перевода неорганического расплава в устойчивую к выщелачиванию стеклообразную массу.

В представленной системе используются два источника тепла: электрическая дуга постоянного тока и нагрев материала Джоулевым теплом под воздействием переменного тока. В начале процесса переработки отходы загружаются с помощью специальной загрузочной системы в реакционную камеру, где происходит нагрев материала электрической дугой. Попадая на расплав стекловидной массы, отходы дополнительно нагреваются Джоулевым теплом от источника переменного тока. В реакционную камеру вводится водяной пар. Органический материал отходов диссоциирует на простые элементы, которые в свою очередь, реагируя с паром и между собой, образуют молекулы CO, H₂, HCl, N₂, H₂S. Отходящие газы проходят через систему газоочистки. Причем, необходимо отметить, что объем отходящих газов составляет 10 % от объема отходящих газов, образующихся при переработке отходов на мусоросжигательных заводах.

Integrated Environmental Technologies, LLC поставила свое плазменное оборудование следующим компаниям:

- Allied Technology Group, Inc.'s (ATG) (Richland, WA) используется система для сжигания опасных и радиоактивных отходов G200 PEM™
- Компанией Asia Pacific Environmental Technology's (APET) Hawaii Medical Vitrification (HMV) (Honolulu, HI) используется установка для переработки медико-биологических отходов G100 PEM™.



Waste feed - подача отходов; Plasma - Arc Graphite Electrodes - плазменно-дуговые графитовые электроды; Steam/oxygen injection - впрыск пара / кислорода; Volumetric Resistance (Joule Heating) Zone - зона объемного сопротивления (джоулево нагревание); Thermal Valves - тепловые клапаны; To Class Receptacle for Recycle or Disposal - для рециркуляции или утилизации; Volumetric Resistance (Joule Heating) graphite Electrodes - Электромагниты с объемным сопротивлением (джоулево нагревание); Hydrogen-rich Sintetic gas Off-Gas Cleaning - богатая водородом синтетическая газовая очистка; Plasma - Arc Heating Zone - Зона плазменной дуги; Molten Class Bath – дно ванны с расплавленным шлаком; Recoverable Metal Layer - восстанавливаемый металлический слой; To Metal Receptacle for Recycle or Disposal - К металлическому сосуду для утилизации или утилизации.

Рисунок 2.17 - Схема реакционной камеры PEM

- Система G300 PEM™ была установлена в Fuji Kaihatsu в Iizuka, Japan (район Fukuoka). Производительность данной системы 10 т/день пластика и другого промышленного мусора.

- Установка G100, предназначенная для деструкции ПХБ, эксплуатируется в университете Ryukyus University на японском острове Okinawa компанией Kawasaki Heavy Industries (один из представителей ИЕТ в Японии).

- В Тайпее (Тайвань), компания Global Plasma in Taiwan, установлена система G100PEM для переработки медицинских отходов и батареек.

В США и ряде других стран получили распространение процессы с использованием электрической дуги прямого действия. Один из вариантов технологии, разработанной фирмой Retech, предусматривает плавление радиоактивных и смешанных отходов во вращающейся печи РАСТ (Plasma Arc Centrifugal Treatment) (рисунок 2.18) при 1400 - 1500 °С, с образованием стеклообразного шлака [11]. Подобный аппарат разработан также фирмой "Siemens" (Германия).

В состав установки входит вращающаяся печь, сепаратор газа и шлака (камера дегазации шлака), камера дожигания, кокиль (камера сбора шлака) и система газоочистки.

Следует отметить, что предложенный технологический процесс имеет ряд недостатков:

1) Механическое воздействие (удар) крупных кусков упаковки (части разрезанной упаковки, бочки), стекла, скрапа металлов на корпус плазмотрона и стенку вращающейся печи из-за её повышенной скорости. Возможность механического разрушения футеровки плавителя и корпуса плазмотрона.

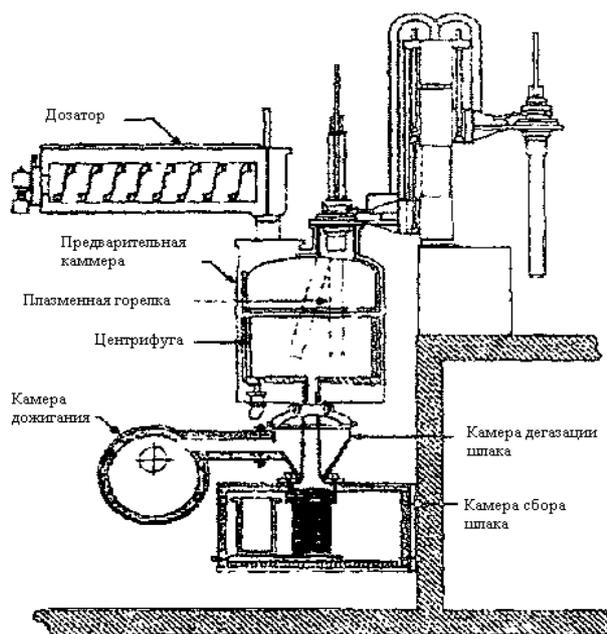


Рисунок 2.18 - Схема плазменной установки РАСТ – 8

2) Сложность в осуществлении охлаждения стенок вращающейся печи (уплотнения по движущимся плоскостям).

3) Повышенные энергозатраты (примерно 40 МДж/кг) из-за наличия охлаждаемой стенки плавильной камеры, развитой площади охлаждения по сравнению с площадью нагрева, охватываемой плазменным факелом (высокие тепловые потери).

4) При сжигании горючих отходов требуется значительное время для их полного сгорания

5) Для осуществления сжигания или пиролиза отходов из-за их малой плотности требуется увеличение объема плавителя, что вызывает необходимость увеличения площади водоохлаждаемых стенок плавителя и повышенные энергозатраты на процесс.

6) "Экранирование" поверхности расплава от плазменного факела кусками перерабатываемого материала.

7) Возникновение разбалансировки вращения плавителя (40 об/мин) из-за залипания крупных кусков на стенке плавителя. Возникновение биений при вращении, повышенной нагрузки на устройство вращения.

8) Самопроизвольный слив наиболее легкоплавких фракций расплава, обеднение расплава флюсами, накопление высоковязких фракций расплава в плавителе. Как результат - плохое качество получаемого расплава.

Другая установка "Plasma Hearth Process" (PHP) разработка американских ученых. В "PHP" отходы подаются в печь горизонтально, прямо под плазмотрон [11]. Это приводит к значительным "пульсациям" состава и расхода отходящих газов и к увеличенным уносам аэрозолей, которые обычно содержат радионуклиды.

В Институте ядерных исследований (Тайвань) [12] была изготовлена опытная установка с плазменной печью для обработки отходов низкого уровня активности производительностью 250 кг/ч. Схема технологического процесса в плазменной печи INER-100NT представлена на рисунке 2.19.

Эта установка была оснащена плазменной горелкой INER-100NT (INER-100NT DC plasma torch), технические характеристики которой представлены в таблице 2.5.

Основным недостатком этой установки является большое время прогрева печи, которое как видно из графика, представленного на рисунке 2.19 [13], составляет примерно 40 часов.

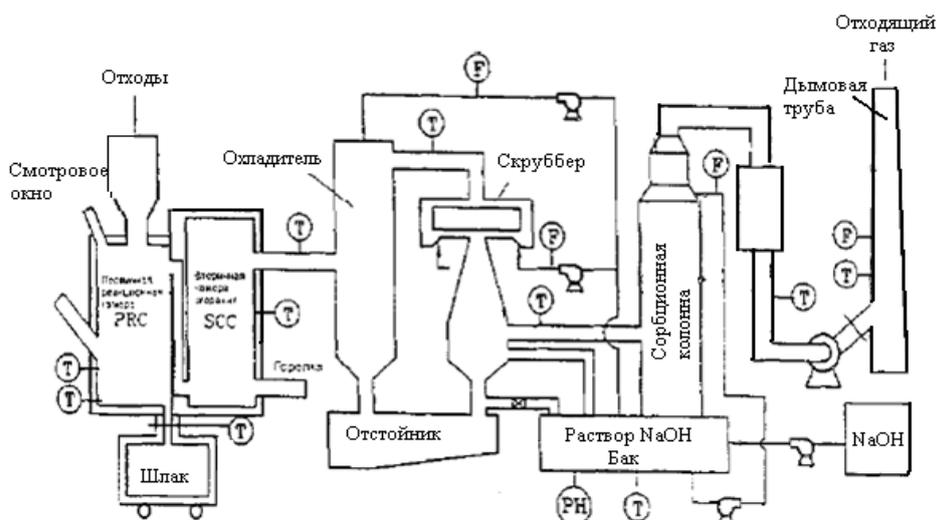


Рисунок 2.19 - Схема установки INER-100NT

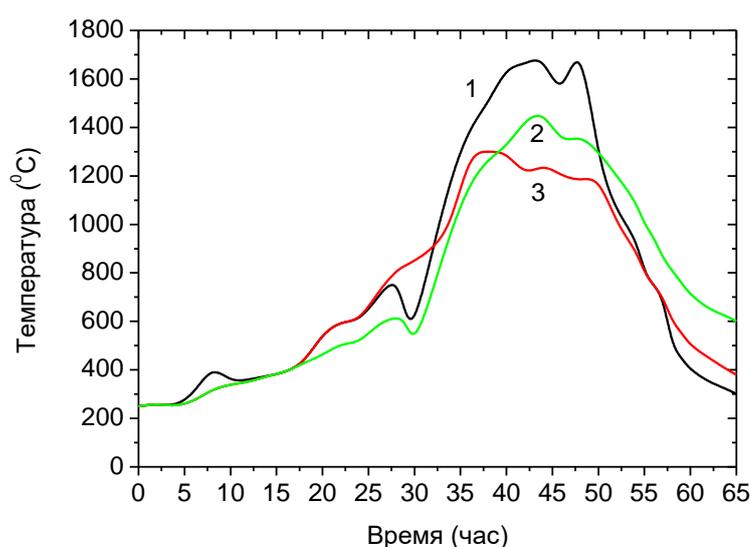
Отметим, что повышенное время прогрева печи, особенно при периодическом технологическом процессе, приводит к непроизводительным затратам энергии.

Плазмотермическая установка для переработки медико-биологических отходов разработана совместно российскими (Новосибирск, РФ) и корейскими учеными [14]. Технические характеристики установки представлены в таблице 2.5

Таблица 2.5 - Характеристики плазменной горелки INER-100NT

Характеристика	Значение
Диапазон электрической мощности	20-120 кВт
Максимальный ток дугового разряда	200 А
Максимальное рабочее напряжение	600 В
Скорость потока воздуха	100-700 л/мин
Максимальная эффективность преобразования энергии	87%
Средняя температура нагретого газа	5000-6000°C
Энтальпия нагретого газа	6-10МДж кг ⁻¹

Принцип работы установки заключается в том, что упакованные отходы поступают в камеру газификации плазмотермической печи через загрузочный бункер. Камера газификации снабжена топливной горелкой. В камере газификации по мере повышения температуры происходит разложение и частичное окисление органической массы с образованием твердого остатка и газообразных продуктов. Получаемые коксовый и зольный остатки продвигаются с помощью гидравлического толкателя в плавильную камеру, где они плавятся под воздействием воздушной плазмы, генерируемой плазмотроном. Расплав из плавильной камеры стекает в заполненную водой ванну для выгрузки шлака. Газы из камеры плавления поступают в камеру газификации и вместе с образующимися там дымовыми газами направляются в камеру дожигания, где происходит окончательное окисление продуктов неполного сгорания. Далее газы проходят через теплообменник, и аппараты мокрой газоочистки, после чего выбрасываются в атмосферу.



1 – вторичная камера сгорания, 2 – тигель, 3 – первичная камера сгорания
 Рисунок 2.20 - Зависимость температуры нагрева плазменной печи INER от времени

Наличие в составе этой установки топливных горелок приводит к увеличению объема дымовых газов. Применение гидравлического толкателя связано с опасностью возникновения подсоса воздуха из помещения, что может привести к захлаживанию ответственных участков плазма-термической печи. Также возможно заклинивание данного толкателя упаковками с отходами или не догоревшими (металлическими) кусками перерабатываемых отходов, что может привести к аварийной ситуации.

Таблица 2.6 - Технические характеристики плазмотермической установки для переработки медицинских отходов

Параметр	Показатель
Производительность по отходам, кг/ч	250
Установленная мощность плазмотрона, кВт	150
Расход воздуха, нм ³ /ч	
- дутьевого	2400
- сжатого	100
Объемный расход дымовых газов, нм ³ /ч	2900
Температура газов, °С	
- в камере плавления	1350-1500
- в камере газификации	1050-1300
- после дожигателя	1000-1100
Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/кг	0,6-0,7

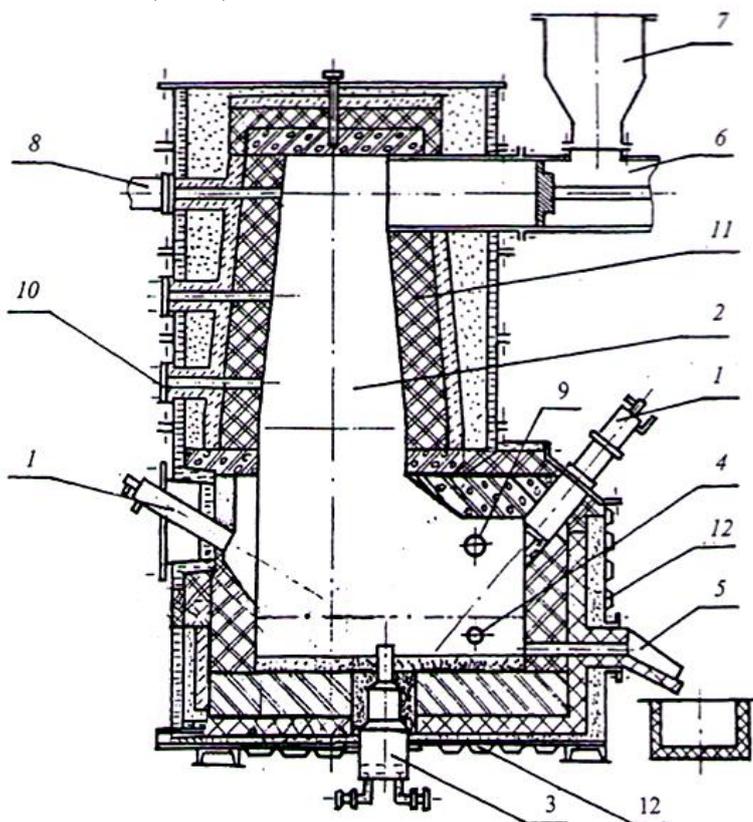
Экспериментальные исследования по плазменной переработке ТБО проводились на опытной шахтной электропечи (рисунок 2.21) с плазменным нагревом [14]. Внутренние размеры рабочего пространства печи — 2,3×0,8×0,4 м³. Она оборудована двумя плазмотронами, работающими на воздухе, с регулируемой суммарной мощностью от 25 до 150 кВт. Использовались плазмотроны постоянного тока однокамерной схемы и двухструйный плазмотрон. Предусмотрена также установка и работа плазмотрона с вынесенной дугой. Плазмотроны расположены на противоположных сторонах печи, а плазменные струи направлены под углом к поверхности ванны расплава металла. Отходы подавались через загрузочное устройство в верхней части печи.

По высоте шахтной печи заподлицо с футеровкой установлены четыре термодары, для контроля за динамикой изменения температуры. Во время экспериментов загрузка печи, как правило, производилась одновременно. Концентрации газов Н₂, СО, СО₂, NO_x, SO₂ по выходному тракту измерялись газоанализаторами типа ПЭМ-1 и ПЭМ-2. Образующийся в печи синтез-газ из реакционной зоны с температурой 1200 °С попадает в вихревой скруббер, где вступает в контакт с холодным щелочным раствором и подвергается закалке и очистке от твердых металлов. Далее парогазовая смесь поступает в бак-отстойник, а затем вентилятором подается в камеру сжигания. После этого

продукты сгорания через вентиляцию выбрасываются в атмосферу. В процессе переработки отходов в печи поддерживается разрежение на уровне 10...15 мм вод. ст. Производительность печи по ТБО составляла до 300 кг/ч.

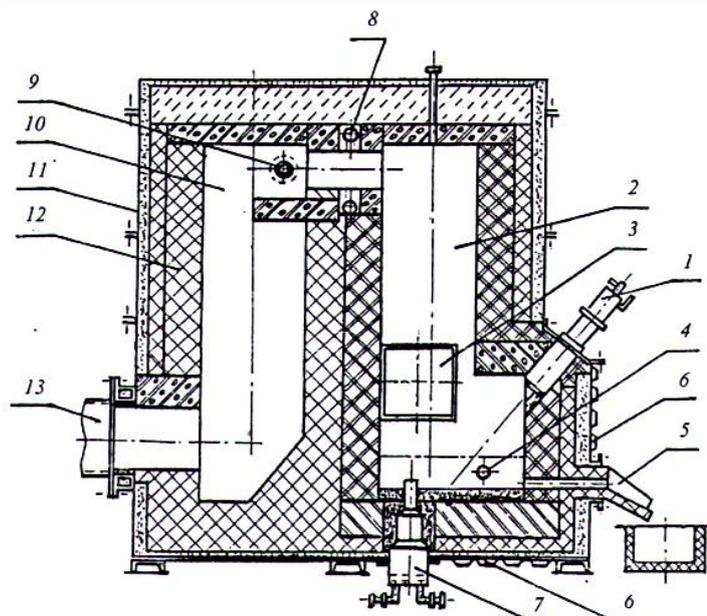
Для обезвреживания медико-биологических отходов и ядохимикатов истекшим сроком годности, переплава золы мусоросжигательных заводов разработана и создана опытная двухкамерная плазменная электропечь более сложной конструкции (рисунок 2.21). Опытная установка с электродуговым плазмотроном мощностью 500 кВт состояла из плазменной печи, систем обеспечения сжатым и дутьевым воздухом и охлаждающей водой, системы очистки отходящего газа, пневматической системы загрузки отходов, системы вывода и грануляции расплавленного шлака.

Электропечь (рисунок 2.22) имеет металлический кожух, внутри которого располагаются футерованные камера сжигания 2, камера смешения со вторичным воздухом 8 и камера дожигания 10. Отходы подаются в камеру сгорания сбоку через загрузочное окно 3, упакованными в коробки. Размер картонной коробки $0,0 \times 0,3 \times 0,3 \text{ м}^3$. Площадь пода печи составляет $0,9 \times 0,6 \text{ м}^2$, сечение газового канала $0,6 \times 0,6 \text{ м}^2$.



- 1 - плазмотроны; 2 - рабочее пространство (шахта); 3 - подовый электрод; 4 - слив шлака; S - слив металла; б - механизм загрузки; 7 - бункер загрузки; 8 - диагностический газозабор; 9 - подача окислителя; 10 - патрубок забора синтез-газа; 11- футеровка; 12 - водоохлаждаемые панели

Рисунок 2.21 - Плазменная шахтная электропечь для переработки ТБО с получением синтез-газа и расплавленного шлака



1 — плазматрон; 2 — шахта электропечи; 3 — загрузочное устройство; 4 — слив шлака; 5 — слив металла; 6 — водоохлаждаемые панели; 7 — подовый электрод; 8 — подача воздуха для дожигания CO; 9 — плазматрон для дожигания; 10 — камера дожигания; 11 — кожух печи; 12 — футеровка; 13 — патрубок для подсоединения дымососа

Рисунок 2.22 - Плазменная двухкамерная электропечь с плазменным нагревом, для уничтожения отходов с полным окислением углерода до CO₂

Вихревая камера дожигания газов обеспечивает минимальное содержание CO в отходящем газе. Снижение эмиссии окислов азота NO_x возможно применением пароводяных плазматронов или созданием восстановительной атмосферы в реакционной зоне, которая способствует разложению NO_x. Показано, что допустимые концентрации окислов азота получаются при содержании CO в объеме печи не менее 1,0...1,5% об., и при наличии других продуктов пиролиза углеводородов. Время между загрузками упаковок с отходами должно быть меньше времени газификации одной упаковки. Это обеспечивает низкие содержания NO_x в отходящих газах. Получаемый расплав шлака сливается в водяную ванну, где происходит его охлаждение и грануляция. Гранулированный шлак по форме подобен строительному щебню с размером фракций до нескольких миллиметров, темного цвета с высокой устойчивостью к растворению в воде и в слабых кислотах. По установленным нормам он пригоден для производства бетона, строительства дорог и т.д. На опытно-промышленной установке с плазматроном мощностью до 1 МВт достигнута производительность по золе до 600 кг/ч при удельных энергозатратах около 1,0 кВт·ч/кг.

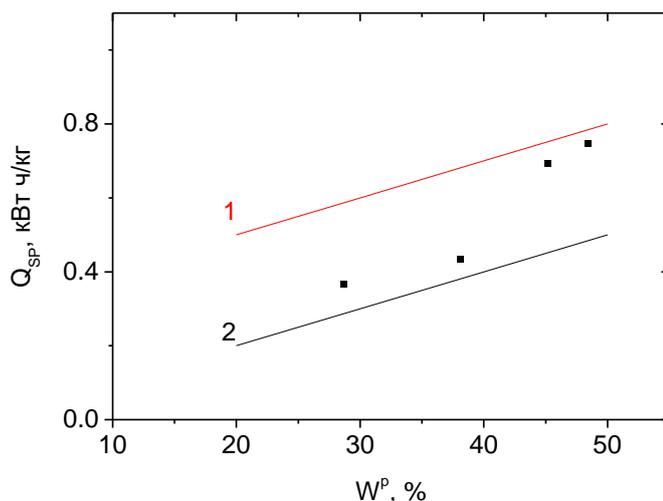
При проведении экспериментальных исследований в печь загружались модельные отходы следующего состава (% масс.): бумага — 35, пищевые отходы — 39, текстиль — 9, резина — 4, дерево — 10, песок, камни — 2, стекло — 1.

Содержание влажности для ТБО различного происхождения и в разных странах находится в пределах 20...60% масс. Поэтому, влияние влажности на удельные энергозатраты представляет практический интерес. На рисунке 1.18 показана зависимость удельных энергозатрат при плазменной газификации ТБО от содержания влаги.

Расчеты проводились для модельных отходов, имеющих следующий элементный состав (% мас.): углерод — 17,4; водород — 2,24; кислород — 13,8; влага — 34,7; зола — 31,8. Сера и азот содержатся в ТБО в незначительных для энергетического баланса количествах и в расчетах не учитывались. Видно, что когда источником энергии является струя воздушной плазмы, энергозатраты становятся значительно меньше (режим 2) за счет энергии химических реакций окисления углерода кислородом воздуха. Имеющееся несовпадение результатов расчета и экспериментов обусловлено в основном тем, что при расчете не учитывались потери тепла в подину и стенки электропечи.

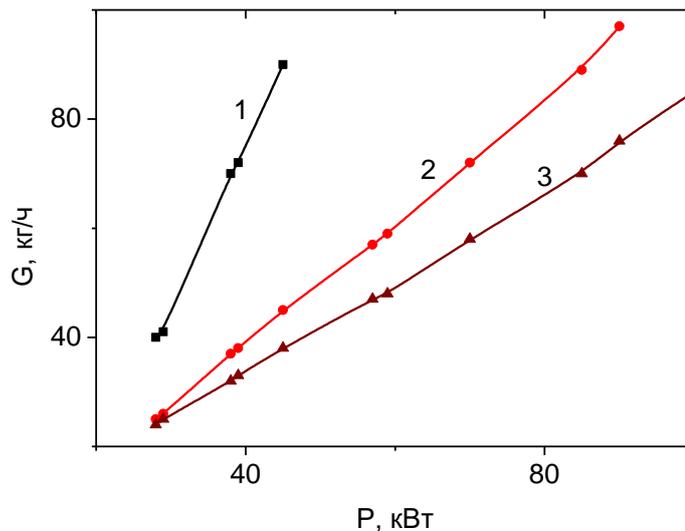
На рисунке 2.23 приведены экспериментальные данные зависимости производительности печи при газификации органической части отходов от суммарной мощности плазмотронов. Заметно расслоение данных по влажности ТБО. Полученные результаты позволяют оценить расход электроэнергии для переработки 1 кг отходов.

Например, при влажности ТБО 45% удельные энергозатраты на газификацию топлива в объеме печи (с учетом КПД плазмотронов), составляют 0,65 кВт·ч/кг, а при влажности 29 % — менее 0,4 кВт·ч/кг. При этом объемная доля водорода в синтез-газе составляет 45...50 %, оксида углерода — 30, азота — 7...8, углекислого газа — 8...10%. Эти значения соответствуют экспериментальным данным на других плазменных установках («Канада Ресопшин», Лтд; «Хим Аэрошпашел», Франция; «Плазма Энерджи кора», США) [11].



1 - расход плазмообразующего воздуха отсутствует; 2- расход воздуха составляет 0,15 г/с на 1 кг ТБО в час; точки - эксперимент

Рисунок 2.23 - Зависимость удельных энергозатрат на пиролиз 1 кг отходов от их влажности



Влажность ТБО, %: 1 - 29, 2 - 45, 3 – 50

Рисунок 2.24 - Влияние мощности плазмотронов на производительность газификатора

Анализ данных, приведенных на рисунках 2.23 и 2.24, показывает, что в диапазоне изменения влажности 20...50 % удельные энергозатраты составляют от 0,4 до 0,75 кВт·ч/кг, тогда как расчетные данные располагаются ниже, на уровне 0,3...0,5 кВт·ч/кг. Несовпадение результатов объясняется не учётом потерь, а также не достаточной точностью в измерениях массы загружаемых отходов и их влажности. Полученные расчетно-экспериментальные данные наглядно свидетельствуют о том, что в целях экономии электроэнергии отходы требуют предварительной сушки. Расчеты показывают, что в ТБО даже при минимальной влажности 20% содержатся все химические элементы, необходимые для полной газификации. На рисунке 2.25 приведены расчетные (прямая) и экспериментальные (точки) значения, характеризующие влияние расхода плазмообразующего воздуха на удельные энергозатраты при влажности ТБО 34,7 %.

Во-первых, необходимо отметить неплохое совпадение расчетных и экспериментальных данных. Во-вторых, видно, что при расходе воздуха около 0,3 г/с на 1 кг отходов в реакторе происходит сжигание ТБО. В этом случае плазмотрон необходим только как источник тепла для стабилизации горения отходов, а удельный расход электроэнергии составляет около 0,1 кВт·ч/кг.

Положительным фактором дополнительной подачи плазмообразующего воздуха является возможность только путем регулирования расхода газа и мощности плазмотрона использовать одну и ту же плазменную электропечь для различных целей: либо для производства синтез-газа, либо для уничтожения (сжигания) отходов. Причем печь, по мнению разработчиков, пригодна как для раздельной, так и для совместной переработки бытовых, промышленных, медицинских, сельскохозяйственных и прочих твердых отходов.

Для любого уровня температуры в реакционной зоне устанавливается свое соотношение составляющих синтез-газа, которое определяется постоянной равновесия фаз K . Экспериментальная проверка этого положения показала, что с увеличением среднemasсовой температуры в печи затраты электрической энергии увеличиваются, но почти на такую же величину возрастает и потенциальная энергия синтез-газа. При этом уменьшается содержание H_2 и CO_2 и увеличивается доля CO [12].

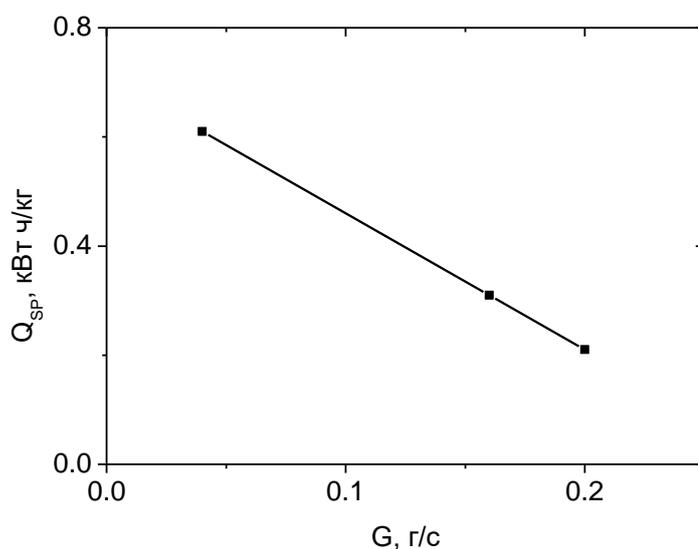


Рисунок 2.25 - Зависимость удельных энергозатрат на переработку 1 кг отходов от расхода воздуха через плазмотрон

В результате установлено, что синтез-газ из электропечи необходимо забирать на очистку при температуре 1100...1200 °С, при которой $K = 2,0...2,5$. При полной загрузке шахты печи синтез-газ проходит через слой ТБО, движущийся навстречу потоку газа. По высоте шахты на подине устанавливается температура от 1600 °С и выше, а в верхней части шахты до 200...300 °С. Это позволяет удалять синтез-газ при любой заданной температуре.

Из приведенных результатов исследований опытной печи для переработки ТБО следует, что удельные энергозатраты на переработку/уничтожение 1 кг отходов в зависимости от расхода воздуха, влажности и морфологического состава изменяются в пределах 0,1...0,75 кВт·ч/кг. Согласно приведенным литературным данным, производительность печи определяется площадью пода, разогреваемого плазменной струей, и составляет 400...650 кг/(м²·ч). Минимальный объем высокотемпературной зоны рассчитывается из условия удельной тепловой мощности на единицу объема, равной 750 МДж/м³. Эти основополагающие данные позволяют рассчитывать размеры печи различной производительности для плазменной переработке ТБО.

В экспериментах по газификации и сжиганию отходов высокую надежность очистки отходящих газов показала система экологического блока, состоящая из вихревого скруббера со щелочным раствором и камеры сжигания синтез-газа. Контрольными замерами дымовых газов установлено, что по основным параметрам они не превышают существующие мировые нормы ПДК.

Благодаря высокой температуре в реакционной зоне плазменной печи происходит необходимое глубокое разложение отходов с образованием простых соединений, что значительно упрощает их очистку от вредных примесей. Использование в качестве окислителя водяного пара существенно (в 3...5 раз) сокращает объем получаемых газов по сравнению с технологией сжигания отходов, обеспечивает их эффективную очистку и тем самым исключает выброс токсичных веществ в атмосферу. Применение вихревого скруббера со слабым щелочным раствором обеспечивает очистку газов от пыли на 99,6 %, от вредных соединений (HCl, HF, C₁₂, NO₂, SO₂) - до 80 %.

Термическое разложение диоксинов начинается при 750 °С, продолжаясь до 1200 °С, и носит обратимый характер. Плазменная газификация ТБО позволяет выдерживать синтез-газ при $t \geq 1300$ °С в течение 2-3 с и дает необратимое разложение высокомолекулярных органических соединений углерода.

С помощью шлакообразующих добавок (например, CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂) сера, хлор, тяжелые металлы переводятся в твердые соединения, тем самым предотвращается их выброс в атмосферу. Вспененный или гранулированный расплав шлака имеет инертные свойства, не размывается водой и может использоваться как строительный материал.

Экономические перспективы реализации технологии подтверждаются следующим:

- компенсацией энергозатрат и получением прибыли за счет производства и реализации тепловой энергии от сжигания синтез-газа в теплоэнергетических агрегатах. Установлено, что на каждый затраченный на переработку отходов киловатт-час электрической энергии можно получать от 4 кВт·ч (ТБО) до 7 кВт·ч (сельскохозяйственные отходы) тепловой энергии, которая используется на производство электроэнергии и теплоснабжение;
- получением прибыли от реализации товарной продукции, выполненной из экологически безопасного остеклованного шлака;
- возможностью использования синтез-газа в качестве ценного сырья для химической промышленности;
- модульной комплектацией оборудования, позволяющей поэтапно наращивать производительность предприятия за счет установки дополнительного оборудования;
- возможностью серийного производства промышленного оборудования на отечественных предприятиях;
- сроком окупаемости капиталовложений от 2,5 до 5 лет в зависимости от производительности электропечей.

Для переработки отходов и золы созданы два плазмотрона мощностью по 500 кВт, работающие на воздухе. Один плазмотрон струйный, второй может работать как в струйном режиме, так и в режиме с вынесенной дугой, для чего печь имеет подовый электрод. На основе длительных (до 200 ч) испытаний установки выявлены особенности плавки золы на прямой и обратной полярности плазмотрона, определены ресурсы работы вольфрамового катода (защитные газы — аргон или азот) до 300...400 ч и медного анода в среде аргона до 1000 ч и более.

Исследования переработки твердых бытовых и других видов токсичных промышленных отходов плазменными методами, наряду с вышеперечисленными, выполняют еще большое количество зарубежных организаций и фирм. Известны работы следующих компаний США:

- Агенство по охране окружающей среды (Environmental Protection Agency – EPA).

- Айдахская национальная техническая лаборатория – INEL (Комплекс по переработке и удалению радиоактивных отходов –RWMC, Айдахо).

- Plasma Energy Corporation. (Плазма Энерджи Корпорэйшн, Северная Каролина).

Plasma Technology Inc; Alliant Thechsystems; Integrated Environmental Technologies, LLC (PEM – Plasma Enhanced Melter).

Так, например, компания IET поставила свое оборудование следующим компаниям: Allied Technology Group, Inc.'s (ATG) (Richland, WA), где используется система для сжигания опасных и радиоактивных отходов G200 PEM™.

Система G300 PEM™ была установлена в Fuji Kaihatsu в Iizuka, Japan (район Fukuoka). Данная система перерабатывает 10 т/день пластиков и другого промышленного мусора в электроэнергию.

Установка G100 была установлена в университете Ryukyus University на японском острове Okinawa компанией Kawasaki Heavy Industries (один из представителей IET в Японии). Установка предназначена для деструкции ПХБ.

В 2006, Kawasaki Heavy Industries установила систему в Narima, Japan, для переработки асбеста.

В г.Тайпей (Тайвань) установлена система G100 для переработки медицинских отходов и батареек.

Хорошо известны работы немецких компаний: NUKEM, Siemens, Solvay по применению плазмы в технологических процессах переработки отходов. А также, французских компаний Europlasma, LohPlasma и Arit SA. Например, заводы во Франции: Senon завод по переработке летучей золы производительностью 7 т/день (2400 т/год) и Inertam – завод по переработке асбеста. Отметим также заводы в Японии: Kakogawa (20 т/день) переработка золы, Shimonoseki (41 т/день) переработка летучей и донной золы, Imizu (12 т/день) переработка золы от мусоросжигателей и Maizuru (6 т/день) переработка золы. Работы по переработке медико-биологических отходов интенсивно проводятся японскими компаниями Mitsubishi Heavy Industries и

Prometron Technic Corporation, причем последняя компания начинала свои исследования совместно с Институтом тепло- и массообмена НАН Беларуси.

Начало технологических исследований и разработок специального оборудования для реализации плазменного метода было положено в Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси еще в 80-ые годы прошлого столетия, что подтверждается авторскими свидетельствами СССР и научными публикациями. Затем эти работы в силу своей специфики были продолжены совместно с организациями и компаниями различных стран: Финляндии, Германии, Японии, Бразилии, Франции, Южной Кореи, Тайваня, Израиля и России. Одним из первых практических и коммерческих результатов этой работы было совместная разработка и создание в Японии на базе фирмы Prometron Technic Corp. плазменной шахтной печи для переработки медицинских отходов, в том числе и содержащих радионуклиды.

В ИТМО НАН Беларуси разработана и испытана пилотная установка производительностью 40–50 кг/ч на базе шахтной печи с плазменным нагревом для переработки радиоактивных отходов смешанного типа, включающих до 40–50% негорючих компонентов, показанная на рисунке 2.26. Затем эти работы в силу своей специфики были продолжены совместно Институтом тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси и ФГУП «Радон», в том числе, и на производственной базе ФГУП «Радон» (Россия). Разработана и изготовлена пилотная установка "Пиролиз"[13].

Основой опытной установки являлась печь шахтного типа, в составе которой можно выделить шахту и плавитель, а также узлы загрузки отходов и слива шлакового расплава (рисунок 2.27). Сверху плавителя установлен дуговой плазмотрон, в нижней торцевой части плавителя имеется сливное устройство, состоящее из сливного блока со сливным отверстием, установленного горизонтально, и стопора, запирающего сливное отверстие в процессе разогрева плавителя и по окончании слива. Высота шахты от пода ванны составляет 4,2 м, среднее внутреннее сечение 0,4х0,4 м.

Обработка технологии плазменного кондиционирования отходов проводилась на отходах смешанного типа, включавших как горючие, так и негорючие компоненты. Отходы были упакованы в многослойные бумажные мешки (крафт-мешки). Габариты упаковок находились в пределах 350 x 350 x 600 мм. Вес упаковок колебался от 2 до 20 кг; в основном, упаковки имели вес 8-10 кг. Удельная активность отходов находилась в диапазоне от 10^4 до 10^6 Бк/кг.

Средняя производительность печи составила 40-50 кг отходов в час, удельные энергозатраты составляли от 1 до 2 кВт·ч на 1 кг отходов в зависимости от их состава. Время выхода на рабочий режим шахтной печи не превышало 2-3 часа до начала загрузки отходов и 5-6 часов до начала слива шлака.

Выбранные технологические режимы обеспечили градиент температур от 1500 – 1800°C в подовой части печи, до 200 – 350°C в зоне выхода пирогаза, препятствующий уносу из печи летучих соединений ряда радионуклидов и

тяжелых металлов, а также позволили перерабатывать отходы и сливать шлаковый расплав без добавления флюсов.

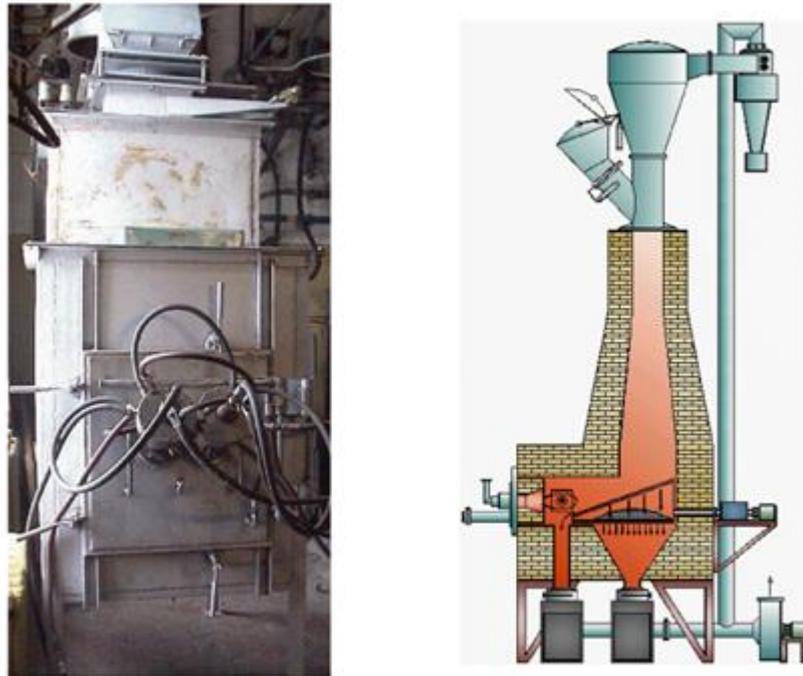
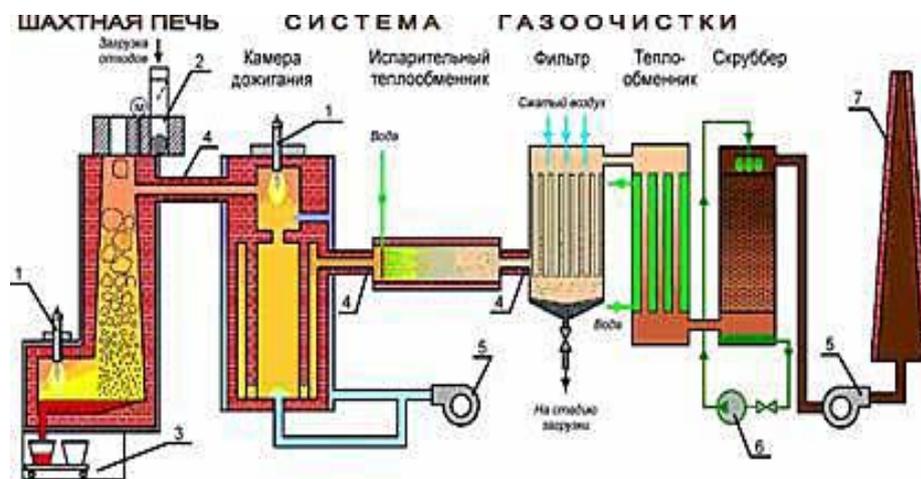


Рисунок 2.26 – Плазменная шахтная печь для переработки и уничтожения ОТХОДОВ



1 – плазмотрон; 2 – узел загрузки; 3 – узел выгрузки; 4 – теплоизолированный газоход; 5 – вентилятор; 6 – насос; 7 – дымовая труба
Рисунок 2.27 - Схема пилотной установки "Пиролиз"

Получаемый в шахтной печи пирогаз имел теплотворную способность 4,5-5,5 МДж/кг. Это позволило, после начального нагрева с помощью плазмотрона, поддерживать необходимую температуру в камере дожигания за счет тепла, выделяющегося при сгорании пирогаза, при выключенном плазменном источнике нагрева, и эффективно сжигать смолы и сажу. Объемы

отходящих газов на выходе из шахтной печи колебались в пределах от 100 до 150 м³/ч, на выходе из установки – от 450 до 550 м³/ч.

Основой установки плазменной переработки «Плутон» является печь шахтного типа, состоящая из шахты и плавильной камеры, узлов загрузки отходов и слива шлакового расплава. В своде плавильной камеры размещены два плазмотрона мощностью 100-150 кВт каждый, которые обеспечивают температуру расплава 1500-1700 °С. В нижней торцевой части плавителя имеется сливное устройство, состоящее из сливного блока со сливным каналом, установленного горизонтально, и стопора, запирающего сливной канал в процессе разогрева плавителя и по окончании слива.

Температура шлакового расплава в ванне печи достигает 1600-1800 °С, при этом температура отходящих газов на выходе шахтной печи не превышает 250–300 °С. Такой градиент температур по высоте шахты достигается за счет поглощения тепла перегретых газов плавителя процессами пиролиза и сушки отходов, одновременно обеспечивается удержание наиболее летучих радиоактивных и химически токсичных компонентов (тяжелых металлов) в средних и верхних слоях отходов в шахтной печи. Источники нагрева - электродуговые плазмотроны постоянного тока разработаны в ИТМО НАН Беларуси и ФГУП «Радон»[14].

Вертикальные шахтные печи получили наибольшее распространение в практике пиролиза и газификации твердых бытовых, промышленных и медицинских отходов. Классическим примером противоточной шахтной печи для пиролиза твердых отходов является реактор, эксплуатируемый в промышленном режиме в ФГУП «Радон». Упаковки с отходами поступают через узел загрузки в верхние слои шахты и, опускаясь под действием силы тяжести, нагреваются за счет теплоты газов, движущихся вверх им навстречу. Источником энергии служат дуговые плазмотроны, установленные в подовой части печи над ванной. В качестве плазмообразующего газа используется воздух. Применение воздушных плазмотронов достаточной мощности позволило отказаться от дополнительного топлива. В верхней части печи отходы проходят стадии сушки и пиролиза, сопровождающиеся интенсивным газовыделением.

В высокотемпературной зоне шахтной печи в нижних слоях отходов происходит возгонка летучих соединений. В то же время в среднем и верхнем уровнях шахты печи, в зоне относительно низких температур, эти соединения концентрируются и сорбируются в слое отходов. Коксовый остаток в значительной степени выжигается, а минеральные компоненты плавятся и поступают в зону накопления расплава. Температура отходящих газов на выходе из шахтной печи не превышала 250-300 °С, пирогаз (помимо горючих газов) содержал смолистые вещества и аэрозоли сажи и золы, которые подвергались обработке в многоступенчатой системе пылегазоочистки. Температура шлакового расплава в ванне печи достигала 1600-1800 °С. После охлаждения, был получен продукт, пригодный для безопасного хранения.

На основе длительного цикла научно-исследовательских работ, выполненных на установке «Плутон», была осуществлена разработка демонстрационного комплекса по переработке ТБО в Израиле с проектной нагрузкой 500 кг/ч (рисунок 2.27), который должен был быть введен в опытную эксплуатацию в 2007 г. по контракту между РНЦ «Курчатовский институт» и израильской компанией EER (Environmental Energy Resources). Проектно-конструкторские работы были выполнены ООО «ВАМИ» (г. Санкт-Петербург) при участии ОАО «ВНИИАМ» и ОАО «НПО Техэнергохимпром». Однако работы по введению комплекса в нормальную эксплуатацию продолжаются до сих пор.

Анализ работ по применению плазменных методов в технологии переработки отходов, выполненных ведущими мировыми фирмами, подтверждает эффективность этого научного направления. В настоящее время в мире более 30 компаний специализируются на разработке плазменных технологий и оборудования для переработки и уничтожения токсичных отходов различного происхождения. Количество организаций, использующих разработки плазменных технологий и оборудования для переработки отходов различного происхождения в США, Германии, Франции, России, Чехии, Италии, Израиле, Бразилии, Канаде, Китае, Тайване, Индии, Австралии и ряде других стран превышает 300.

Одной из крупнейших европейских компаний является Europlasma Group (Франция), поставляющая на рынок Евросоюза и стран Юго-Восточной Азии плазменные установки производительностью от 5 до 70 тонн отходов в день. Компания Tetronics Ltd (Великобритания) мировой лидер в области разработки, изготовления и поставки электродуговых генераторов постоянного тока (DC) для широкого спектра приложений, включая рекуперацию твердых бытовых отходов (ТБО), переработку опасных отходов, восстановление металлов и других производственных процессов. Компания организует работу с помощью полного обеспечения производственного цикла утилизации отходов, образующихся на предприятиях, начиная с испытаний материалов в испытательном центре Tetronics Ltd и заканчивая разработкой и поставкой на предприятия заказчика установки с полной коммерческой комплектацией. Компания также осуществляет последующую техническую поддержку и сервисное обслуживание. В течение последних десятилетий ее технологии широко используются более чем в 80 производствах. Достаточно широко на мировом рынке представлены разработки фирмы Prometron Technics Corporation (Япония), которая ранее сотрудничала с российскими и белорусскими организациями по разработке плазменной шахтной печи для переработки медицинских отходов. Проект плазменной шахтной печи разработан в Беларуси, комплектация частично осуществлена российским и белорусским оборудованием, стандартное оборудование подобрано в Японии. Плазменная шахтная печь смонтирована в муниципальном госпитале г. Токио. Сейчас эта компания стабильно работает на рынке производства плазменного оборудования совместно с фирмами США и Канады. К современным

разработкам относится оборудование фирмы E.S.T. (Израиль) – мобильные плазменные установки, которые успешно работают не только в Израиле, но и в странах членах ЕС.

Рыночная стоимость установки мощностью 100 кВт составляет около 1 млн долларов США, стоимость установки мощностью 1000 кВт – 10 млн долл. Таким образом, стоимость 1 кВт установленной мощности составляет примерно 1 тыс. долл. Это дает возможность судить и об экономической эффективности плазменных методов.

Однако основным сдерживающим фактором для более широкого применения и использования плазменных технологий, по мнению как сторонников, так и оппонентов, являются их стоимость и недостаточно большой ресурс работы генераторов низкотемпературной плазмы – плазмотронов.

Авторы работы указывают, что «по определению» экономика переработки и уничтожения отходов должна иметь отрицательное значение, то есть быть затратной. Но, несмотря на это, плазменная технология, которая добавляет значение стоимости энергозатрат вследствие увеличения температуры процесса в конечном итоге снижает стоимость утилизации отходов. Это происходит за счет снижения капитальных затрат, уменьшения технологических стадий процесса и материалоемкости оборудования. Кроме того, конечная стоимость переработки и уничтожения отходов различного происхождения, конечно, связана с законодательством, действующем в каждой конкретной стране, и является более высокой для опасных отходов, чем для других видов отходов. Сравнение плазменных технологий с другими технологиями переработки и уничтожения отходов показывает, что в большинстве случаев их основными преимуществами являются снижение количества отходящих газов, уменьшение габаритных размеров и сокращение инвестиционных затрат. Кроме того, следует отметить более высокую мобильность плазменных установок, быстрый запуск (остановка) и выход на технологический режим. Очевидно, что технология плазменной обработки отходов более выгодна там, где надо перерабатывать токсичные отходы, стоимость хранения которых высока и экологически опасна или там, где имеют место жесткие стандарты на выбросы, что делает низкотемпературное сжигание отходов дорогим. Как правило, это относится к опасным отходам, в частности к радиоактивным отходам среднего и низкого уровня активности, к медицинским и биологическим отходам, содержащим радионуклиды и токсичные компоненты, и пр. Экономический анализ использования плазменных технологий показал, что стоимость процесса рассматривается как функция ежедневной производительности, основанной на показателе 300 т отходов в год, то есть 24 т в день. Комплекс обслуживается четырьмя сменами операторов, каждая смена состоит из 3 чел. При стоимости электроэнергии в США, составляющей 0,06 долл. за 1 кВт*ч, эта технология уничтожения отходов является дорогой, если для получения электроэнергии не используется отходящий газ, а также не используются другие возможности снижения

инвестиционных затрат. При утилизации тепловой энергии отходящих газов реализация технологии становится экономически целесообразной. Для всех составляющих стоимости итоговая цена переработки и уничтожения отходов с помощью плазменных методов снижается при увеличении производительности комплекса. И это снижение весьма существенно, в 5–6 раз. Отмечается универсальность технологии, так как с помощью применения плазмы достигается высокая степень обезвреживания отходов, образующихся в различных секторах экономики, включая галогеносодержащие органические соединения, медицинские отходы, слаборадиоактивные отходы; бытовые отходы и пр., на которые установлены жесткие нормы ПДК в воздухе, воде, почве. При этом следует учитывать, что переработка таких отходов осуществляется в любом их виде (твердые, пастообразные, жидкие, газообразные, органические и неорганические). Разработанные и предлагаемые для реализации ведущими мировыми фирмами (Westinghouse Plasma Corporation, Tetronics Ltd, Phoenix Solutions Co., RETECH, Inc., Integrated Environmental Technologies, Pyrogenesis Corp.) технологии удовлетворяют всем экологическим требованиям[15]

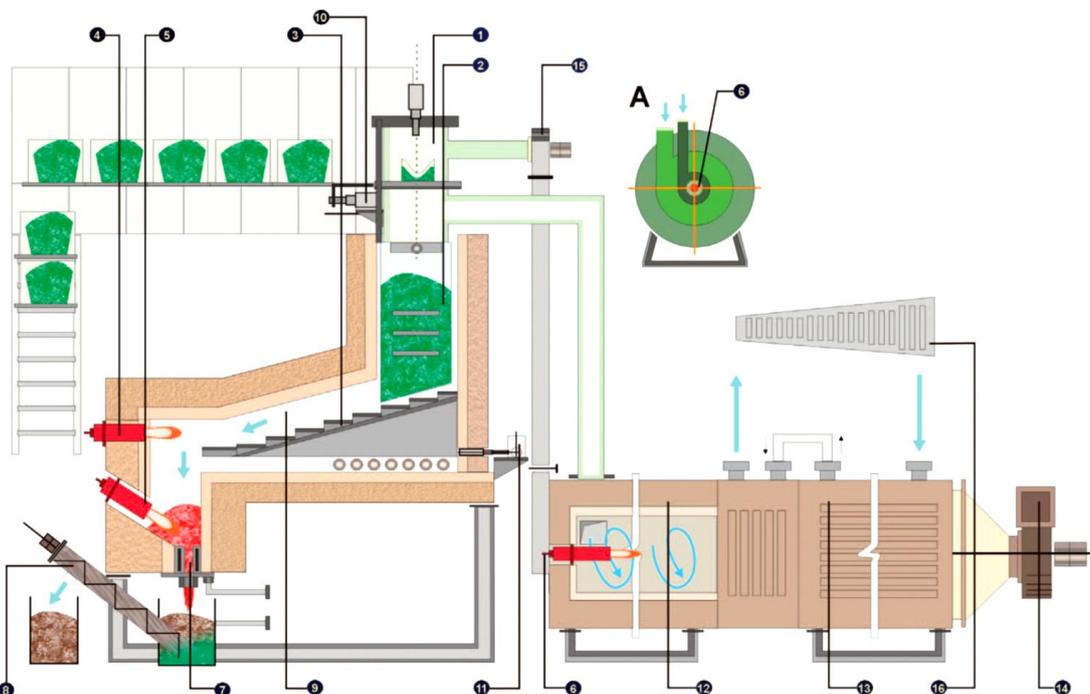
В России, также как и в ранее упомянутых странах, применение низкотемпературной плазмы рассматривается как одно из перспективных направлений в области утилизации опасных отходов. В последние годы появились достаточно интересные публикации по новым проектам, комбинированным технологическим схемам, которые указывают на целесообразность и эффективность реализации плазменных технологий. Термическая обработка отходов – одна из наиболее распространенных и эффективных технологий, позволяющих значительно сокращать объем отходов. Недостатком традиционной термической обработки (огневого обезвреживания) отходов является образование пылящего и непригодного для вторичного использования продукта – золы, которая концентрирует в себе токсичные элементы. Различные методы дальнейшего кондиционирования зольного остатка требуют создания дополнительных промышленных устройств, транспортирования зольного остатка на переработку, внесения дополнительных материалов и в конечном итоге существенного увеличения энергетических затрат. Использование для нагрева печей и камер дожигания дымовых газов устройств сжигания углеводородных жидких или газовых топлив с избытком воздуха приводят к образованию больших объемов дымовых газов, нуждающихся в очистке от токсичных химических веществ и летучей золы перед выбросом в атмосферу, эффективность сжигания органических компонентов отходов обеспечивается также за счет двух-, трехкратного избытка воздуха, подаваемого в камеру дожигания. В связи с этим в последние годы в мировой практике обращения с ТБО наметилась устойчивая тенденция перехода от технологий огневого обезвреживания, не обеспечивающих надежной экологической безопасности для населения и окружающей среды, к технологиям высокотемпературной плазмотермической переработки отходов. Эти технологии гарантируют существенное сокращение выбросов в атмосферу

диоксинов и фуранов (наиболее токсичных переработки отходов) до экологически и санитарно-гигиенически безопасных уровней, а также радикальное решение проблемы избавления от золошлаковых отходов, образующихся при традиционных способах огневого обезвреживания ТБО.

Современные плазменные методы прямой переработки токсичных отходов позволяют получать зольный остаток в виде продукта, пригодного для складирования, транспортирования или повторного использования. Кроме того, преимуществом плазменной технологии перед обычными методами сжигания являются как повышенные коэффициенты сокращения объема отходов и снижения объемов образующихся твердых остатков, так и получение продукта (зольного остатка) в виде плавленного шлакового компаунда, обладающего высокой химической стойкостью к агрессивным воздействиям окружающей среды. Многолетние научные исследования и опытные работы по моделированию и испытанию плазменных процессов позволили создать технологию и оборудование, позволяющие проводить глубокую термическую переработку токсичных отходов различного происхождения. Отходы содержат как горючие, так и негорючие (до 40–50 масс. %) компоненты, что позволяет получать из последних плавленный шлак – чрезвычайно устойчивый к агрессивным воздействиям и механически прочный конечный продукт, с возможностью фиксации в шлаковом компаунде не менее 90 % токсичных компонентов. Это делает разработанную технологию привлекательной не только в техническом и экологическом отношении, но также и в экономическом аспекте. Плавленный шлак, близкий по своим свойствам к стеклу или керамике, практически является предельно достижимым по своим свойствам (плотности, химической стойкости) состоянием неорганического остатка переработки любых смешанных отходов.

Анализ морфологии поступающих на переработку и захоронение токсичных отходов показал, что количество отходов, пригодных для переработки в шахтных плазменных печах, в десятки раз выше, чем пригодных для сжигания в топливных печах. Разработанные варианты плазменных технологий позволяют эффективно перерабатывать практически все опасные промышленные, медицинские и бытовые отходы.

Известны схемы плазменных установок и технологических комплексов для переработки отходов, в которых горючий газ (так называемый синтез-газ или пирогаз), генерируемый в результате термической деструкции отходов (пиролиза и газификации органических компонентов перерабатываемой массы отходов) либо подвергается сжиганию с последующим использованием высокотемпературных продуктов сгорания для получения пара в котлах-утилизаторах (бойлерах) и привода паротурбинных энергогенерирующих агрегатов, либо после предварительной газоочистки используется в качестве топлива для дизельных или газотурбинных электрогенераторов. Один из возможных вариантов такой установки, с утилизацией тепла отходящих газов, показан на рисунке 2.28.



1 – шлюзовая камера для подачи отходов; 2 – вертикальная шахта плазменной печи; 3 – подвижная колосниковая решетка; 4 – электродуговой плазмоторн для нагрева отходов; 5 – электродуговой плазмоторн для плавления золы; 6 – электродуговой плазмоторн для дожигания отходящих газов; 7 – затвор для слива шлака; 8 – шнек для транспортирования шлака в разгрузочный бункер; 9 – камера сжигания печи; 10 – гидравлический привод загрузки шлюза; 11 – электрический привод подвижной решетки; 12 – выход газа из камеры дожигания; 13 – бойлер утилизации тепла отходящих газов; 14 – вентилятор; 15 – воздуходувка; 16 – паровой турбогенератор.

Рисунок 2.28 - Вариант плазмотермической установки для переработки отходов с модулем регенерации тепла отходящих газов

Технико-экономическая оценка рассмотренных схем показывает, что их окупаемость (с учетом необходимых капитальных и эксплуатационных затрат) преимущественно зависит от действующих тарифов на переработку ТБО. В частности отмечается, что в сложившейся мировой практике уровень тарифов на переработку тонны бытовых (муниципальных) отходов составляет в среднем 135 евро для предприятий производительностью свыше 100 тыс. т/год; 180 евро – для предприятий производительностью от 50 до 75 тыс. т/год и 230 евро – для предприятий производительностью менее 50 тыс. т/год. Такие тарифы обеспечивают создание предприятий плазмотермической переработки ТБО с периодом окупаемости 5–7 лет, что в большинстве случаев является приемлемым для потенциальных российских, западных и других инвесторов. В то же время в России создание мусороперерабатывающих предприятий пока не стало инвестиционно привлекательным, поскольку в силу ряда обстоятельств региональные и городские власти, несмотря на очевидную экологическую актуальность, не в состоянии обеспечить финансирование переработки отходов по тарифам, которые сделали бы функционирование этих предприятий

рентабельным. Так, например, тариф за переработку одной тонны ТБО на московском мусороперерабатывающем заводе производительностью 250 тыс. т/год составляет 45 евро.

Решение задачи создания экономически рентабельных заводов плазмотермической переработки ТБО возможно при использовании новых технологических схем эффективной плазмотермической переработки бытовых отходов в России и странах СНГ с одновременной выработкой электроэнергии и тепла на основе использования современных комбинированных энергоагрегатов и получением коммерчески ценных вторичных продуктов переработки отходов. Разработанные методы расчета и моделирования технологических процессов и плазменных установок, полученные результаты и экономические показатели позволяют разработчикам выбрать необходимую концепцию организации технологической схемы плазмотермической переработки ТБО с учетом обеспечения требуемой рентабельности работы конкретного перерабатывающего комплекса.

Следует отметить, что рассмотренные устройства для переработки и уничтожения твердых бытовых и токсичных отходов различного происхождения могут быть реализованы в мобильном исполнении, то есть быть упакованными в стандартные контейнеры или трейлеры. В настоящее время, по мнению известных зарубежных специалистов, плазмотермическое оборудование позволяет реализовать лучшие рабочие технологии для уничтожения токсикантов и супертоксикантов.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

3.1 Разработка технологической схемы плазмохимического процесса переработки углеродсодержащих отходов

В основе технологической схемы плазмохимического процесса переработки бытовых отходов лежит плазменная технология газификации отходов, которая позволяет получать высококалорийный синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) с выходом до 90 об.% и теплотворной способностью 8-14 МДж/м³. Использование синтез-газа в качестве топлива в энергетических котлах, газотурбинных установках (ГТУ) и в электрогенераторах нового поколения на основе твердооксидных топливных элементов позволяет вырабатывать тепловую и/или электрическую энергию с КПД, превышающим таковой для существующих тепловых электростанций.

Высокие температуры в реакционной зоне плазменного реактора (1300-1500 °С) блокируют образование канцерогенных веществ (диоксин, фураны) и обеспечивают получение жидкого шлака с последующим его гранулированием (остекловыванием) с инертными свойствами, позволяющими использовать его в строительной и автодорожной отраслях.

Таким образом, предлагается технологическая линия для плазменной переработки/утилизации ТБО производительностью 10 тонн в год. На рисунке 3.1 приведена схема технологической линии для осуществления плазменного процесса утилизации ТБО.

Технологическая схема включает в себя плазменный реактор, систему загрузки отходов, сервисные системы обеспечения работоспособности электродугового плазмотрона, систему очистки отходящих газов в скруббере, сбор шлаков и шламов. Переработке подлежат несортируемые отходы (за исключением крупногабаритных изделий).

На рисунке 3.1 приведена блок-схема технологической линии. Газификация органической части отходов будет проводиться плазменном ректоре 1.

Производительность по отходам – 10 кг/ч.

Мощность плазмогенераторов составит 60-100 кВт.

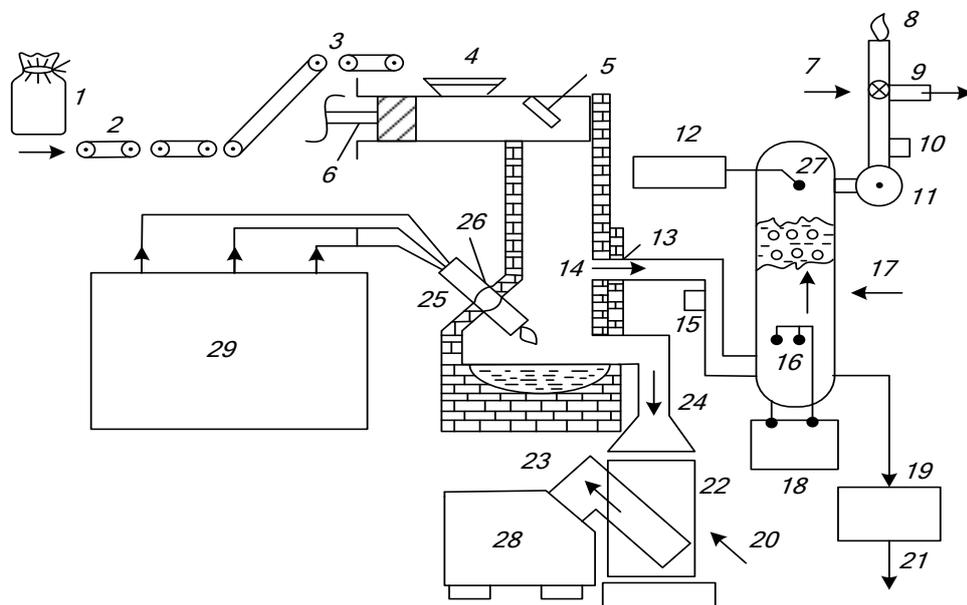
Расход получаемого синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) – 20 – 25 м³/ч.

Температура отходящих газов составляет 1200 – 1300 °С.

Из печи синтез-газ поступает в вихревой скруббер с водно-щелочным раствором 2, где его температура снижается до 150 °С. Затем синтез-газ поступает в теплообменник (на схеме не показан) и затем компримируется компрессором 3 и поступает в ресивер (газгольдер) Р и далее в ГТУ или газопоршневой двигатель, или в электрогенератор нового поколения на основе твердооксидных топливных элементов 4. Отходящий горячий газ подается в котел-утилизатор 5 для предварительной сушки ТБО 6 (или для горячего водоснабжения).

Неорганическая часть отходов, включая металлы, расплавляется и сливается в емкость 12 для гранулирования шлака.

Для работы плазматронов 7 требуются источник электропитания (тиристорный выпрямитель) 8, трехфазный трансформатор 9, воздушный компрессор 10, водяной насос 11.



1 – отходы; 2 – подающий конвейер; 3 – загрузочный механизм; 4 – бункер; 5 – заслонка; 6 – поршень; 7 – вентиль; 8 – факел; 9 – газ на хранение; 10 и 15 – место забора проб; 11 – вентилятор; 12 – каустическая сода; 13 – плазменный реактор; 14 – газ; 16 – закалка газа; 17 – очистка газа; 18 – теплообменник; 19 – шлак; 20 – подача в отвал; 21 – дренаж шлака; 22 – водяная ванна; 23 – транспортер; 24 – шлак; 25 – плазмотрон; 26 – уплотнитель; 27 – скруббер; 28 – бункер для шлака; 29 – сервисные системы электро-, газо- и водоснабжения плазмотрона
Рисунок 3.1 – Система плазменного реактора для переработки отходов:

Состав плазменной технологической линии следует из блок-схемы (рисунок 3.1): печь с плазмотронами и сервисными системами, вихревой скруббер (ЦБА), компрессор, ГТУ, котел-утилизатор для сушки ТБО.

Предлагаемая установка включает плазменную печь шахтного типа с плазмотроном, систему охлаждения и очистки отходящих газов, устройство для охлаждения и грануляции шлака, систему газо- и водоснабжения плазмотрона и кожуха печи.

В зависимости от состава ТБО из 1 кг можно получить от 0,8 до 1,4 нм^3 сухого синтез-газа. При этом его калорийность будет изменяться от 6000 до 14000 МДж/нм^3 . Состав синтез-газа: H_2 – 50-55% об., CO – 30-35%, CO_2 – 5-7%, N_2 – 5-7%.

Очистка дымовых газов при температуре 1200-1300°C будет осуществляться в вихревом скруббере (ЦБА) с водно-щелочным раствором. Поскольку в реакционной зоне электропечи существует восстановительная атмосфера, то оксиды азота в отходящих газах отсутствуют. Уровень температур (1300-1600°C) и резкая закалка отходящих газов исключают образование канцерогенных веществ. Отходящие с установки дымовые газы в количестве до 1500 м³/ч по содержанию вредных компонентов отвечают требованиям законодательства стран ЕС для аналогичных установок.

Предварительное подсушивание отходов уменьшает удельные энергозатраты на утилизацию ТБО и благоприятно сказывается на калорийности синтез-газа. Остающееся тепло после ГТУ целесообразно использовать для этих целей.

Минеральные компоненты отходов после переработки при температуре до 1500°C выводятся с установки в гранулированном виде. Остеклованный шлак относится к 4 классу опасности и может без ограничения применяться в производстве строительных материалов, при создании автодорог и т.д.

Шлам из системы очистки дымовых газов (из вихревого скруббера) относится к 3-4 классу опасности в зависимости от соотношения компонентов и содержит, в основном, хлористый натрий, сульфат и карбонат натрия. Расход щелочи на нейтрализацию дымовых газов в зависимости от содержания кислых компонентов в отходах составит 0,5-0,6 кг/ч.

Электродуговой плазмотрон для нагрева воздуха номинальной мощностью 100 кВт имеет ресурс непрерывной работы электродов до 500 часов.

Для создания технологической линии плазмохимического процесса переработки бытовых отходов необходимо разработать и создать основной элемент плазменной установки для переработки отходов, плазмотермическую печь.

По сравнению с неплазменными печами, даже использующими интенсивные газодинамические режимы обработки, плазменные технологии имеют ряд существенных преимуществ: уменьшение объема печи в 6-8 раз (при сохранении производительности по сырью) и соответствующее снижение площади необходимых производственных помещений, снижение примерно на порядок объема отходящих газов и увеличение температуры в реакционной зоне печи до 2000 К, позволяющее улучшить проплавление зольного остатка от сжигания и исключить образование в газовой фазе токсичных компонентов.

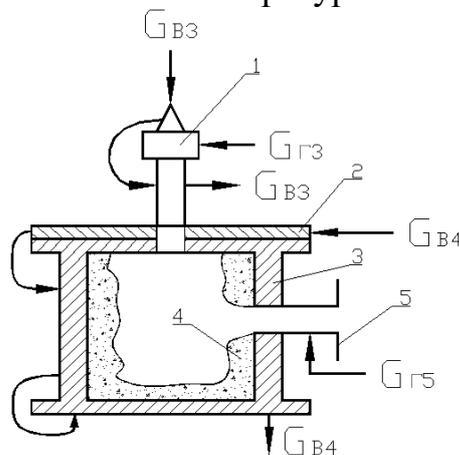
На основании проведенного в предыдущих разделах анализа известных работ и термодинамических расчетов можно утверждать, что плазменный метод является самым надежным и экологически чистым для переработки медико-биологических отходов и жидких отходов производств синтетических лекарственных препаратов, таких как кубовые остатки производств хлоргидрата аминокетона, амидопирин, ацето-уксусного эфира, фтивазида, пара-нитроацетофенона, метациклина гидрохлорида, левомитицина и других. Известны также результаты по плазменному сжиганию жидких отходов

производств левомитицина, диазолина, эфедрина, аминокaproновой кислоты, валидола, рентгеноконтрастных препаратов, этамида и хинозола.

В этой связи разработана плазменная печь камерного типа для переработки УСО, включая медико-биологические.

Устройство плазменной камерной печи схематически показано на рисунке 3.2 Установка включает в себя электродуговой плазмотрон (1), закрепленный на крышке (2) плавильной камеры (3), футерованной огнеупорной вставкой (4). В комплект установки входят системы энерго, газо- и водоснабжения плазмотрона, системы сбора переработанного сырья, золы или расплава (5), а также система очистки отходящих газов - фильтр, скруббер и ионообменный экологический фильтр «ФИБАН».

Нагрев камеры печи и обработка в ней отходов производится непосредственно под воздействием плазменной струи, представляющей собой тангенциально закрученный высокотемпературный газовый поток.



1 – электродуговой плазмотрон, 2 – крышка плавильной камеры, 3 – плавильная камера, 4 – футеровка, 5 – устройство для разлива продукта в специальные емкости; Гв – расход охлаждающей воды; Гг – расход газа

Рисунок 3.2 - Схема плазменного реактора.

В установке используется электродуговой плазмотрон с воздушной стабилизацией дуги, мощностью 30-60 кВт и достаточно большим ресурсом работы, разработанный участниками проекта.

Крышка камерной печи выполнена из нержавеющей стали и представляет собой круглый фланец, который удерживает электродуговой плазмотрон и позволяет обеспечить ввод плазменной струи в камеру печи. Крышка охлаждается проточной водой и герметично закрывает плавильную камеру тигля. Крышка имеет следующие геометрические размеры: внешний диаметр 290 мм; внутренний диаметр 226 мм; диаметр отверстия для электрода 66 мм; толщина стенок из нержавеющей стали 3 мм; толщина зазора для охлаждающей воды 8 мм.

Плавильная камера печи выполнена из нержавеющей стали и футерована огнеупорной шамотной вставкой с температурой плавления материала 1200 °С. Камера выполнена с боковыми охлаждаемыми панелями. На одной из стенок

камеры выполнено боковое отверстие и вмонтировано устройство для слива расплава в специальные емкости.

Геометрические размеры камеры следующие: высота 134 мм; внешний диаметр 245 мм; диаметр внутреннего рабочего пространства 140 мм. Сливное отверстие установлено на расстоянии 70 мм от верхнего среза камеры и имеет диаметр 38 мм.

Инфраструктура включает в себя систему электроснабжения плазмотрона, представляющую собой разделительное трансформаторное выпрямительное устройство и блок иницирования электрического разряда - поджига плазмотрона. Кроме того, установка снабжена водяным насосом для подачи воды на охлаждение плазмотрона и камеры печи, а также компрессором для подачи сжатого (воздуха на стабилизацию электрической дуги в разрядной камере плазмотрона и генерирования воздушной плазменной струи).

Плазменная камерная печь предназначена для нагрева и термической переработки, кусковых или упакованных в пакеты органических и неорганических материалов, а также для переработки и уничтожения различных видов отходов, в том числе и медико-биологических.

Это устройство периодического действия. Основным условием работы является возможность нагрева кусковых или пакетированных материалов высокотемпературным газовым потоком до температур пиролиза органической составляющей перерабатываемых отходов, последующего их дожигания и плавления зольного остатка обрабатываемого сырья, получение однородного расплава и разлив его в формы. Очистка отходящих газов осуществляется на тканевом фильтре и в скруббере, тонкая очистка - в ионно-обменном фильтре типа «ФИБАН».

Плазмообразующий газ, воздух, с расходом $G_{Г3}$ подается в плазматрон 1, охлаждаемый водой с расходом $G_{В3}$. Плавильная камера 3, футерованная изнутри гарнисажем 4, образующимся в процессе плавления находящихся в печи отходов, охлаждается водой с расходом $G_{В4}$. Расплавленные продукты выводятся из печи через устройство 5, охлаждаемое водой $G_{В5}$.

3.2 Описание методики измерения составляющих материального и теплового балансов процесса плазменной переработки углеродсодержащих отходов

Характерный состав УСО представляется следующими составляющими: бумага и картон - 34,3%, пищевые отходы - 21,2%, стекло - 2,05%, оксид железа оксиды - 3%, пластмассы - 13,2%, древесина - 5,1%, кожа, резина и другие горючие вещества - 16%, текстиль - 2%, карбонат кальция - 2% [1, 8]. Для термодинамического анализа плазменной газификации был использован химический состав УСО, приведенный в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав УСО, масс. %.

C	H	O	N	S	Cl	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaCO ₃
34.15	5.85	6.29	8.16	0.94	5.3	32.31	3.0	2.0	2.0

Для выполнения термодинамических расчетов плазменной газификации УСО использовался программный комплекс TERRA [16]. Расчеты проводились в диапазоне температур 300 – 3000 К и давлении 0.1 МПа. Рассчитаны паровая и воздушная газификация УСО для следующих составов исходной технологической смеси, соответственно: 1) 10 кг УСО + 4 кг воздуха; 2) 10 кг УСО + 1 кг водяного пара.

На рисунке 3.3 показано изменение концентраций газообразных компонентов в зависимости от температуры воздушной и паровой газификации УСО. В обоих случаях с увеличением температуры концентрация синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) увеличивается до максимального значения при $T = 1600$ К. При воздушной газификации УСО максимальная концентрация синтез-газа достигает 82.4% ($\text{CO} - 31.7\%$, $\text{H}_2 - 50.7\%$), а при паровой газификации – 94.5% ($\text{CO} - 33.6\%$, $\text{H}_2 - 60.9\%$). Концентрация окислителей ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) при этой температуре не превышает 0.15% (рисунок 3.4 а). При дальнейшем повышении температуры концентрация синтез-газа незначительно снижается в связи с появлением в газовой фазе атомарного водорода (H), концентрация которого достигает 10.3% при воздушной и 11.3% при паровой газификации УСО ($T = 3000$ К). Концентрация балластирующего азота (N_2) остается практически постоянной в температурном интервале 1200 – 3000 К, составляя 15% (рисунок 3.4 а) и 3.4% (рисунок 3.3 б). Концентрация хлористого водорода (HCl) мало изменяется в рассматриваемом интервале температур, варьируясь от 1.2 до 1.6% в обоих процессах. До $T = 1900$ К сера представлена сероводородом (H_2S), который при повышении температуры диссоциирует на серу (S) и атомарный водород (H). При температуре выше 1600 К в газовой фазе появляется хлорид кальция (CaCl_2), железо (Fe), оксид кремния (SiO) и хлор (Cl) с суммарной концентрацией менее 1%. Из сравнения рисунке 3.3 а и 3.3 б следует, что при паровой газификации концентрация синтез-газа выше на 12.1%, а концентрация балластирующего азота меньше на 11.6%.

Удельная теплота сгорания синтез-газа, полученного при воздушной газификации составляет 3410 ккал/кг, а при паровой – 4640 ккал/кг. Этот высококалорийный газ может быть использован в качестве рабочего тела газотурбинных и газо-поршневых установок для генерирования электроэнергии.

На рисунке 3.5 представлено изменение концентраций конденсированных компонентов в зависимости от температуры воздушной и паровой газификации УСО. Из рисунка видно, что в обоих случаях углерод полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 1250 К, образуя в газовой фазе CO (рис. 1). Тем самым обеспечивается стопроцентная газификация углерода. В температурном интервале 1200 – 2200 К минеральная часть УСО представлена в основном диоксидом кремния (SiO_2), моносиликатом кальция (CaSiO_3), карбидом железа (Fe_3C) и железом. При температуре выше 2200 К минеральные компоненты УСО полностью переходят в газовую фазу, образуя соответствующие газообразные соединения (рисунок 3.3). Из сравнения рисунков 3.4 а и 3.4 б следует их качественное и количественное подобие.

Отметим, что в газообразных и конденсированных продуктах плазменной газификации УСО отсутствуют вредные примеси.

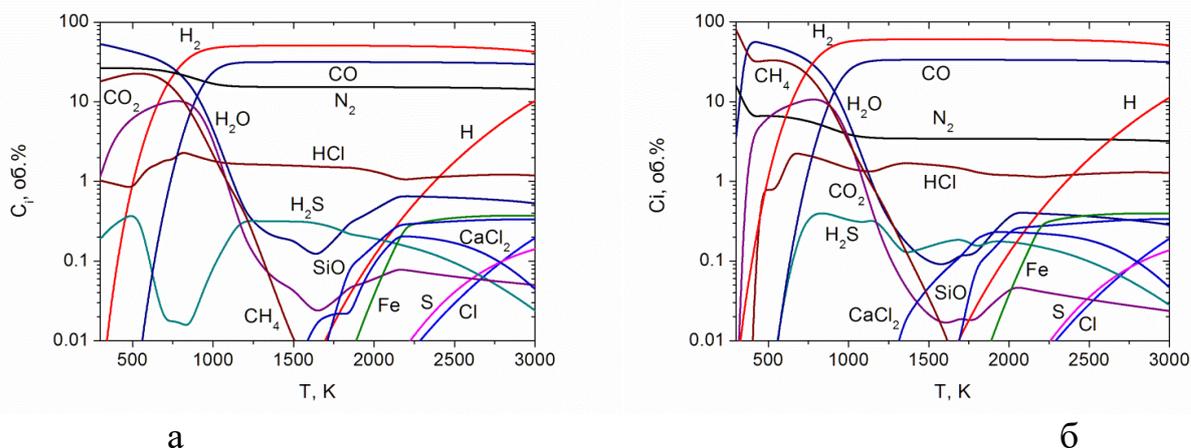


Рисунок 3.3 – Изменение концентраций компонентов газовой фазы в зависимости от температуры процесса воздушной (а) и паровой (б) газификации УСО

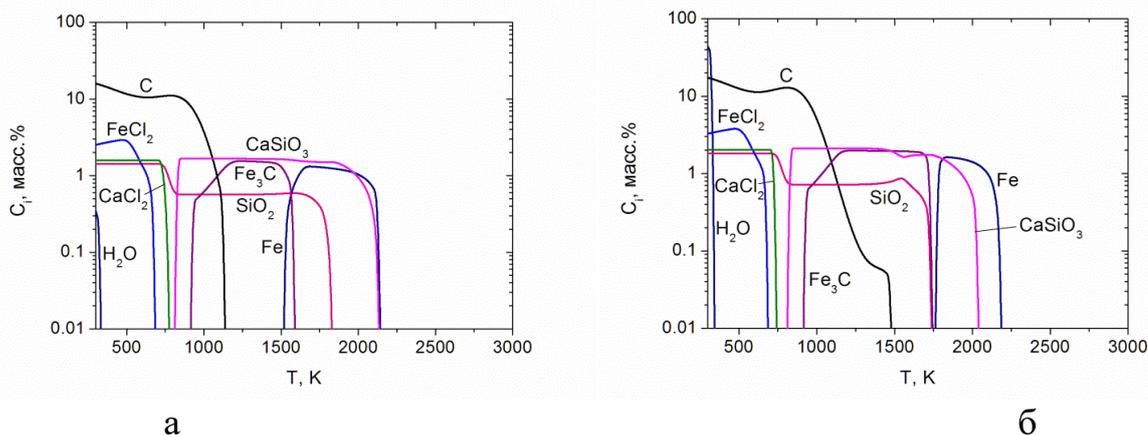


Рисунок 3.4– Изменение концентраций компонентов конденсированной фазы в зависимости от температуры процесса воздушной (а) и паровой (б) газификации УСО

Удельные энергозатраты на процесс газификации УСО (рисунок 3.4) возрастают с ростом температуры во всем ее диапазоне. Видно, что температурные зависимости удельных энергозатрат при воздушной и паровой газификации УСО качественно подобны. При этом удельные энергозатраты на паровую газификацию УСО превышают таковые на воздушную газификацию во всем диапазоне температур. Для оптимальной температуры ($T=1600$ K), при которой достигается максимальный выход синтез-газа (рис. 1), удельные энергозатраты на воздушную газификацию УСО составляют 1.92 кВт ч/кг, а на паровую газификацию – 2.44 кВт ч/кг. Меньшие энергозатраты на воздушную газификацию УСО связаны с компенсацией эндотермического эффекта за счет тепловыделения реакции окисления углерода воздухом.

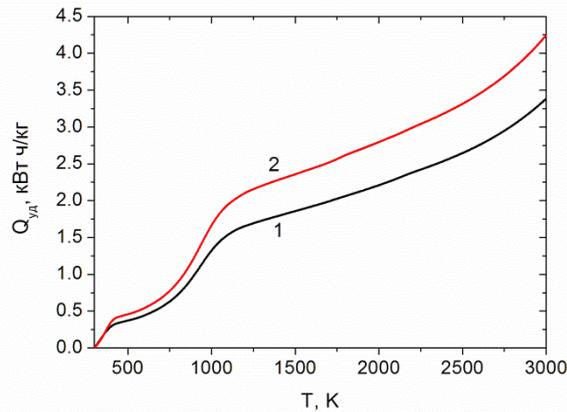
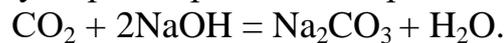


Рисунок 3.5 – Изменение удельных энергозатрат на воздушную (1) и паровую (2) газификацию УСО в зависимости от температуры процесса

Доля углерода в конденсированных продуктах плазменной переработки медицинских отходов определялся абсорбционным весовым методом. При определении общего углерода по абсорбционному весовому методу, образующийся при сжигании пробы диоксид углерода поглощается аскаритом (KOH или NaOH, нанесенные на асбест)

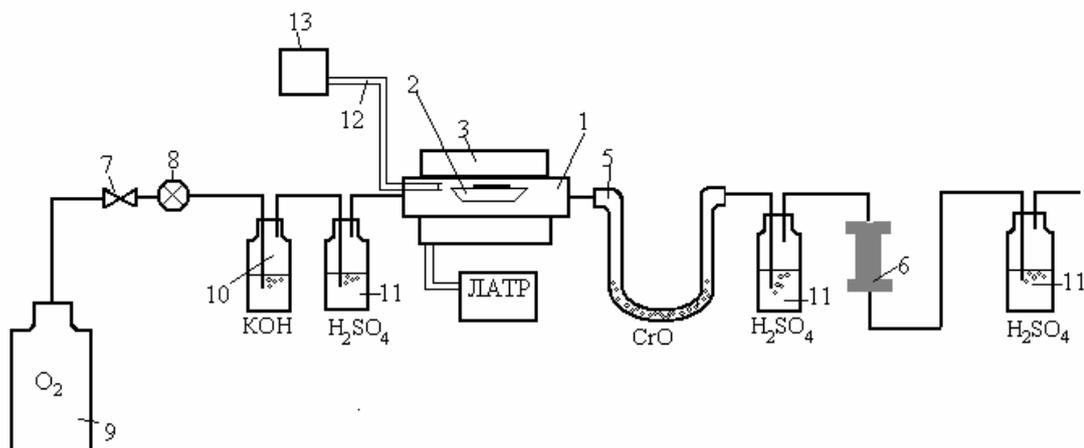
Поглощение диоксида углерода протекает по реакции:



Образующаяся при этом вода поглощается тем же абсорбционным веществом, которое поглощает диоксид углерода, или другим специально вводимым в поглотительный аппарат (в нашем случае хлорнокислым магнием ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) - "ангидроном").

Схема установки представлена на рисунке 3.6 После установки керамической лодочки в печь и подключения абсорбционного патрона, кислород из баллона (9) подается через редуктор (7) и кран тонкой регулировки в установку. Кислород перед попаданием в нагреваемую кварцевую трубку (1) предварительно осушается от влаги и следов диоксида углерода, посредством барботажа через 30% раствор KOH (10) и затем через поглотительную кювету с концентрированной серной кислотой (H_2SO_4) (11). Осушенный кислород далее проходит над керамической лодочкой с исследуемым образцом и под действием высокой температуры (850-950 °C) окисляет имеющийся в пробе углерод до диоксида углерода.

После выхода из кварцевой трубки продукты горения попадают в трубку, заполненную сухим хромовым ангидридом (CrO_3) перемешанным с битым стеклом. Хромовый ангидрид необходим для доокисления следов SO_2 в SO_3 , который растворяется в газоочистной емкости, заполненной концентрированной серной кислотой. Трубка с хромовым ангидридом удерживает также оксиды железа, уносимые потоком кислорода из печи. Осушенный таким образом диоксид углерода попадает в патрон, состоящий из двух секций, заполненных аскаритом и ангидроном. На выходе абсорбционный патрон изолируется от атмосферы также с помощью газоочистной емкости, заполненной концентрированной серной кислотой.



1 - кварцевая трубка; 2 - фарфоровая лодочка; 3 – электропечь; 4 – ЛАТР; 5 - U-образная трубка с хромовым ангидридом (CrO_3) на стекле; 6 - абсорбционный патрон с аскаритом и ангидроном; 7 – кран; 8 - кран тонкой регулировки; 9 - газовый баллон; 10 - трубка с 30 % раствором едкого калия; 11 - газоочистные емкости с концентрированной H_2SO_4 ; 12 – термопара; 13 -КСП-4.

Рисунок 3.6 - Схема экспериментальной установки для определения концентрации углерода в конденсированных продуктах

Нагрев образцов в кварцевой трубке осуществляется с помощью силовой печи (6 силовых по 3 Ом каждый), питаемой через лабораторный автотрансформатор. Ток и подаваемое напряжение печи регистрируются с помощью амперметра и вольтметра, включенных в цепь питания. Температура измеряется хромель-алюмелевой термопарой диаметром 100 мкм и непосредственно касающейся поверхности кварцевой трубки. Регистрация температуры осуществляется компенсационным микровольтметром марки КСП-4, проградуированном в градусах Цельсия. На рисунке 3.7 представлен общий вид установки для определения концентрации углерода.

Методика измерения массовой концентрации углерода в конденсированных продуктах плазмохимического крекинга углеводородного газа заключается в следующем. Навеска анализируемого материала, в зависимости от содержания в пробе углерода, в количестве 0,5-2,0 г, измеряемых на аналитических весах, загружается в керамическую лодочку для сжигания. Лодочка устанавливается в середину кварцевой трубки, расположенной в печи. Затем подсоединяется к прибору абсорбционный патрон, заполненный аскаритом и ангидроном- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Данный патрон предварительно взвешивается на аналитических весах до 4-го знака точности. После этого через систему с заданной скоростью пропускается кислород и включается печь. После нагрева печи с лодочкой до 850-950°C образец в печи выдерживается еще в течение 15-20 мин. Затем печь отключается,

абсорбционный патрон отсоединяется от установки, охлаждается до комнатной температуры и взвешивается.

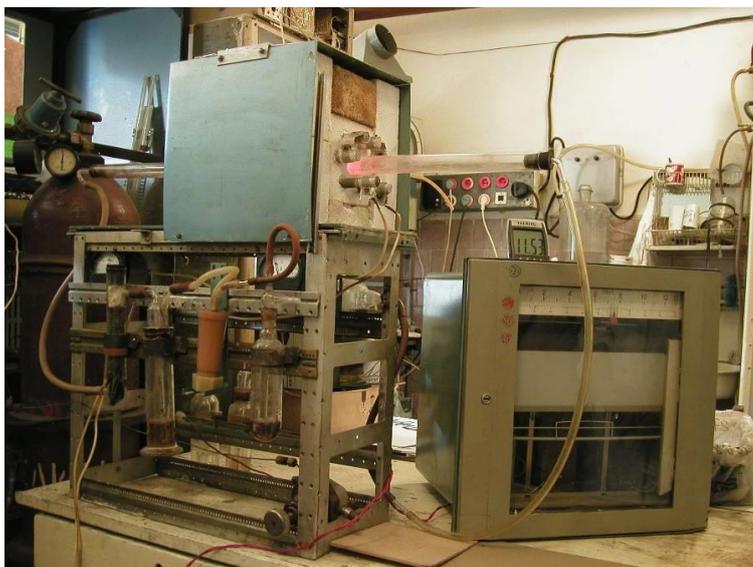


Рисунок 3.7 – Общий вид установки для определения концентрации углерода в конденсированных продуктах

Привес патрона соответствует количеству поглощенного диоксида углерода, который пересчитывают в углерод по формуле:

$$C = A \cdot 27,27/m,$$

где A - привес абсорбционного патрона, г, m - навеска пробы, г.

Концентрация углерода C подставляется в формулу (3.1) и определяется степень конверсии (газификации) углерода отходов X_c в процессе его плазмохимической переработки.

$$X_c = \frac{C_{нач} - C_{кон}}{C_{нач}} \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

где $C_{нач}$ и $C_{кон}$ – начальная и конечная концентрация углерода, соответственно.

Найденные параметры и выявленные закономерности процесса плазменной газификации УСО в различных газифицирующих агентах были использованы для разработки экспериментальной плазменной установки.

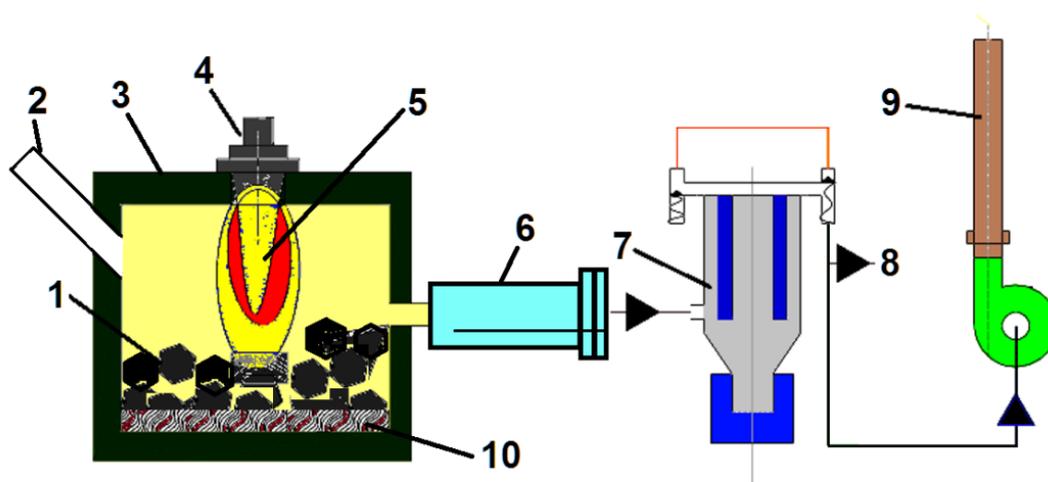
3.3 Результаты экспериментальных исследований плазменной переработки углеродсодержащих отходов

Экспериментальные исследования газификации УСО выполнены на установке, основными элементами которой являются высокоресурсный плазмотрон постоянного тока номинальной мощностью 70 кВт и реактор периодического действия производительностью по УСО до 30 кг/ч [10].

В состав экспериментальной установки (рисунок 3.8) кроме реактора 3 с плазмотроном 4 входят системы электроснабжения и управления

плазмотроном, а также системы газо- и водоснабжения реактора с плазмотроном и очистки отходящих газов 7. Установка снабжена системой отбора газообразных 8 и конденсированных продуктов 10 процесса газификации УСО для проведения их анализа.

Плазменный реактор 3 предназначен для плазменной газификации УСО, включая токсичные МБО различного происхождения. Реактор представляет собой куб, футерованный огнеупорным кирпичом толщиной 0.065 м, с размером внутренней стороны куба 0.45 м. Реакционный объем реактора – 0.091 м³. В стенке реактора 3 предусмотрен смотровой лючок для измерения температуры пирометром в объеме реактора.



1 – зона газификации УСО; 2 – патрубок для подачи брикетированных УСО; 3 – реактор; 4 - электродуговой плазмотрон; 5 – плазменный факел; 6 – блок охлаждения отходящих газов; 7 – блок газоочистки с рукавным фильтром; 8 – система отбора газа на анализ; 9 – система вытяжной вентиляции; 10 – зона шлакообразования.

Рис. 3.8 – Принципиальная схема экспериментальной установки для плазменной газификации УСО

Процесс плазменной газификации УСО осуществляется следующим образом. После включения плазмотрона 4 и прогрева реактора 3 до температуры внутренней поверхности футеровки 1100 К, измеряемой на расстоянии 0.2 м от крышки реактора, через патрубок 2 в зону газификации 1 подаются брикетированные УСО. Масса каждого брикета – 0.4 кг. УСО газифицируются в воздушном (паровом) плазменном факеле 5, обеспечивающем среднemasсовую температуру в объеме реактора до 1700 К. Образующиеся газообразные продукты выводятся из реактора в систему охлаждения отходящих газов 6, а конденсированные продукты скапливаются в зоне шлакообразования 10. Совмещение зон тепловыделения от факела 5, газификации УСО 1 и шлакообразования 10 способствует интенсификации процесса переработки УСО. Охлажденные газообразные продукты поступают в блок газоочистки 7, после которого с помощью системы отбора 8 газ подается

на газоанализатор. Система вытяжной вентиляции 9 обеспечивает разряжение в реакторе до 10 мм водяного столба.

Время полного цикла переработки УСО составляет 30 мин. Известно, что для полного разложения диоксинов необходимо выдерживать газ в течении 2 с при температуре не менее 1500 К, обеспечиваемой тепловой мощностью плазменного факела 5 (рисунок 3.8).

На рисунке 3.9 приведен общий вид реактора с плазмотроном и вид зоны газификации УСО в работающем реакторе [17], .

В качестве газифицирующего агента использовался плазмообразующий воздух с расходом 12 кг/ч. Мощность плазмотрона составляла 72 кВт (240 А, 300 В). После прогрева реактора в течении 15 минут через патрубок 2 (рисунок 3,6) было последовательно загружено 20 брикетов УСО (табл. 1) общей массой 8 кг. Под воздействием воздушного плазменного факела, среднemasсовая температура в камере достигала 1600 К, органическая часть УСО газифицировалась, а неорганическая часть плавилась и скапливалась в зоне шлакообразования реактора. Полученный синтез-газ через системы охлаждения и очистки непрерывно выводился из установки. Расплавленная минеральная часть УСО удаляется из реактора после выключения плазмотрона и охлаждения реактора.



Рисунок 3.9 – Фотографии реактора с плазмотроном (а) и реактора в действии (б)

По результатам экспериментальных исследований плазменной газификации УСО определены режимы работы плазменного реактора, выполнен анализ отходящих газов, получены образцы конденсированных продуктов, отобранных в из зоны шлакообразования реактора, и определено остаточное содержание углерода в шлаке. По результатам газового анализа, выполненного на газовом хроматографе SRI 8610С, получен следующий состав газа на выходе из блока газоочистки, об. %: CO – 26.5, H₂ – 44.6, N₂–28.9. Суммарная концентрация синтез-газа составила 71.1%, что хорошо согласуется с данными термодинамического расчета. Выход синтез-газа согласно расчету при температуре 1600-1800 К составлял 82.4% (CO – 31.7%, H₂ – 50.7%). Таким

образом, расхождение между экспериментом и расчетом по выходу целевого продукта (синтез-газа) не превышает 16%.

В результате рентгенофазового анализа, выполненного на установке ДРОН-3, был получен состав шлака, масс.‰: Fe_3C – 63, CaSiO_3 – 21, SiO_2 – 13, Fe - 3. Абсорбционно-весовым методом определено также содержание углерода в образце шлака, составившее 2.8 масс.‰, что соответствует степени газификации углерода УСО 91.8%. Расхождение между опытным и расчетным значением степени газификации углерода не превышает 9 %.

В газообразных и конденсированных продуктах плазменной газификации УСО вредных примесей не выявлено.

Удельные энергозатраты на газификацию УСО в плазменном реакторе по результатам экспериментов составили от 2.25 до 4.5 кВт ч/кг. В расчете энергозатраты на воздушно-плазменную газификацию УСО составляли 1.92 кВт ч/кг (рис. 3.5). Столь значительное расхождение расчетных и экспериментальных значений удельных энергозатрат на процесс объясняется тем, что в термодинамических расчетах определяются минимально возможные энергозатраты в изолированной термодинамической системе без учета обмена теплом и работой с окружающей средой. На практике, как сам плазменный реактор, так и плазмотрон характеризуются значительными тепловыми потерями в окружающую среду с охлаждающей водой. Кроме того, в экспериментальных удельных энергозатратах учитываются энергозатраты на предварительный нагрев реактора до подачи УСО. Во втором и последующих циклах переработки УСО дополнительных затрат на предварительный нагрев реактора не будет. В этом случае расхождение между экспериментальными и расчетными значениями удельных энергозатрат на плазменную газификацию УСО составит около 15%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ состояния проблемы утилизации твердых бытовых и медико-биологических отходов. Рассмотрены плазменные технологии переработки УСО, которые являются безальтернативными, и позволяют утилизировать все опасные промышленные, медицинские и бытовые отходы, используя для этого плазменный реактор в комплекте с плазмотронами.

Термодинамические расчеты показали, что максимальный выход синтез-газа при плазменной газификации углеродсодержащих отходов в воздушной и паровой средах достигается при температуре 1600-1800К.

При воздушно-плазменной газификации УСО может быть получен высококалорийный синтез-газ с концентрацией 82.4% (СО – 31.7%, Н₂ – 50.7%), а при паро-плазменной газификации - с концентрацией 94.5% (СО – 33.6%, Н₂ – 60.9%). Удельная теплота сгорания синтез-газа, полученного при воздушной газификации составляет 3410 ккал/кг, а при паровой – 4640 ккал/кг.

При оптимальной температуре (1600-1800 К) удельные энергозатраты на воздушную газификацию УСО составляют 1.92 кВт ч/кг, а на паровую газификацию – 2.44 кВт ч/кг. Найденные параметры и выявленные закономерности процесса плазменной газификации УСО в различных газифицирующих агентах были использованы для разработки и создания экспериментальной плазменной установки.

По результатам термодинамического анализа и экспериментальных исследований плазменной газификации УСО в газообразных и конденсированных продуктах процесса вредных примесей не выявлено. Из органической массы УСО получен высококалорийный синтез-газ, а из минеральной массы – нейтральный шлак, состоящий в основном из карбида железа, моносиликата кальция, кремнезема и железа. Удельные энергозатраты на газификацию УСО в плазменном реакторе по результатам экспериментов составили от 2.25 до 4.5 кВт ч/кг. В расчете энергозатраты на воздушно-плазменную газификацию УСО составляли 1.92 кВт ч/кг. Сопоставление результатов эксперимента и расчетов показало хорошее согласие.

Рассмотрены экономические перспективы реализации технологии.

- компенсацией энергозатрат и получением прибыли за счет производства и реализации тепловой энергии от сжигания синтез-газа в теплоэнергетических агрегатах
- получением прибыли от реализации товарной продукции, выполненной из экологически безопасного остеклованного шлака;
- сроком окупаемости капиталовложений от 2,5 до 5 лет в зависимости от производительности электропечей.

Разработанная в результате выполненных исследований установка для плазменной газификации УСО может быть использована в медицинских учреждениях, медико-биологических и химических производствах для обезвреживания и переработки МБО и токсичных отходов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1 Ustimenko A.B., Messerle V.E. Kazakhstan Coal Technology for Power Engineering Application // Proceedings of the “World Clean Coal Conference. Turke & Eurasia 2015”, February 9-10, 2015, Istanbul. – 2015. - P. 46-47.
- 2 Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Умбеткалиев К.А., Устименко А.Б., Шевченко В.Н. Плазмотрон линейной схемы. Патент РК № 29552, бюл.№2 от 16.02.2015, приоритет от 28.06.2013.
- 3 Братцев А.Н., Попов В.Е., Рутберг А.Ф., Штенгель С.В. Установка для плазменной газификации видов отходов // Теплофизика высоких температур. - 2006 - Т. 44, № 6. - С. 832-837. (Bratsev A.N., Popov V.E., Rutberg A.F., Shtengel' S.V. A facility for plasma gasification of waste of various types // High Temperature. - 2006 - V. 44, No. 6. – P. 823-828.)
- 4 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Образование наночастиц в плазменном генераторе. Труды IX Всероссийской конференции с международным участием «ГОРЕНИЕ ТОПЛИВА: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПРИЛОЖЕНИЯ». 16 – 18 ноября 2015 г., г.Новосибирск, Россия.
- 5 Аньшаков А.С., Фалеев В.А., Даниленко А.А., Урбах Э.К., Урбах А.Э. Исследование плазменной газификации углеродсодержащих техногенных отходов // Теплофизика и аэромеханика. - 2007. - Т. 14, № 4. – С. 639 – 650. (A.S. An'Shakov, Faleev V.A., Danilenko A.A., Urbakh E.K., Urbakh A.E. Investigation of plasma gasification of carbonaceous technogeneous wastes // Thermophysics and Aeromechanics. – 2007. – V. 14, No. 4. - P. 607–616.)
- 6 Heberlein J., Murphy A.B. Topical review: Thermal plasma waste treatment. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – V.41, N 5. – P. 053001 (20 p).
- 7 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазменная газификация угля с утилизацией минеральной массы. Труды IX Всероссийской конференции с международным участием «ГОРЕНИЕ ТОПЛИВА: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПРИЛОЖЕНИЯ». 16 – 18 ноября 2015 г., г.Новосибирск, Россия.
- 8 Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Ильяшев Б.Х. Газификация углеродсодержащих отходов в плазменном реакторе. Труды IX Всероссийской конференции с международным участием «ГОРЕНИЕ ТОПЛИВА: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПРИЛОЖЕНИЯ». 16 – 18 ноября 2015 г., г.Новосибирск, Россия.
- 9 Youngchul Byun, Moohyun Cho, Soon-Mo Hwang and Jaewoo Chung. Thermal Plasma Gasification of Municipal Solid Waste (MSW), Gasification for Practical Applications, Dr. Yongseung Yun (Ed.), 2012. - ISBN: 978-953-51-0818-4, InTech, DOI: 10.5772/48537. Available from: <http://www.intechopen.com/books/gasification-for-practical-applications/thermal-plasma-gasification-of-municipal-solid-waste-msw-2012>. - P. 183 – 210.
- 10 Messerle V.E., Mosse A.L., Nikonchuk A.N., Ustimenko A.B. Plasma processing of biomedical waste. Proceedings 22nd International Symposium on Plasma Chemistry. July 5-10, 2015, Antwerp, Belgium. - P-III-9-30. – P. 1-3.

- 11 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазменная переработка газообразных и твердых топлив. Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. – Выпуск 1 (16). – Днепропетровск: «НПВК Триакон», 2015. – С. 200-206.
- 12 Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б. Плазменная газификация углеродсодержащих отходов. Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. – Выпуск 1 (16). – Днепропетровск: «НПВК Триакон», 2015. – С. 195-199.
- 13 Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Умбеткалиев К.А., Баймулдин Р.В. Комплексная переработка низкосортных твердых топлив в плазменном реакторе. Материалы VIII Международного симпозиума «Горение и плазмохимия» и Международной научно-технической конференции «Энергоэффективность- 2015». 6-18 сентября 2015 г., Алматы, Казахстан. – КазНУ 2015. – С.409-411.
- 14 Гольш В.И., Карпенко Е.И., Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Ушанов В.Ж. Высокоресурсный электродуговой плазмотрон // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43, № 4. - С. 371-376. (Golish V.I., Karpenko E.I., Luk'yashchenko V.G., Messerle V.E., Ustimenko A.B., Ushanov V.Zh. Long-Service-Life Plasma Arc Torch// High Energy Chemistry. – 2009. - V. 43, No. 4. - P. 318–323.)
- 15 Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б. Плазмохимическая переработка углеродсодержащих отходов. Материалы VIII Международного симпозиума «Горение и плазмохимия» и Международной научно-технической конференции «Энергоэффективность- 2015». 6-18 сентября 2015 г., Алматы, Казахстан. – КазНУ 2015. – С.47-50.
- 16 Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Никончук А.Н., Устименко А.Б. Плазмохимическая переработка медико-биологических отходов. Инженерно-физический журнал. – 2015. – Т.88, № 6.
- 17 Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma Torch for Plasma Ignition and Combustion of Coal. Proceedings of the GEC-68/ICRP-9/SPP-33 (68th Gaseous Electronics Conference / 9th International Conference on Reactive Plasmas / 33rd Symposium on Plasma Processing) October 12-16, 2015, Hawaii Convention Center, Honolulu, U.S.A.
- 18 Messerle V. E., Mosse A.L., Nikonchuk A.N. and Ustimenko A. B. Plasma Unit for Processing of Carbon Containing Waste. Proceedings of the 3rd World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering. November 30-December 02, 2015 Atlanta, USA.
- 19 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Образование наноуглеродных структур в плазменном генераторе. Труды IX Всероссийской конференции с международным участием «ГОРЕНИЕ ТОПЛИВА: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПРИЛОЖЕНИЯ». 16 – 18 ноября 2015 г., г.Новосибирск, Россия.
- 20 Heberlein J., Murphy B., Topical Review – «Thermal plasma waste treatment», J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008)