

## ПРОЦЕСС «ПЛАЗЕР» ПЛАЗМЕННО-ПАРОВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ

Разработанный процесс и установка предназначены для переработки с использованием паровой плазмы медицинских отходов следующего ориентировочного усредненного состава:

Полимерные материалы (полиэтилен, полипропилен, полихлорвинил в равных долях) - 18-25% и выше; перевязочные материалы, бумага, картон (целлюлоза, хлопок) - 15-20% и выше; резиновые и латексные изделия - 4-5% и выше; стекло не более - 4-5%; металл (латунь, нержавеющая сталь и т.п.) не более - 4-5%; биологические отходы - 5-10%; некондиционные сухие лекарственные препараты - 5-10%; влага - до 20%. Возможна переработка отдельно полимерных и перевязочных материалов или их смеси в концентрации до 100%.

Для проведения расчетов по термодинамическому равновесию в процессе термического разложения исходных материалов под действием высокотемпературной паро-воздушной плазменной струи, необходимо интерпретировать реальный состав обрабатываемых материалов в виде типичных их представителей в соответствии с принятыми понятиями химии. Учитывая многообразие материалов, относящихся к одной и той же группе отходов, для каждой из них был выбран типичный представитель, структура которого отображена в виде брутто-формулы.

1) Полимерные материалы. Для полиэтилена и полипропилена, содержащих только атомы углерода (С) и водорода (Н) в расчетах использовалась одна и та же брутто формула –  $C_5H_{10}$ . Для полихлорвинила, в состав которого входит атом хлора (Cl), была использована формула  $C_2H_3Cl$ .

2) Перевязочные материалы, бумага, картон (целлюлоза, хлопок). Все указанные материалы в дальнейшем рассматривались как условная целлюлоза с брутто-формулой  $C_6H_{10}O_5$ .

3) Резиновые и латексные изделия. Выбрана брутто-формула  $C_{50}H_{80}S$ .

4) Биологические отходы. Была принята брутто-формула  $Ca_{10}P_6O_{26}H_2$  и  $CH_{1.58}O_{0.32}N_{2.67}S_{0.007}$ .

Авторами использованы термодинамические методы моделирования. Правомерность использования термодинамически равновесного приближения оправдывается высоким уровнем концентрации энергии в рассматриваемых объемах и, следовательно, высокими скоростями протекания процессов превращения, мгновенно приводящими среду в состояние локального равновесия. Использовались три группы методов: 1) методы, основанные на законе действующих масс (уравнениях констант равновесия), 2) методы минимизации термодинамических потенциалов - свойство минимума энергии Гиббса или энергии Гельмгольца в условиях равновесия; 3) методы, использующие понятие химического сродства и степени завершенности химических реакций - использование экстремального принципа термодинамики, записываемого в виде максимума некомпенсированной теплоты химических реакций.

Кроме определения параметров равновесного состава выполнены расчеты удельных энергетических затрат на высокотемпературную переработку медицинских отходов. К сожалению, для многих компонентов отсутствуют данные стандартной энтальпии образования исходных материалов. Поэтому для ряда веществ, состоящих преимущественно из углеводородов, в качестве косвенного метода определения стандартной энтальпии образования был выбран подход, основанный на использовании формулы Д.И.Менделеева для расчета теплоты сгорания веществ.

Одним из базовых требований к процессу переработки медицинских отходов является обеспечение надежного обеззараживания отходов, являющимися потенциальными носителями опасных для человека и окружающей среды биологических агентов. К последним можно отнести различных представителей бактериальной природы (эвкариоты – плазмодии, спирохеты, лямблии и пр., прокариоты – бациллы, бактерии), представителей царства грибов (палочка Коха и пр.), вирусы, прионы и т.п. Каждый из перечисленных опасных для здоровья человека представителей обладает различной резистентностью по отношению к воздействию высоких температур. Однако, поскольку необходимо обеспечить гарантированное обеззараживание медицинских отходов, степень и характер инфицирования которых может варьироваться в широких пределах и практически носит случайный характер, то при выборе режима их термической обработки необходимо ориентироваться на наиболее неблагоприятную ситуацию. Считается, что при выдержке медицинских отходов в течение 2 сек при температуре 1100 °С гарантируется необходимая степень обеззараживания, независимо от природы инфицирующего агента.

Разрабатываемая технология предполагает проведение процесса обработки медицинских отходов в диапазоне 1000 – 1600 °С. Поэтому при выборе геометрических размеров рабочей камеры установки необходимо обеспечить выполнение условия, состоящего в том, что время пребывания продуктов переработки в зоне высоких температур должно быть не меньше времени, достаточного для полного обеззараживания инфекционных агентов, содержащихся в исходных

продуктах. Для разработки математической модели, отражающей зависимость необходимого времени выдержки инфицированных материалов от температуры процесса переработки, было принято, что при температуре 100 °С и выдержки в течение 2 сек доля сохранивших жизнедеятельность вирулентных агентов равняется 0.99999, а при 1100 °С и той же выдержкой –  $10^{-5}$ , что практически совпадает с условием полного обеззараживания. Зависимость необходимого времени пребывания инфицированных медицинских отходов в реакционном объеме в зависимости от температуры процесса обезвреживания приведена в Табл.1.

| t, °С | T, °K | τ, сек   |
|-------|-------|----------|
| 1000  | 1273  | 3,010426 |
| 1100  | 1373  | 2        |
| 1200  | 1473  | 1,404578 |
| 1300  | 1573  | 1,031755 |
| 1400  | 1673  | 0,786362 |
| 1500  | 1773  | 0,61798  |
| 1600  | 1873  | 0,498311 |

Термодинамический расчет процесса переработки медицинских отходов различного состава с использованием в качестве внешнего источника тепла и реакционных компонентов низкотемпературной плазменной струи требует знания ее основных количественных показателей. Плазменная струя, в рассматриваемом случае, может быть образована как за счет использования только водяного пара (насыщенного или перегретого), так и с использованием в определенной пропорции водяного пара и воздуха. Причем в последнем варианте может быть использован не только атмосферный воздух, но и воздух, обогащенный кислородом, вплоть до использования технического кислорода. Варьирование состава плазменной струи дает возможность наиболее рационально и экономически выгодно организовать переработку медицинских отходов с учетом их конкретного состава, а также с учетом ряда дополнительных требований к составу получаемых продуктов переработки. Выполнены расчеты, позволяющие для плазменной струи заданной тепловой мощности определить ее общий и покомпонентный расход в зависимости от ее температуры и соотношения компонентов, используемых для ее создания. В основе расчета лежит метод энергетических балансов с использованием полной энтальпии исходных компонентов и образовавшейся плазменной струи заданной температуры. Расчет энтальпий производился с помощью автоматизированной системы термодинамических расчетов "ТЕРРА". При этом исходная энтальпия паров воды соответствовала полной энтальпии насыщенных водяных паров при температуре 100 °С, а энтальпия воздуха – полной энтальпии при 20 °С.

При обработке определенных групп медицинских отходов возникает необходимость подачи в качестве реагента дополнительного количества воды в виде водяного пара, перегретого до определенной температуры. В первую очередь, это связано со стремлением подавить процесс сажеобразования, нежелательного по многим причинам.

Максимальное количество водяного пара, которое может быть подано непосредственно с плазменной струей, ограничено мощностью плазмотрона и уменьшается при повышении температуры плазменной струи. Этого количества может оказаться недостаточно для того, чтобы сместить процесс конверсии в необходимую сторону. При непосредственном использовании программы "ТЕРРА" нет возможности разделить указанные потоки водяного пара, имеющие различные значения энтальпии. Поэтому при задании исходных данных для термодинамического расчета с помощью программы "ТЕРРА" указанные потоки водяного пара рассматривались как единый поток. Однако к тому количеству энергии, которое вносится в реакционный объем плазменной струей в соответствии с тепловой мощностью плазмотрона, добавлялось количество энергии, которое было затрачено при нагреве (перегреве) водяного пара от 100 °С до той, при которой он подается в реакционный объем. Так, если дополнительный расход водяного пара, нагретого до температуры  $t_{\text{доп}}(^{\circ}\text{C})$ , равняется  $G_{\text{H}_2\text{Oдоп}}$  [кг/сек], то это означает, что в реакционный объем дополнительно подается поток энергии мощностью

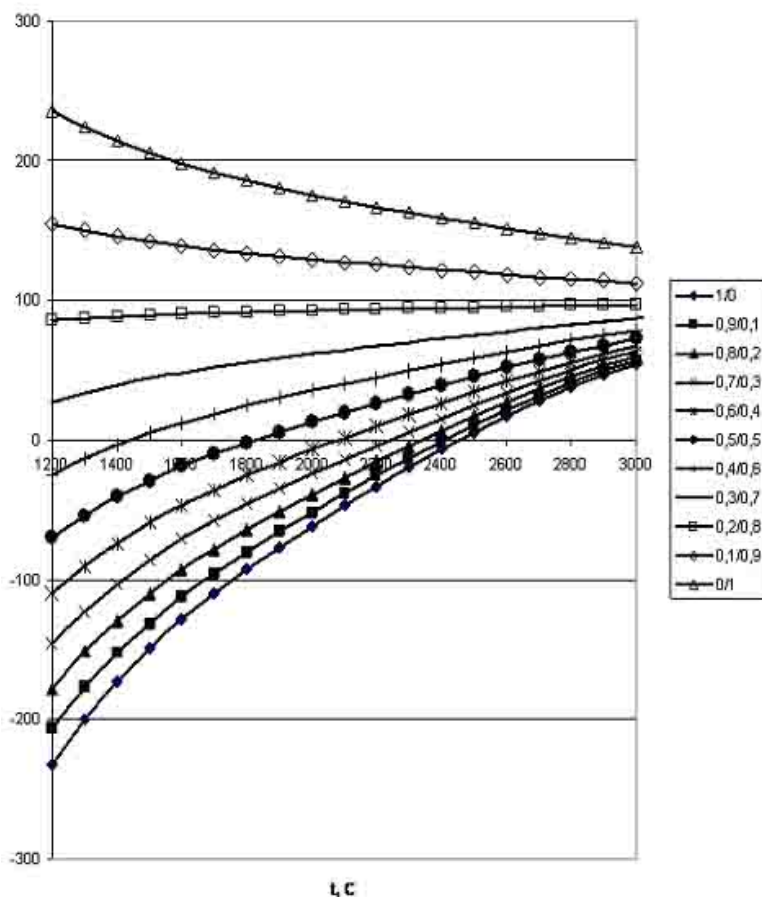
$$\Delta_{\text{доп}} = G_{\text{H}_2\text{Oдоп}} \cdot (I(t) - I(100)), \text{ кВт},$$

где  $I(t)$ ,  $I(100)$  - соответственно энтальпии водяного пара при температурах  $t_{\text{доп}}$ , и 100 °С. Значения этих величин определялось с помощью программы "ТЕРРА".

Кроме воды, поступающей в виде водяного пара с плазменной струей и дополнительного водяного пара, поступающего непосредственно в реакционный объем, часть воды в сконденсированном состоянии поступает в реакционный объем непосредственно с перерабатываемым материалом при температуре последнего. В этом случае можно считать, что

часть подводимой в реакционный объем энергии тратится на подогрев указанного количества воды до температуры 100 °С и последующего испарения.

Рис. 1. Энергетический баланс процесса окисления углерода паро-воздушной плазменной струей при различном соотношении водяной пар/воздух.



Одним из наиболее термодинамически стабильным продуктом высокотемпературной плазменной обработки медицинских отходов является монооксид углерода CO. Его образование может происходить за счет окисления свободного углерода кислородом, содержащимся в плазменной струе, а также за счет кислорода, который высвобождается. Используя результаты расчета параметров плазменной струи для определенных температур и при различном соотношении вода/воздух, можно построить графики, зависимость энергии, которая будет выделена в реакционном объеме при осуществлении совместной реакции конверсии и окисления углерода (Рис.1)

Термодинамический анализ систем, содержащих химические элементы способные образовать нежелательные соединения в газовой фазе, показал, что при окислении соединений содержащих серу, хлор и фосфор могут образовываться при недостатке окислителя HCl, H<sub>2</sub>S и

РН<sub>3</sub>(фосфин) и Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и окислы фосфора различной степени окисленности при избытке окислителя.

При наличии в отходах тяжёлых металлов желательно при окислении их перевести в конденсированную фазу при температурном режиме, не допускающем их возгонки и перехода в газовую фазу.

Выбор окисляющего агента (водяной пар) обусловлен тем, что наличие водорода в системе тормозит реакции образования газообразных оксидов серы и фосфора и свободного хлора, т.е. таких газов, которые трудно удаляются в газоочистном узле.

При недостатке окислителя и при наличии таких металлов как Ca, Mg, Na можно добиться связывания серы и фосфора в достаточно тугоплавкие соединения и перевести их в конденсированную фазу, а хлор связать в HCl и удалить из газовой фазы в системе газоочистки. Количество окислителя должно быть таким, чтобы исключить образование свободного углерода в конденсированном состоянии, иначе это осложнит систему газоочистки (образуются сажевые частицы) и затруднит возможное полезное использование твёрдого остатка после реактора переработки отходов.

Процедура расчета процесса переработки отходов при заданной мощности и температуре плазменной струи, а также составе ее образующих:

1. По заданному набору плазмообразующих веществ, тепловой мощности плазмотрона и температуре плазменной струи рассчитываем состав, общий и покомпонентный расход плазменной струи.
2. Расчет значений энтальпий образования перерабатываемых веществ.
3. По заданному составу перерабатываемых веществ и энтальпиях их образования (п.2), составу плазменной струи при заданной ее температуре (п.1) рассчитываем параметры продуктов реакции для различных значений температуры в реакционном объеме.
4. Из условия энергетического баланса определяем истинную температуру в реакционном объеме, соответствующей тепловой мощности плазменной струи.

5. Для найденной фактической температуре реакционного объема уточняем состав продуктов реакции.

Расчет максимальной производительности установки.

Общим ограничением для всех режимов работы установки являются:

- а) нижняя температура реакционного объема, ниже которой реакции конверсии происходят с низкой скоростью, и ниже которой не гарантируется обезвреживание отходов от вирусов;
- б) верхняя температура реакционного объема ограничивается, главным образом, термостойкостью материалов и, в некоторых случаях, образованием нежелательных веществ.

Дополнительные ограничения могут быть в случае наложения условия отсутствия образования тех или иных веществ. Например, наличие или отсутствие углерода в конденсированной форме (сажи).

Алгоритм определения максимальной производительности при условии отсутствия сажеобразования:

1. Для последовательности температур плазменной струи (в диапазоне 2000 – 3000 °С) и при различных соотношениях вода/воздух (обогащенный воздух) производится подбор максимального (для данных параметров плазменной струи) количества перерабатываемых веществ, при котором не происходит сажеобразования.

2. По результатам, полученным в п.1. строится график зависимости максимальной производительности установки от температуры плазменной струи. Одновременно строится график зависимости температур в реакционном объеме, соответствующих максимальной производительности, как функции температуры плазменной струи.

3. Исходя из ограничений на допустимый диапазон изменения температуры в реакционном объеме, определялся допустимый диапазон температуры плазменной струи, в границах которого следует определять максимально возможную производительность.

4. Одновременно с графиками п.2. строятся зависимости изменения доли компонентов в общем потоке продуктов реакции (представляющие интерес для исследователя) от температуры плазменной струи. Наличие таких графиков позволяет ввести дополнительные ограничения на допустимый диапазон изменения плазменной струи, определенный в п.3., в случае, когда концентрация некоторых компонентов выходит за допустимые пределы.

В настоящее время в доступной для анализа литературе отсутствуют надежные данные, которые позволили бы с достаточной степенью точности моделировать процессы образования диоксинов и фуранов при различных условиях, определяемых температурой давлением, исходным составом смеси. Имеющиеся данные носят в основном описательный характер, однако, вполне достаточный для принятия решений в ряде практических случаев.

Плазменный реактор и технологическая схема установки «ПЛАЗЕР» по переработке опасных отходов приведены на рис.2.

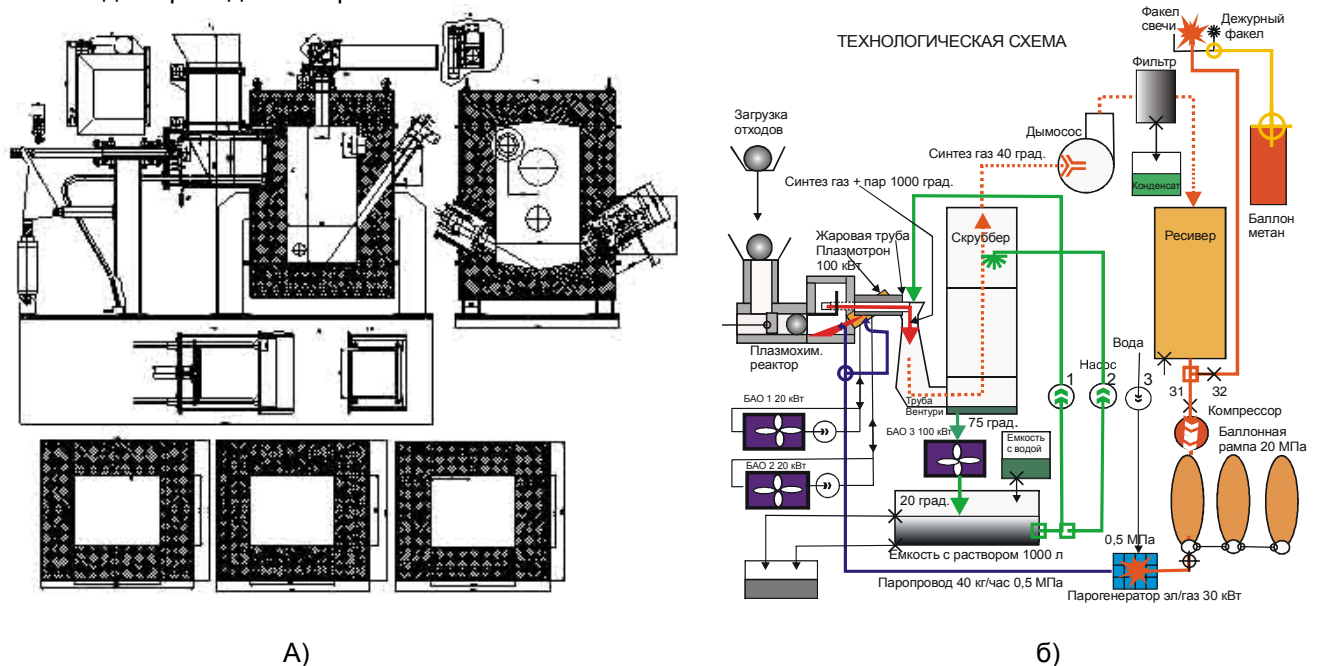


Рис.2. Плазменный реактор (а) и технологическая схема установки (б) по переработке опасных отходов