

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕСТНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ АВТОКЛАВНО-ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ И БИОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

**Г.П. Подзноев**

ООО «МетЭко»

*ул. Алмазарская, № 48/36, Симферополь, Крым, Украина, 95010*

**А.А. Зубков, З.М. Шуленина**

ООО «Экомет Плюс»,

*ул. Большая Якиманка, 35/1, Москва, Россия, 119049*

Впервые разработаны методика и техническая реализация совместной утилизации биогенных и техногенных отходов. Установлена высокая эффективность утилизации техногенных отходов совместно с биогенными отходами, ядохимикатами с получением товарной продукции — металлов и экологически чистого материала для производства стройматериалов. Технология позволяет расширить сырьевую базу получения металлов и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

**Ключевые слова:** отходы техногенные, деструкция, автоклав, ядохимикаты, пиролиз, биогенные отходы, пирокарбонат, мышьяк, фосфор

Проблема утилизации различных техногенных и биогенных отходов, а также безопасного и эффективного обезвреживания пришедших в негодность сельскохозяйственных ядохимикатов и токсических веществ является весьма острой для современного общества, поскольку их неуклонное количественное накопление в конечном счете может привести к необратимой качественной деградации окружающей среды обитания человека и его генофонда. Особенно актуальна эта проблема для крупных промышленных и курортных регионов с их катастрофически разрастающимися накопителями техногенных отходов, городскими свалками, ил-накопителями очистных сооружений и многочисленными могильниками ядохимикатов и биогенных отходов. Именно поэтому названная проблема должна быть ключевой в последовательной и действенной государственной политике и практике как с точки зрения сохранения и улучшения здоровья собственного населения и его генофонда, так и экономической составляющей его жизненного уровня. Экспертами США, Германии и других высокоразвитых стран признано, что расходы на планомерное снижение экологической загрязненности территорий во много раз ниже затрат на ликвидацию последствий загрязнения экосферы в результате спонтанных техногенных и природных катастроф, а также «ползучей» экологической деградации среды обитания человека в регионах его активной жизнедеятельности.

Наиболее интенсивно работы по утилизации отходов проводятся в Японии, где их вторичное использование стало одной составляющих государственной политики, в соответствии с которой до 11—13% от всех капиталовложений в промышленность направляется на решение проблем снижения объемов отходов и их вторичной переработки. Для этой цели создана централизованная система льгот-

ных кредитов и субсидий для предприятий и фирм, которые непосредственно специализируются на утилизации отходов и реабилитации загрязненных территорий, что дает значительный экономический и социально-экологический эффект. Также показателен опыт стран средиземноморского курортно-санаторного пояса (Испания, Италия и особенно Греция), где именно на государственном уровне осуществляется планомерная и приоритетная система поддержания курортных зон на высоком экологическом и санитарно-эпидемиологическом уровне.

Рассматриваемые здесь группы биогенных и техногенных отходов в существующей научно-исследовательской и промышленной практике изучаются и утилизируются в большинстве своем отдельно и зачастую без какой-либо взаимосвязи друг с другом, по самостоятельным технологическим схемам и переделам. В связи с этим анализ проблемы их переработки и утилизации проводится отдельно для каждой группы отходов.

Сельскохозяйственные ядохимикаты относятся к группе высокотоксичных веществ самого разнообразного состава и назначения, но в подавляющем большинстве они являются элементоорганическими соединениями на углеводородной матричной основе с широким спектром функциональных производных. В то же время ядохимикаты в силу специфики их предназначения отличаются ограниченной персистентностью своей целевой эффективности, которая весьма чувствительна к воздействию различных факторов внешней среды [2]. Нарушение режимов и правил транспортировки и хранения ядохимикатов, их затаривание и моральное старение приводят к тому, что на базах и складах «Сельхозхимии» накапливаются значительные объемы ядохимикатов, непригодных к использованию по своему прямому назначению, но сохранивших свою явную, а зачастую и скрытую токсичность как для человека, так и окружающей среды. Объем подобных невостребованных запасов ядохимикатов регулярно пополняется, на безопасное хранение или захоронение данных запасов отвлекаются значительные средства. При этом какие-либо перспективы их вторичного использования или эффективного обезвреживания отсутствуют, а угроза экологической катастрофы в результате техногенных аварий или природных стихийных бедствий (аномальных ливней, смерчей, оползней, наводнений и т.п.) вполне вероятна. Однако, несмотря на явную остроту проблемы непригодных к использованию ядохимикатов, к настоящему времени не существует экономически выгодной, эффективной и достаточно безопасной технологии обезвреживания и утилизации этой группы отходов.

С позиций химической термодинамики и термохимии, ядохимикаты, как и большинство органических соединений, несмотря на широчайший спектр вариаций углеводородных структур и их композиций с функциональными элементами или группами элементов, характеризуются ограниченным числом сочетаний внутренних химических связей между углеродом, водородом и замещающих их или присоединенных к ним кислородом, галогенами (Cl, Br), серой, азотом, фосфором и т.п. Последние в большинстве своем и являются действующим началом большинства ядохимикатов.

Все указанные выше элементарные составляющие имеют определенные энергетические характеристики персональных химических связей друг с другом,

зависящие от их пространственного расположения в структурной постройке углеводородной молекулы и количественно связанных с характером электронной системы последней (табл. 1).

Таблица 1

**Энергия химических связей в углеводородах (кДж/моль)**

Связь — энергия	Связь — энергия	Связь — энергия
C – C 343,6	C – N 291,3	C = C 614,0
N – N 158,8	C – O 347,2	N = N 417,2
O – O 142,5	C – F 442,2	C = N 614,0
C – H 414,2	C – Cl 327,3	C = O 724,0
N – H 390,4	C – Br 298,4	C = C 810,5
O – H 462,3	C – J 239,5	C = N 888,7

С точки зрения термохимии конечный результат зависит не от молекулярной стехиометрии исходных веществ, а только от массовых соотношений в них углерода, водорода, кислорода и т.п. Этот процесс можно активизировать дополнительным введением в систему кислорода, взаимодействие с которым идет с высоким экзотермическим эффектом в автогенном режиме горения и дает возможность не только исключить затраты внешнего тепла, но и получить свободную тепловую энергию на проведение таких эндотермических технологических процессов, как, например, хлорирующий или восстановительный обжиг. Таким образом, можно осуществить полную термохимическую деструкцию ядохимикатов и подобных им веществ до простых химических соединений, легко утилизируемых и уже не являющихся носителями токсических свойств исходных материалов, попутно используя их в качестве альтернативных энергоносителей и технологических реагентов с нулевой исходной себестоимостью.

Как видно из табл. 2, массовый состав большинства наиболее распространенных в использовании ядохимикатов (статистическая выборка для 230 наиболее распространенных наименований ядохимикатов) в принципе сопоставим, к примеру, с таким составом для осадков сточных вод, других органогенных отходов или традиционного углеводородного энергоносителя — мазута. При полном сгорании (окислении) мазута, как известно, конечными продуктами термохимического процесса являются исключительно окисные газообразные соединения —  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и др. — с суммарным тепловым эффектом 8000—10 000 ккал/кг. Несомненно, что аналогично этому будет проходить полное сгорание (окисление) аналогичных углеводородных отходов. Это относится и к ядохимикатам, являющимся в подавляющем большинстве также углеводородными соединениями. Близкими будут и тепловые эффекты этого процесса (6500—8000 ккал/кг). Сказанное позволяет считать возможным с термохимической точки зрения использование органических отходов в процессах высокотемпературного окислительного, хлорирующего или восстановительного обжига, например, различных металлсодержащих техногенных отходов в качестве технологических реагентов и теплоносителей, как альтернативу коксу, мазуту или природному газу.

Таблица 2

## Содержание компонентов в органических отходах

(%)

Тип отходов	C	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	S	Br	Прочие
Ядохимикаты	48,0	4,5	12,0	8,0	18,0	5,8	2,5	1,2
Осадки сточных вод	52,0	7,7	29,6	10,0	0,1	0,3	—	0,3
Твердые бытовые отходы	60,0	8,5	9,3	4,0	0,0	0,9	—	1,5
Мазут	84,6	11,3	0,1	0,4	—	3,5	—	0,1
Автошины	83,1	8,6	0,94	1,04	—	1,5	—	3,1

Обобщенный термодинамический анализ термохимического процесса сгорания (окисления) углеводов, в том числе и ядохимикатов, показывает, что наиболее устойчивыми в этих условиях (температура 650—700 °С и давление 10—25 атм) будут такие химические соединения, как CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.п., которые и будут образовываться при обжиге. Часть из них (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl и Cl<sub>2</sub>) могут быть использованы как активные технологические реагенты для выщелачивания металлов из техногенных отходов, что позволяет существенно сократить дополнительные расходы на приобретение подобных реагентов со стороны.

Однако практическая реализация подобного предложения до настоящего времени наталкивалась на отсутствие надежных и экономически приемлемых конструкций технологических аппаратов и схем, способных обеспечить достаточную полноту обезвреживания ядохимикатов и гарантировать полную герметизацию своего реакционного пространства и его изоляцию от внешней среды и обслуживающего персонала.

Биогенные отходы и техногенная органика включают в себя большой спектр разнообразнейших продуктов органического состава (осадки городских сточных вод, твердые бытовые отходы, отходы пищевой и текстильной промышленности, сельскохозяйственных предприятий, технические масла, отработанные автомобильные шины, тосола и т.п.), которые являются наиболее существенными источниками постоянного кумулятивно-концентрированного и рассеянно-площадного экологического загрязнения среды обитания человека, отрицательно влияющими на санитарно-эпидемиологическую обстановку городов и прилегающих к ним территорий и в конечном счете опосредствованно влияющих на генофонд человека. Эти отходы загрязняют природные поверхностные и подземные воды до уровня, исключающего их использование в качестве питьевой воды без дополнительной очистки, которая требует значительных материальных и энергетических затрат.

В настоящее время общий уровень утилизации подобных отходов даже в высокоразвитых странах едва достигает 10—12% от общих объемов текущего накопления, а твердых бытовых отходов — не более 5%, что совершенно недостаточно даже для минимально ощутимого разрешения связанных с ними экологических проблем.

Наиболее распространенными направлениями утилизации органогенных отходов являются [1; 8; 9]:

— использование таких отходов в качестве органического удобрения для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, улучшения структуры почв

или ее рекультивации. Осадки сточных вод и твердые бытовые отходы содержат все необходимые для растений питательные вещества — азот (2,4—6,5%) и фосфор (2,3—8,0%  $P_2O_5$ ), в меньшей мере калий (0,3—0,4%  $K_2O$ ). Считается, что использование биогенных отходов в качестве органических удобрений экономически оправдывает себя. В то же время присутствие в биогенных отходах солей тяжелых металлов (меди, свинца, цинка, кадмия, кобальта, никеля, хрома, мышьяка, ртути и др.) накладывает довольно жесткие ограничения на возможность их использования как органических удобрений для сельскохозяйственного производства;

— производство кормовых продуктов типа белвитамила и кормового белка из активного ила для эффективного кормления животных, птиц, рыб и пушных зверей, основанного на высоком содержании в осадках сточных вод белковых веществ, аминокислот, микроэлементов и витаминов группы В. Наиболее пригодны для этой цели активные илы из сточных вод гидролизно-дрожжевого (Николаевский ГДЗ, 1975 г.) и целлюлозно-бумажного производств (Кондопожский ЦБК), пищевой и текстильной промышленности. Однако и в этом случае существенным ограничением является содержание в отходах высоких концентраций тяжелых металлов и токсических веществ;

— получение тепловой энергии сжиганием осадков сточных вод и твердых бытовых отходов. В наиболее развитых странах оно составляло к началу 1980-х годов 35%, а в Японии — до 60% от общего количества образующихся отходов. Однако в последующие годы в связи с существенным повышением требований к охране окружающей среды объемы сжигания стали резко сокращаться, а в ряде европейских стран данный способ был полностью запрещен в связи с высоким содержанием в отходящих дымовых газах таких высокотоксичных веществ, как окислы серы, азота, галогены и галогениды тяжелых металлов и др. Кроме этого, утилизация осадков сточных вод способом прямого сжигания является нерентабельной, поскольку требует сложных и дорогостоящих систем охлаждения и очистки отходящих газов, а также значительных материальных и энергетических затрат на обезвоживание и подсушивание отходов, существенно (почти на 40%) превышающих экономию от реализации получаемой тепловой энергии.

Пиролиз биогенных отходов в настоящее время признан наиболее перспективным направлением, поскольку позволяет перерабатывать биогенные отходы любого состава с получением таких ценных продуктов, как сырая нефть, пирокарбон (полукокс) и горючие газы [4], т.е. осуществлять своего рода искусственный материальный рециклинг. При классическом пиролизе — термической деструкции органики путем высокотемпературного нагрева без доступа воздуха — можно получить (с выходом в % от массы исходного сухого материала):

- пирокарбон (уголь, полукокс) — 40—50;
- первичный деготь — 20—25;
- горючие газы — 10—12;
- вода пиролизная — 10—15;
- потери — 10—15.

Пиролиз осуществляется в течение 5—6 часов при 450 °С или за 1,5—2 часа при 500 °С. При этом потребность в тепловой энергии на пиролиз, составляющая

1340—1700 тыс. кДж на каждую тонну исходного материала, полностью перекрывается теплотворной способностью получаемых при пиролизе горючих газов (2500 тыс. кДж).

Более перспективным является низкотемпературный термохимический пиролиз, при котором исходный органический материал взаимодействует с окисью углерода и паром в присутствии катализатора [3]. В результате подобного процесса при температуре 250—500 °С и давлении более 3 атм получается (в % от массы исходного материала):

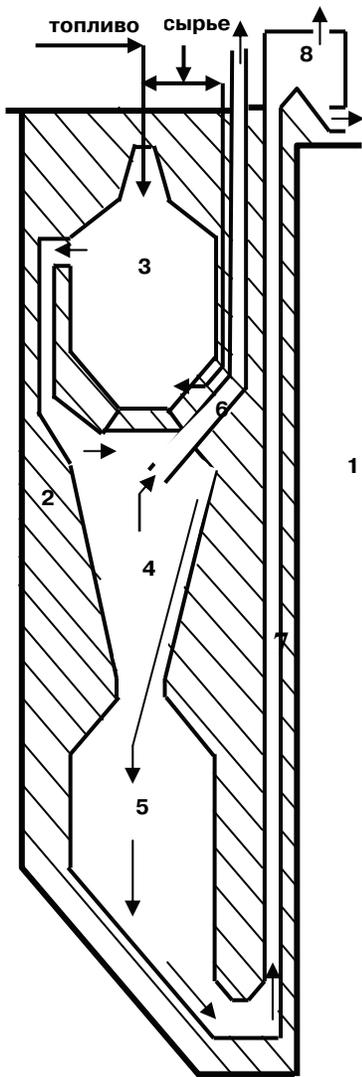
- пирокарбон (уголь, полукокс) — 45—50;
- сырая нефть — 25—30;
- горючие газы — 14—17;
- вода пиролизная — 12—15.

Получаемая сырая нефть практически не отличается по своим свойствам от природных нефтепродуктов и пригодна для переработки на бензин, керосин и воск по традиционной технологии. Пирокарбон в неочищенном виде может быть использован как наполнитель в резину или как твердое топливо, а после активации паром и соляной кислотой — как сорбент и осветлитель (активированный уголь). Кроме этого, появляется возможность утилизации отходящего углекислого газа с получением продуктов с большей энергоемкостью.

Таким образом, пиролизный процесс по своей сути генерирует материалы, которые могут быть использованы в качестве реагентов-восстановителей как альтернатива коксу и природным углеводородам при восстановительном обжиге техногенных отходов, содержащих окислы металлов. В этом случае уже при температурах выше 350—400 °С начинается термическая деструкция биогенных структур с образованием активных свободных углеводородных связей. Если в этот момент обеспечить их контакт с оксидами металлов в реакционном пространстве, то в результате обменных окислительно-восстановительных реакций углерод и водород будут окисляться кислородом окислов металлов и переходить в газовую фазу, а металлы окислов — восстанавливаться до металлов, оставаясь в твердой фазе. Качественно-количественные соотношения подобного совмещенного окислительно-восстановительного процесса и его кинетика в большинстве случаев определяются термодинамическими параметрами в системе  $P-V-T$ , величиной реакционной поверхности, концентрациями компонентов и константами равновесия в частных реакциях. Таким образом, при определенных условиях возможен вариант технологического процесса прямого использования органоматериалов для совмещенного в пространстве и времени пиролиза и твердофазного термохимического восстановления ряда оксидов металлов.

Как следует из сказанного, пиролиз осадков сточных вод и твердых бытовых отходов может быть рентабельным даже в традиционных громоздких и материалоемких печах-реакторах при обычных давлениях. В то же время многочисленными теоретическими и опытно-экспериментальными исследованиями доказано, что эффективность технологического процесса с участием газовой фазы прямо зависит от величины парциального давления газов в реакционном объеме реактора. При этом адекватно увеличению давления газов снижаются удельные теплотра-

ты на единицу реакционного объема и соответственно этому увеличивается объемная производительность реактора. Оптимальный эффект для процесса пиролиза достигается при давлении 12—15 атм и температуре 250—400 °С [3]. Наиболее часто используемые для пиролиза или обжига традиционные печи кипящего слоя не способны работать при повышенных давлениях, поскольку металлический кожух подобных печей имеет на порядок больший коэффициент теплового расширения в сравнении с огнеупорной шамотной футеровкой, что при повышенных давлениях и высокотемпературном нагреве может вызвать микротрещинные деформации футеровки и нарушение герметичности печи. В то же время создание промышленных печей-реакторов высокого давления для многотоннажных производств связано со значительными трудностями технического, конструкционного



**Рис. 1.** Автоклавно-термохимический реактор SATP-RA

и эксплуатационного характера, включая безопасность производственного персонала. Подобные технологические аппараты дороги и трудоемки в проектировании, изготовлении, монтаже и эксплуатации, сложны и небезопасны в обслуживании.

Проблему позволяет решить использование шахтного автоклавно-термохимического реактора SATP-RA [5], представляющего собой специально оборудованный шурф глубиной 20—30 м и диаметром 2,5—4,0 м (рис. 1). Корпус реактора состоит из внутренней 2 огнеупорной (шамотной) оболочки, промежуточных теплоизоляционной и железобетонной оболочек. Внешней оболочкой реактора является массив горных пород 1, работающий как единое целое с корпусом реактора и способный принять на себя значительные экстремальные давления изнутри реактора (более 100 атм). При этом обеспечивается полная герметизация аппарата с надежной изоляцией вмещающей среды от реакционного пространства реактора.

Внутренняя часть автоклавно-термохимического реактора разделена вертикальной перегородкой на технологическую и подъемную секции. Технологическая секция реактора имеет в своей верхней части железобетонную крышку, прикрывающую собой камеру сгорания, переходящую ниже в обжиговую (пиролизную) камеру 3, куда подается смесь измельченных органических и минеральных отходов.

Топливная смесь подается в камеру сгорания через встроенную в крышку реактора специальную горелку и за счет своего сгорания создает необходимую для пиролиза температуру.

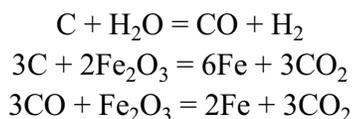
Продукты пиролиза вступают во взаимодействие с оксидами металлов, восстанавливают их и далее проходят через боковые каналы в ниже расположенную разделительную камеру 4, где происходит циклонное разделение парогазовой и твердой фазы. Последняя под действием силы тяжести опускается вниз и проходит в ниже расположенную камеру контаминации 5, куда подается вода, смешивающаяся с твердой фазой с образованием пульпы.

Пульповая смесь под давлением парогазовой фазы пиролизной и циклонной камер переходит в нижнюю часть подъемной секции 7 и с помощью аэрлифта поднимается на поверхность для разделения 8 на твердую фазу и воду. Отделенная при этом вода снова возвращается в камеру контаминации реактора. Парогазовая фаза выводится из разделительной камеры реактора через отдельный боковой канал 6 на поверхность в систему конденсаторов и мокрых адсорберов для очистки от паров воды, углекислоты, сернистых и хлорсодержащих газов. Подобная конструкция реактора позволяет вести термохимический пиролиз при значительных давлениях в реакционном пространстве (более 50 атм) и рабочих объемах технологических камер (более 1000 м<sup>3</sup>) без снижения прочностных характеристик корпуса реактора. При этом реактор занимает небольшую производственную площадь (25—40 м<sup>2</sup>) и объем здания (150—200 м<sup>3</sup>), что существенно снижает капитальные затраты на производственные здания, фундаменты и цеховые технологические коммуникации. Технико-экономическая оценка возможности использования геоавтоклавов при переработке бедных медно-никелевых руд, пиритных огарков и другого минерального сырья (первичного и вторичного) дает основание считать это направление весьма перспективным [6; 7].

Широкое использование этого аппарата даст возможность расширить сырьевую базу получения черных, цветных, благородных и других металлов, резко снизить загрязненность окружающей среды в районах накопленных отходов.

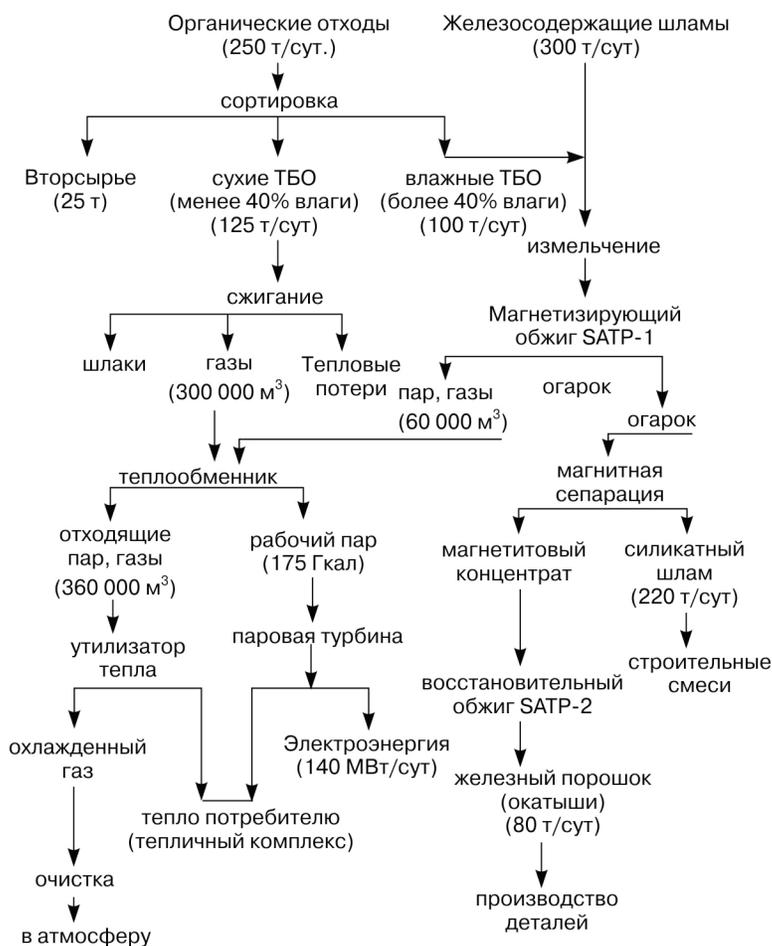
Ниже приведен примерный технологический расчет материального баланса восстановительного обжига железосодержащих руд и отходов с использованием в качестве теплоносителя и восстановительного реагента продуктов пиролиза биогенных отходов (осадков сточных вод, твердых бытовых отходов, органических отходов пищевой, текстильной промышленности, переработки сельхозпродукции и т.п.) и обобщенная технологическая схема переработки органических отходов совместно с промышленными отходами (рис. 2).

Если принять за основу условный выход пирокарбона при пиролизе органических отходов в количестве 500 кг на тонну сухого осадка, то для восстановления 25 т/сут железа по схеме



потребуется 4018 кг углерода или 8036 кг/сут сухой органики. При этом будет образовано 14 750 кг/сут (7440 м<sup>3</sup>/сут) углекислого газа. Получаемые попутно сырая нефть в объеме 2006 кг/сут (из расчета ее выхода 25% от массы сухого осад-

ка) и горючие газы в количестве 500 кг/сут (из расчета их выхода при пиролизе 7,0% от исходного осадка) при использовании в качестве топлива в камере сгорания реактора дадут возможность получить около 90 000 тыс. кДж тепловой энергии, что вполне достаточно для проведения восстановительного обжига еще 80 т/сут исходного железосодержащего сырья при температуре 650—700 °С. Для обеспечения потребности предварительного пиролиза и технологических нужд в тепловой энергии потребуется дополнительно около 30 000 тыс. кДж, для получения которого необходимо еще около 2000 кг/сут органических отходов. Расчетная стехиометрическая потребность в кислороде на получение тепла составит 10 600 кг/сут (7420 м<sup>3</sup>/сут) кислорода или 37 100 м<sup>3</sup>/сут (25,8 м<sup>3</sup>/мин) воздуха.



**Рис. 2.** Обобщенная технологическая схема переработки органических и промышленных отходов

Таким образом, для полного обеспечения технологического процесса восстановительными реагентами (пирокарбон) и тепловой энергией потребуется до 10 000 кг сухой органики в сутки, при пиролизе которых и последующем участии продуктов пиролиза в восстановительном обжиге будет образовано около 27 500 кг/сут (13 900 м<sup>3</sup>/сут) CO<sub>2</sub> и 9000 кг/сут (15 050 м<sup>3</sup>/сут) H<sub>2</sub>O в виде пара. Всего будет образовано около 58 000 м<sup>3</sup>/сут паро-газовой фазы, из которых

29 000 м<sup>3</sup> (50%) приходится на балластный азот воздуха. При расчетной продолжительности пиролиза 5 мин необходимый рабочий объем пиролизного реактора составит около 300 м<sup>3</sup>, а при давлении 12 атм — 25 м<sup>3</sup>.

Основой предлагаемой технологии совместной переработки органических отходов и окисленных металлосодержащих техногенных отходов на примере железосодержащих отходов агломерационной фабрики Керченского ЖРК является восстановительный обжиг последних в принципиально новом технологическом аппарате — автоклавно-термохимическом реакторе, конструктивно обладающем значительно более высоким уровнем прочности корпуса, герметичности своего реакционного пространства и эксплуатационной безопасности в сравнении с существующими обжигowymi печами, что снижает до минимума возможность как аварийного, так и накопительного воздействия на окружающую среду и обслуживающий персонал.

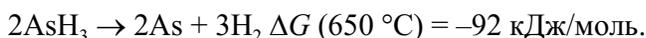
Используемые для технологического процесса реагентные материалы — осадки сточных вод и органические бытовые отходы (имеющие изначально высокий уровень экологической вредности) в процессе совместного пиролизно-восстановительного процесса превращаются в простые газовые составляющие (углекислый газ, воду, летучие оксиды и т.п.), утилизируемые в системах пылеулавливания и очистки газов в продукты с более низким уровнем опасности для человека и окружающей среды. Присутствующие в агломерационных отходах Керченского ЖРК вредные примесные компоненты — мышьяк (0,11%) и фосфор (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 2,15%) — в восстановительном процессе достаточно легко отделяются от основной рудной массы и утилизируются в газоочистных системах.

Мышьяк может присутствовать в агломерационных шламах в виде Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и FeAsO<sub>4</sub>. При температурах восстановительного обжига эти соединения разлагаются на арсенолит (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), оксиды кальция и железа, а также свободный кислород. Арсенолит при температуре более 200 °С переходит в газовую фазу в виде димерной молекулы As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. При взаимодействии последней с углеродом и водородом реакционной среды термодинамически возможно образование элементарного мышьяка по схеме



Образующийся элементарный мышьяк, являясь сильным восстановителем, будет активно реагировать с окислами железа и вновь переходить в форму As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, наиболее термодинамически вероятной формой нахождения мышьяка в продуктах восстановительного обжига окисленных шламов будет димерная молекула As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, практически полностью выделяющаяся в газовую фазу.

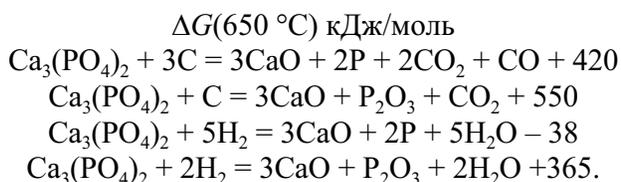
Образование арсина (AsH<sub>3</sub>) в условиях восстановительного обжига маловероятно из-за его термодинамически предпочтительной диссоциации при повышенных температурах (более 300 °С):



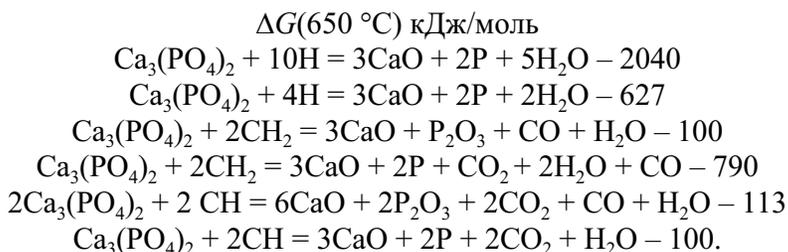
После восстановительного магнетизирующего обжига As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вместе с газовой фазой будет выходить из обжиговой камеры реактора в систему мокрых аб-

сорберов с гидроксидными кальция и железа. В результате взаимодействия оксида мышьяка с последними будут вновь образовываться арсенаты кальция и железа. Реакции выделения арсенатов кальция и железа характеризуются полнотой реакции при 10—15% избытке гидроокисей и кислорода и необратимы вследствие весьма низкой растворимости в воде образующихся арсенатов (произведение растворимости их равны соответственно  $6,8 \cdot 10^{-19}$  и  $5,8 \cdot 10^{-21}$ ), что позволяет считать эти соединения с экологической точки зрения мало опасными для окружающей среды и человека со складированием на отдельном полигоне в обычном порядке.

Фосфор присутствует в агломерационных шлаках в виде смеси сложных фосфатов кальция и железа (витлокита  $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$  и гетерозита (Fe, Mn)  $[\text{PO}_4]$ ), которые в условиях проводимого здесь обжига достаточно термоустойчивы и лишь теряют гидроксильную группу из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , приближаясь к классической апатитовой молекуле  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$  или витлокита  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . В таком виде фосфат термодинамически не способен напрямую взаимодействовать с углеродом и молекулярным водородом:



В условиях же проводимого обжига в присутствии атомарного водорода или неполных углеводородных радикалов в момент их образования при термической деструкции углеводородов органических отходов фосфаты способны восстанавливаться до элементарного фосфора и его легко летучей окисленной формы ( $\text{P}_2\text{O}_3$ ) по следующим возможным вариантам:



При этом с точки зрения термодинамики предпочтительно образование элементарного фосфора, который, как и мышьяк, обладает сильными восстановительными свойствами и, в свою очередь, способен восстанавливать окислы железа:



В условиях восстановительного обжига оксиды фосфора находятся в газовой фазе и выходят из обжиговой камеры в систему мокрых абсорберов.

В принципе элементарный фосфор может реагировать и с атомарным водородом в момент его выделения с образованием летучего фосфина ( $\text{PH}_3$ ):



Но последний, также являясь сильным восстановителем, будет реагировать с окислами железа. К тому же он при температурах проводимого обжига неустойчив и диссоциирует на фосфор и водород. С молекулярным же водородом элементарный фосфор при температурах обжига повторно уже практически не взаимодействует:



Наиболее вероятным процессом в условиях восстановительного обжига оксидов железа для фосфатов будет сохранение их в остаточной инертной силикатной массе в виде практически нерастворимой апатитовой или витлокитовой молекулы. Незначительная доля фосфата, успевшая среагировать с водородом с образованием затем летучей  $P_2O_3$  или  $P_2O_5$ , аналогично мышьяку как в основном технологическом переделе, так и на стадии его осаждения в мокрых абсорберах, будет взаимодействовать с гидроксидами кальция или железа, превращаясь вновь в фосфаты кальция и железа. Аналогично арсенатам фосфаты кальция и железа весьма слабо растворимы в воде (произведение растворимости  $FePO_4$  соответствует  $1,3 \cdot 10^{-2}$ , а  $Ca_3(PO_4)_2 - 2 \cdot 10^{-29}$ ).

Образующаяся при восстановительном обжиге оксидов железа газовая фаза состоит преимущественно из  $CO_2$ , паров воды, остаточных углеводородов и балластного азота (в случае использования воздуха). Благодаря конструктивным особенностям автоклавно-термохимического реактора отходящая газовая фаза практически лишена пылевого материала и достаточно легко утилизируется известными методами через систему мокрых абсорберов (на основе активированного угля и известкового молока) или очищается и фракционируется в аппаратах-конденсаторах. Твердые продукты восстановительного обжига после первой технологической стадии (магнетизирующего обжига), представляющие собой тонкозернистую смесь магнетита и остаточной силикатной составляющей исходных шламов, разделяются мокрой магнитной сепарацией на магнетитовый концентрат и отвальную силикатную массу, которая может быть использована как наполнитель при производстве строительных материалов.

Очищенный магнетитовый концентрат направляется на вторую технологическую стадию восстановительного обжига для получения целевого продукта — металлического железного порошка.

Таким образом, предлагаемая технология дает возможность получить целевые товарные продукты из изначально экологически вредных материалов практически без отходов и тем самым решить с высоким экономическим эффектом острейшую экологическую проблему утилизации огромных объемов органических и техногенных отходов.

Как следует из изложенного, основой предлагаемой инновационной технологии является хорошо изученный экспериментально и широко освоенный в промышленных масштабах способ восстановительного обжига с помощью кокса или углеводородов (природный газ, мазут и т.п.). При этом технологически наиболее эффективным по своим физико-химическим параметрам и удельной производительности является восстановительный обжиг в вихревом режиме.

Кардинальное изменение конструкции основного технологического обжигового аппарата с его размещением не на поверхности земли, а в виде вертикальной

подземной выработки (шахты или шурфа) и перенаправлением потока реакционной пыле-паро-газовой смеси по принципу «сверху вниз» через систему последовательно расположенных функциональных технологических камер (автоклавно-термохимический реактор SATP-R) дает возможность:

— создать технологический аппарат с высокой степенью герметичности и конструкционной прочности за счет боковых горных пород без использования металлического кожуха и соответствующих металлических конструкций обрамления обжиговой печи. К тому же горные породы обладают низкой теплопроводностью, что существенно снижает теплотери через стенки реактора;

— осуществлять технологический процесс в значительно более широком диапазоне температур и рабочих давлений, что существенно увеличивает скорость процесса и удельную объемную производительность реактора;

— существенно снизить капитальные затраты на производственные здания, сооружения, фундаменты и внутрицеховые коммуникации, значительно сократить объемы и продолжительность проектных и строительно-монтажных работ;

— практически полностью исключить пыление и вредные выбросы в окружающую среду, упростить систему утилизации отходящих газов и связанного с ними тепла, повысить уровень безопасности труда и улучшить промсанитарию производственного процесса, существенно сократить эксплуатационные расходы на производственный процесс и, соответственно, снизить себестоимость целевой товарной продукции.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Евлевич А.З., Евлевич М.А.* Утилизация осадков сточных вод // Стройиздат. — Ленинградское отделение, 1988. — С. 248.
- [2] *Коломиец А.Ф.* Полихлорполициклические ксенобиотики // Успехи химии. Серия химия и экология. Т. 60, вып. 2. — 1991. — С. 536—544.
- [3] *Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П.* Проблемы развития безотходных производств. — М.: Стройиздат, 1981.
- [4] *Сметанюк Е.К., Лопухина О.А., Шаповров В.П.* Исследование процесса высокотемпературного пиролиза отходов, содержащих органику // Вестник НТУ «ХПИ». — 2006. — № 27. — С. 138—150.
- [5] *Подзноев Г.П., Белотелов А.В., Подзноев И.Г.* Патент Украины № 62465 А от 15.12.2003. Бюл. № 12.
- [6] *Зубков А.А., Шуленина З.М., Подзноев Г.П.* Перспектива переработки бедных медно-никелевых руд Карелии. Рациональное природопользование: ресурсо- и энергосберегающие технологии и их метрологическое обеспечение. Материалы международной научно-практической конференции. — М., 2004. — С. 175—179.
- [7] *Зубков А.А., Шуленина З.М.* Переработка пиритных огарков. 4-й Конгресс обогатителей стран СНГ. 19—21 марта 2003 г. Материалы конгресса. Том 1. — М., 2003. — С. 95—97.
- [8] *Мелентьев Г.Б., Шуленина З.М., Делицын Л.М.* и др. Промышленные и бытовые отходы: инновационная политика и научно-производственное предпринимательство как средства решения проблемы // Экология промышленного производства. — ФГУП «ВИМИ». — 2003. — № 4. — С. 45—54.
- [9] *Мелентьев Г.Б., Шуленина З.М., Делицын Л.М.* и др. Промышленные и бытовые отходы: инновационная политика и научно-производственное предпринимательство как средства решения проблемы (окончание) // Экология промышленного производства. — ФГУП «ВИМИ». — 2004. — № 1. — С. 40—52.

## TECHNICAL EFFICIENCY JOINT INTEGRATED AUTOCLAVE THERMO CHEMICAL RECYCLING TECHNOGENIC AND BIOGENIC WASTE

**G.P. Podznoev**

Ltd. Meteko  
*Almasareckaya str., #48/36, citi Cimpheropol,  
Cremea, Ukraine, 95010*

**A.A. Zubkov, Z.M. Shulenina**

*B. Yakimanka str., #35/1, Moscow, Russia, 119049*

First developed technique and technical realization joint utilization of biogenic and industrial wastes. Installed high efficiency recycling of technodogenic wastes together with biogenic wastes, pesticides with a marketable product — metals and environmentally friendly materials for the production of building materials. Technology allows expand the raw materials base receipt for metals and reduce the environmental hard.

**Key words:** wastes industrial, destruction, pesticides, pirolysis, termochemical, arsenic, phosphorus.

**Подзноев Геннадий Петрович**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, директор научно-технического центра ООО «МетЭко», специалист в области экологии, геотехнологии, автор 15 публикаций, в том числе одного патента



**Зубков Анатолий Александрович**, кандидат технических наук, доцент, главный технолог ООО «Экомет Плюс», специалист в области переработки минерального сырья и охраны окружающей среды, автор 25 научно-технических отчетов и 110 публикаций, в том числе одной монографии, 16 авторских свидетельств на изобретения, двух патентов.  
e-mail: trbusiness7@mail.ru

**Шуленина Зинаида Макаровна**, кандидат экономических наук, генеральный директор ООО «Экомет Плюс», специалист в области геологии, геотехнологии, экономики минерального сырья и охраны окружающей среды, автор 134 научных статей и отчетов, в том числе одной монографии, четырех патентов

