

УДК 66.096.5:628.336.71

Каталитическое сжигание осадков сточных вод коммунального хозяйства

А. Д. СИМОНОВ, О. В. ЧУБ, Н. А. ЯЗЫКОВ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: simonov@catalysis.ru*

(Поступила 25.12.09; после доработки 01.02.10)

Аннотация

Исследован процесс сжигания в псевдооживленном слое катализатора осадков коммунальных сточных вод с иловых полей предприятия “Горводоканал” (Новосибирск). Установлено, что при температуре процесса 700 °С степень выгорания осадка достигает 98 %. При этом содержание токсичных веществ (Hg, HCl, SO₃, P₂O₅, CO, NO_x) соответствует санитарным нормам. Показано, что сжигание осадков возможно при его предварительной подсушке до влажности 54 %.

Ключевые слова: каталитическое сжигание, псевдооживленный слой катализатора, осадки сточных вод коммунального хозяйства

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно на очистных сооружениях коммунального хозяйства в России образуется более 2.5 млн т осадков (в расчете на сухое вещество) [1]. Осадки сточных вод (ОСВ) образуются после первичной физико-химической очистки и вторичного отстаивания после биологической очистки (активный ил) и представляют собой пастообразную органоминеральную массу с содержанием влаги 98–99 %. Сухое вещество на 40 % состоит из минеральных соединений и на 60 % – из органических веществ, представленных углеводами, белками, жирами, лигнином, дубильными веществами и другими соединениями. Несмотря на то, что основная масса осадка имеет природный характер, в его составе присутствуют минеральные и органические соединения антропогенного происхождения. Это объясняется спецификой городских канализационных систем, в которых происходит смешение городских и промышленных сточных вод. Это соединения тяжелых металлов, органические соединения типа бензпирена, пестициды, полихлорированные бифенилы,

фенолы и т. д. Многие соединения обладают мутагенной активностью. Кроме того, осадок, включая активный ил, – это живой субстрат, представляющий собой скопление различных микроорганизмов и простейших, что создает угрозу паразитарного заражения организма человека [2]. В связи с этим использование таких осадков в сельском хозяйстве весьма проблематично [3].

Основным методом обезвреживания осадков, как в России, так и за рубежом, является их складирование и последующее захоронение. Однако из-за высокой влажности осадков их хранилища занимают огромные территории. Действующие в настоящее время полигоны для захоронения осадков, например в Новосибирске, выработали свой ресурс, а иловые площадки работают в перегруженном режиме. В результате использования полигона токсичные соединения и тяжелые металлы аккумулируются в грунте, подвижные формы тяжелых металлов вымываются в подземные грунтовые воды. Не исключено попадание токсичных веществ в атмосферный воздух с пылью.

Более надежный способ обезвреживания осадков – их высокотемпературное сжигание, например, в слоевых топках, факельных пе-

чах, печах с псевдоожиженным слоем инертных материалов типа песка [4]. Однако эти процессы сопровождаются вторичным загрязнением окружающей среды токсичными продуктами высокотемпературного сгорания (CO , NO_x , SO_x , бензпирены и др.).

В Институте катализа СО РАН разработан новый низкотемпературный метод сжигания различных топлив и отходов в псевдоожиженном слое катализатора [5], который позволяет исключить большинство недостатков высокотемпературного сжигания. В том числе, при влажности осадков менее 75 % процесс можно проводить в автотермическом режиме, т. е. без затрат дополнительного топлива; снизить габариты и металлоемкость аппаратов более чем в 15 раз; ликвидировать или резко уменьшить образование газовых выбросов, загрязненных токсичными органическими веществами, оксидами углерода, азота и серы [6].

В данной работе представлены результаты исследования каталитического сжигания осадков сточных вод с иловых полей предприятия «Горводоканал» (Новосибирск).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали предварительно высушенный при 120 °С в течение 4 ч осадок сточных вод с иловых площадок предприятия «Горводоканал» Новосибирска. Исходная влажность осадка составляла 52 мас. %. Для исследования процесса каталитического сжигания использовали сухой осадок с размером частиц менее 1 мм для обеспечения стабильной подачи осадка через эжектор в реактор.

Сжигание осадка проводили на стендовой установке (рис. 1). В реактор 1, снабженный организующей насадкой, загружали катализатор ИК-12-73 ($\text{CuMgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с размером сферических частиц 1.5–2.0 мм в количестве 400 см³. Диаметр реактора 40 мм, высота 1000 мм. С помощью внешнего электронагревателя 3 слой катализатора в реакторе разогревали до необходимой рабочей температуры 500–700 °С. Затем через ротаметры 4 подавали воздух под газораспределительную решетку для псевдоожижения слоя катализатора и на эжектор 7. Общий расход возду-

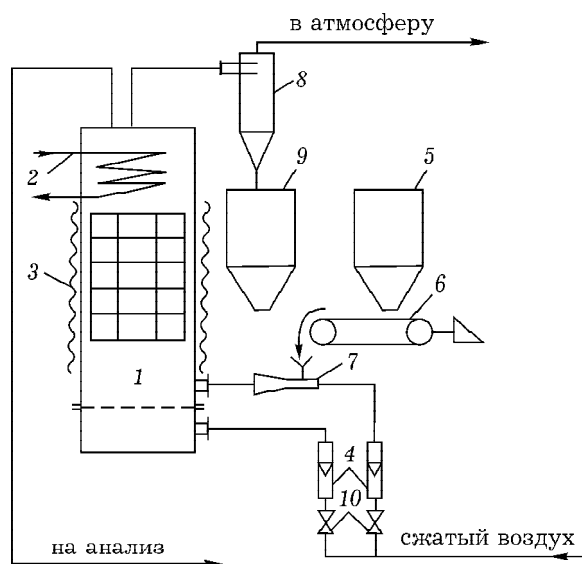


Рис. 1. Схема стендовой установки по каталитическому сжиганию твердых отходов: 1 – реактор, 2 – теплообменник, 3 – внешний электронагреватель, 4 – ротаметры, 5 – бункер для твердого топлива или отходов, 6 – транспортер, 7 – эжектор, 8 – циклон, 9 – емкость для сбора зольных остатков, 10 – регулировочные вентили.

ха составлял 3 м³/ч. Твердые отходы в количестве 360 г/ч из бункера 5 подавали по транспортеру 6 в эжектор 7, далее с воздухом отходы поступали в нижнюю часть псевдоожиженного слоя катализатора. Избыточную теплоту, выделившуюся при сгорании твердых отходов, отводили с помощью водоохлаждаемого теплообменника 2. Твердые продукты сгорания отходов отделяли от дымовых газов в циклоне 8 и собирали в емкости 9.

Состав газообразных продуктов определяли хроматографическим методом на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. Газ-носитель – гелий. Разделение CO , CH_4 , H_2 , O_2 , N_2 осуществляли на колонке с NaX. На колонке с парапаком Q разделяли CO_2 , SO_2 и $\text{O}_2 + \text{N}_2$. Содержание в дымовых газах оксидов азота определяли фотокolorиметрическим методом с использованием реактива Грисса–Илосвая по стандартной методике, описанной в работе [7].

Содержание влаги, летучих веществ и золы в исходном осадке и твердых продуктах сгорания определяли техническим анализом по ГОСТ 11014–2001, ГОСТ 6382–2001, ГОСТ 11022–95 соответственно.

Элементный состав органической части осадков определяли по стандартным методикам, описанным в работе [7].

Полуколичественный анализ минеральной составляющей осадка проводился рентгено-спектральным методом на приборе VRA-20 с флуоресцентным анализатором. Содержание ртути определялось с использованием данных рентгеноспектрального флуоресцентного анализа методом многократного умножения.

Изотермы адсорбции и десорбции N_2 образцов снимались на приборе ASAP 2400 Micromeritics.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На предприятии «Торводоканал» Новосибирска ОСВ после первичных и вторичных отстаивающих обезвоживаются до влажности 70–80 мас. % центрифугированием и перед захоронением длительное время выдерживаются на иловых полях. По данным технического анализа, сухой осадок с иловых полей содержит 62.5 % минеральных веществ. В минеральной части осадка обнаружено более 20 различных элементов (табл. 1). Основные элементы представлены Fe, Si, Zn. В значительных количествах (в пределах нескольких процентов) присутствуют Al, Ca, K. Содержание других элементов, включая широкий набор тяжелых металлов, а также серы, фосфора и хлора, находится в пределах десятых и сотых долей процента. Органическая часть осадка, включая серу, хлор и фосфор, составляет 37.5 % (табл. 2).

По сравнению с осадком, полученным непосредственно после обработки в центрифугах, в осадке с иловых полей органическая составляющая уменьшается с 60.1 до 37.5 %

ТАБЛИЦА 1

Состав минеральной части осадков сточных вод (по данным рентгеноспектрального флуоресцентного метода анализа)

Массовая доля, %	Элементы
10–50	Fe, Si, Zn
1.0–10	Al, Ca, K
0.1–1.0	Zr, Y, Sr, Rb, Cu, Ni, Cr, Mn, Ti, S
<<0.1	Pb, Hg, Cl, P

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав органической части осадков сточных вод

Номер образца	Массовая доля, %							
	C	H	N	P	Cl	S	O	Σ
1	18.2	2.5	1.9	0.4	0.2	0.8	13.5	37.5
2	36.0	4.8	2.3	–	–	0.6	16.4	60.1

Примечание. Образец № 1 – осадок с иловых полей, № 2 – осадок после центрифугирования.

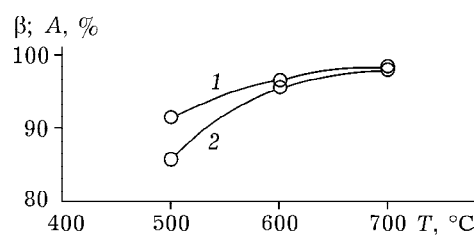


Рис. 2. Изменение степени выгорания осадка β (1) и его зольности A (2) в зависимости от температуры процесса.

(см. табл. 2). Содержание углерода и водорода уменьшается в два раза, а количество кислорода и азота – в 1.2 раза. По-видимому, при хранении осадка на иловых полях происходит его частичное разложение, окисление кислородом воздуха с удалением углеродородной составляющей в атмосферу или грунтовые воды.

На рис. 2 показано изменение степени выгорания ОСВ с иловых полей в зависимости от температуры в псевдооживленном слое катализатора. Видно, что уже при 500 °C степень выгорания осадка составляет 94 %. При повышении температуры до 700 °C степень его выгорания возрастает до 98.2 %. С ростом температуры также возрастает зольность твердых продуктов сгорания (см. рис. 2).

Данные порометрического анализа исходного осадка и твердых продуктов сгорания ОСВ приведены в табл. 3. Удельная поверхность исходного образца составляет $2 \text{ м}^2/\text{г}$. При температуре сжигания 500 °C поверхность зольных остатков возрастает до $14 \text{ м}^2/\text{г}$. С ростом температуры сжигания средний радиус пор увеличивается, а поверхность образцов золы уменьшается.

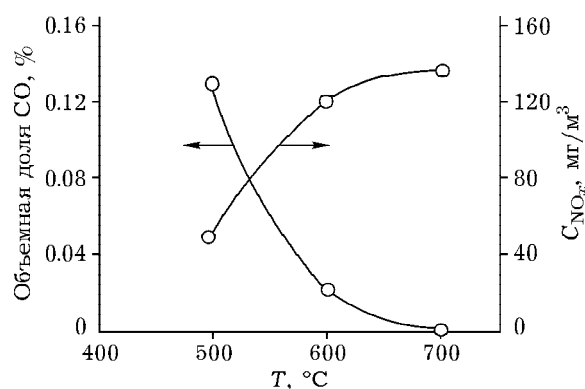
При температуре процесса 700 °C хроматографический анализ отходящих газов показал отсутствие продуктов неполного горения (CO , CH_4). По мере снижения температуры

ТАБЛИЦА 3

Характеристика пористой структуры исходного осадка и твердых продуктов его каталитического сгорания

Температура, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å
120*	2	–	–
500	14	0.032	88
600	11	0.026	99
700	7	0.025	140

* Исходный высушенный осадок.

Рис. 3. Изменение концентраций CO и NO_x в отходящих газах при различных температурах.

процесса сжигания концентрация CO в дымовых газах возрастает и при 500 °C достигает 0.22 об. % (рис. 3). При этом концентрация NO_x в отходящих газах снижается с 131 до 42 мг/м³.

В составе органической части осадка присутствуют сера, фосфор, хлор. При горении осадка часть этих элементов связывается с минеральной составляющей осадка, остальное количество в виде HCl, SO_x, P₂O₅ выделяется в газовую фазу. Для определения концентраций HCl, SO_x, P₂O₅ отходящие из реакто-

ра дымовые газы (после отделения золы в циклоне и на пористом стеклянном фильтре) пропускали через дистиллированную воду. На основании данных анализа полученного раствора рассчитывали концентрацию вредных веществ в отходящих газах. При температурах процесса 700 °C на выходе из реактора в газах концентрация HCl составила 50 мг/м³, SO₃ – 130.9 мг/м³, P₂O₅ – 0.22 мг/м³. С учетом данных табл. 2 и содержания Cl, P и S в отходящих из реактора дымовых газах следует, что наиболее полно связывается с минеральной частью P₂O₅ (табл. 4) – степень связывания для него достигает 99.98 %. Степень связывания с минеральной частью для HCl составляет 77.2 %, для SO₃ – 93.3 %.

Большую опасность представляет ртуть и ее соединения, так как уже при температурах 400 °C соединения ртути (сульфаты, хлориды, оксиды) разлагаются с образованием атомарной ртути. Содержание ртути в исходном сухом осадке составляло 7 мг/кг, в зольном остатке после каталитического сжигания осадка при 700 °C – 5 мг/кг. Таким образом, с минеральной частью связано только 45 % ртути. Соответственно, концентрация ртути в отходящих газах составляет 0.45 мг/м³.

ТАБЛИЦА 4

Предельно допустимые выбросы и концентрации веществ, выделяющихся в газовую фазу при температуре сжигания осадка 700 °C

Параметр	Hg	HCl	SO ₃	P ₂ O ₅	CO	NO _x
ПДВ, г/с	2.33 · 10 ⁻³	1.49	7.46	0.37	7.46	0.63
РВ, г/с	1.08 · 10 ⁻³	0.14	0.36	0.5 · 10 ⁻³	–	0.30
C _{д/г} , мг/м ³	0.46	59	154	0.22	–	131
α _{св} , %	44.6	77.2	93.3	99.98	–	–

Примечания. 1. ПДВ – предельно допустимый выброс при высоте выброса 15 м и температуре газов 120 °C для установки производительностью 1 т/ч по сухому осадку. 2. РВ – реальный выброс, рассчитанный для установки производительностью 1 т/ч по сухому осадку на основе экспериментальных данных. 3. C_{д/г} – концентрации вредных веществ в дымовых газах, полученных при сжигании осадков сточных вод на лабораторной установке. 4. α_{св} – степень связывания токсичных веществ с минеральной частью осадка сточных вод.

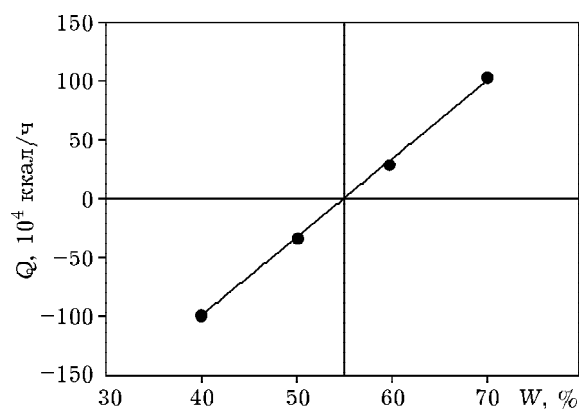


Рис. 4. Зависимость количества теплоты (Q) для каталитического сжигания осадков сточных вод в автотермическом режиме от влажности осадка (W).

В табл. 4 приведены данные расчета предельно допустимых выбросов токсичных веществ при сжигании 1 т/ч сухих ОСВ с иловых полей при 700 °С. Реальный выброс токсичных веществ с дымовыми газами существенно ниже их предельно допустимых выбросов.

Рабочая масса ОСВ с иловых полей имеет следующий состав, %: С 5.48, Н 0.76, О 4.02, N 0.57, Cl 0.06, Р 0.12, S 0.23; зола 18.76, влага 70. Теплотворная способность такого осадка составляет 112 ккал/кг. Ввиду низкой теплотворной способности для проведения процесса сжигания ОСВ при 700 °С необходимо дополнительно вводить топливо. Зависимость количества дополнительной теплоты, необходимой для проведения процесса, от влажности осадка приведена на рис. 4. Расчеты рабочих параметров установки для различных значений влажности осадка сточных вод показывают, что автотермический режим работы может быть достигнут при содержании влаги в осадке, равном 54 %. При нагреве воздуха, подаваемого на псевдооживление слоя катализатора, за счет теплоты нагретых до 700 °С дымовых газов возможно сжигание осадка в автотермическом режиме, т. е. без подвода дополнительного топлива или подсушки исходного осадка.

К применяемым в псевдооживленном слое катализаторам предъявляются особые требо-

вания: 1) высокая каталитическая активность, достаточная для обеспечения начала процесса горения при возможно низкой температуре; 2) стабильность активности при длительной (3–4 тыс. ч) эксплуатации в условиях минимального избытка воздуха и температуре псевдооживленного слоя до 700 °С; 3) прочность к механическому истиранию (износ не более 0.5 %/сут); 4) устойчивость к каталитическим ядам. В настоящее время в опытных и опытно-промышленных установках с псевдооживленным слоем используются катализаторы на основе оксидов переходных металлов, удовлетворяющие перечисленным требованиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, каталитическое сжигание ОСВ с иловых полей позволяет освободить иловые поля от накопленного осадка и улучшить экологическую обстановку вокруг очистных сооружений города. При использовании теплоты отходящих дымовых газов сжигание можно проводить в автотермическом режиме без дополнительных затрат на очистку дымовых газов от вредных веществ, присутствующих при традиционном сжигании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Русаков Н. В., Мерзлая Г. Е., Афанасьев Р. А. // Гигиена и санитария. 1995. № 4. С. 6.
- 2 Латыпова В. З., Селивановская С. Ю. // Экол. химия. 1999. Т. 8, № 2. С. 119.
- 3 Хакимов Ф. И., Керженцев А. С., Севостьянов С. М. Рекомендации по утилизации илов городских очистных сооружений. Москва, Госкомэкологии России, 1999.
- 4 Бернадинер М. Н., Шурыгин А. П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. М.: Химия, 1990.
- 5 Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
- 6 Симонов А. Д. // Химия уст. разв. 1996. Т. 6, № 2. С. 277.
- 7 Гиллебранд В. Ф., Линдель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966.