



ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ДЕГАЛОГЕНИЗАЦИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МЕДИЦИНСКИХ ОТХОДОВ

**Н.А. Зройчиков, С.А. Фадеев, Г.И. Двоскин,
Л.М. Дудкина, В.Ф. Корнильева, Г.А. Тарасов**

Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского

Приведены результаты исследования деструкции модельной смеси медицинских отходов (МО) типового состава и их компонентов в диапазоне изменения температуры пиролиза 400–650 °С. Показано, что в ходе начального этапа нагрева отходов к моменту достижения температуры 350 °С в газовую фазу переходит 86–88 % хлора в виде хлороводорода (HCl). Рассмотрена разработанная и защищенная патентом РФ схема организации термической утилизации МО путем двухстадийного пиролиза с выводом из газового потока HCl на первой стадии процесса с последующей его нейтрализацией щелочным раствором, что значительно снижает возможность образования дибензо-*p*-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ). Выделяющиеся на второй стадии пиролиза газообразные продукты в виде концентрированной парогазовой смеси сжигаются при температуре 1000–1350 °С, что обеспечивает полное уничтожение всех органических компонентов пиролиза и экологическую безопасность отходящих дымовых газов.

Ключевые слова: медицинские отходы, пиролиз, хлор, дехлорирование, парогазовая смесь, продукты пиролиза

Pre-Dehalogenation of Chlorine-Containing Medical Waste

**N.A. Zroychikov, S.A. Fadeev, G.I. Dvoskin, L.M. Dudkina, V.F. Kornilyeva,
G.A. Tarasov**

G. Krzhizhanovsky Energy Institute, 119991 Moscow, Russia

The results of the study of the destruction of a model mixture of medical waste (MW) of typical composition and their components in the range of pyrolysis temperature of 400–650 °C are presented. It is shown that during the initial stage of waste heating by the time the temperature reaches 350 °C, 86–88 % of chlorine in the form of hydrogen chloride (HCl) passes into the gas phase. Considered developed and protected by the patent of the Russian Federation scheme of organization of thermal utilization of MW by two-stage pyrolysis with the removal of HCl from the gas stream at the first stage of the process with its subsequent neutralization with an alkaline solution, which significantly reduces the possibility of the formation of dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in the second stage of pyrolysis, gaseous products in the form of a concentrated gas-vapor mixture are burned at a temperature of 1000–1350 °C, which ensures fire destruction of all the organic components of pyrolysis and environmental safety of exhaust flue gases.

Keywords: medical waste, pyrolysis, chlorine, dechlorination, steam-gas mixture, pyrolysis products

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-09-4-9

Экологически безопасная утилизация медицинских отходов (МО) — крайне актуальная проблема для всех стран мира. Некоторые виды МО представляют серьёзную опасность, связанную с риском распространения инфекций для больших групп населения. Очевидно, что решение такой важной проблемы требует как научного изучения возможных методов утилизации МО, так и разработки комплексных, технических, инженерных предложений по организации экологи-

чески безопасного технологического процесса.

В мировой практике наиболее распространены методы высокотемпературного уничтожения отходов, содержащих органику, либо путем их прямого сжигания, либо через промежуточные процессы пиролиза или газификации. АО "ЭНИИ" участвует в решении этой проблемы [1].

Существенная особенность МО — присутствие в них материалов, включающих хлорорганические соединения. При их

сжигании образуются крайне токсичные ПХДД и ПХДФ, называемые в дальнейшем для краткости диоксинами и фуранами. Приоритетными методами утилизации МО являются технологии на основе пиролиза. Эти технологии предусматривают предварительное термическое разложение органической составляющей отходов в бескислородной среде, перевод основной массы органики отходов в газообразное состояние — парогазовую смесь (ПГС) и последующее её сжигание с расчетным коли-

чеством воздуха. Отсутствие кислорода в зоне пиролиза приводит к резкому снижению образования диоксинов (в 10–1000 раз) [2] в сравнении с процессами сжигания. Кроме того, есть различие в происходящих при этом принципиально разных физико-химических процессах. При прямом сжигании происходит испарение внешней влаги, окисление выделившихся горючих газов, окисление полукокса. При окислении газообразных и твердых продуктов термического разложения и горения при наличии в продуктах сгорания кислорода, соединений хлора и коксовых частиц создаются благоприятные условия для образования на этапе охлаждения продуктов сгорания диоксинов и фуранов по гетерогенному каталитическому и некаталитическому механизмам, так как реакция синтеза ПХДД/ПХДФ происходит на поверхности раздела фаз, в частности на поверхности твердых частиц, которые являются катализаторами процесса [3, 4]. При сжигании ПГС, полученной после пиролиза того же материала, окисляются только газообразные продукты термического разложения, т.е. видоизменяется органика, состоящая из газообразных горючих компонентов в смеси с водяным паром и незначительными включениями коксовых частиц уноса.

Следует обратить внимание на то, что образование диоксинов при сжигании отходов, содержащих хлор- и броморганические соединения, возможно как в зоне непосредственного сжигания отходов, так и в зонах охлаждения отходящих газов [5, 6].

Рассмотренные особенности процессов пиролиза учтены в предлагаемой технологии термического уничтожения МО, которая предусматривает:

- максимально возможное извлечение хлорсодержащих компонентов из материала до начала его термического разложения, т.е. предварительную дегалогенизацию отходов;
- раздельное сжигание газообразных и твердых продуктов термического разложения.

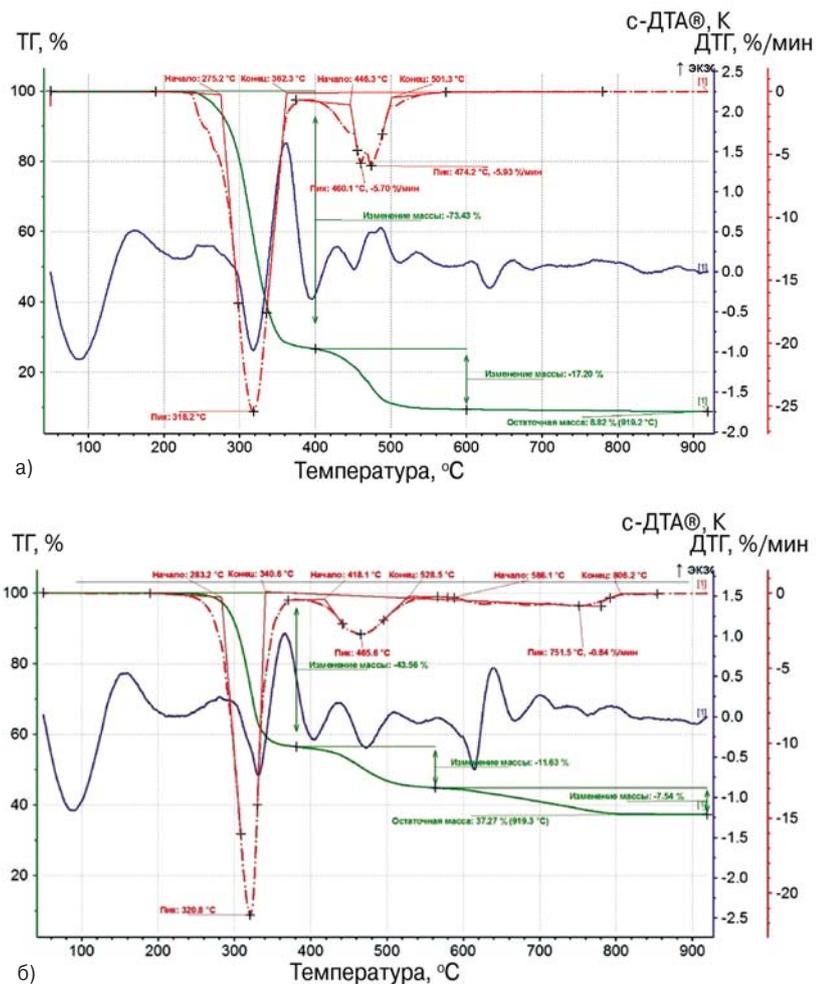


Рис. 1. Термогравиметрия разложения ПВХ трубок (а) и ПВХ-клеенки (б)
Fig. 1. Thermogravimetric decomposition of PVC tubes (a) and PVC oilcloth (b)

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского (АО "ЭНИН") проведены экспериментальные исследования термического разложения смеси МО усреднённого состава и разработана принципиальная схема организации технологического процесса. Создан специальный экспериментальный стенд для исследований и проверки технических решений, которые являются основой технологии экологически безопасного обезвреживания опасных медицинских и биологических отходов на основе пиролиза.

Температура в зоне реакции, °С.....40–250
Выход HCl, %.....9,88

инертном газе (азот) на приборе термохимического анализа Netzsch STA 449 F3.

В качестве образцов для исследования были выбраны поливинилхлоридные (ПВХ) трубки, входящие в системы переливания крови, являющиеся составной частью медицинских отходов класса Б. Нагрев образца в эксперименте проводили поэтапно: до 250, 300, 350, 400 °С. На каждом этапе газы пиролиза пропускали через систему поглотителей, в которых определялось количество хлора и рассчитывалось количество выделившегося хлористого водорода. Влияние температуры пиролиза на выход хлороводорода представлено ниже.

Температура в зоне реакции, °С	250–300	300–350	350–400	400–920
Выход HCl, %	37,04	41,51	8,56	3,01

На рис. 1 даны характеристики термического разложения некоторых хлорорганиче-

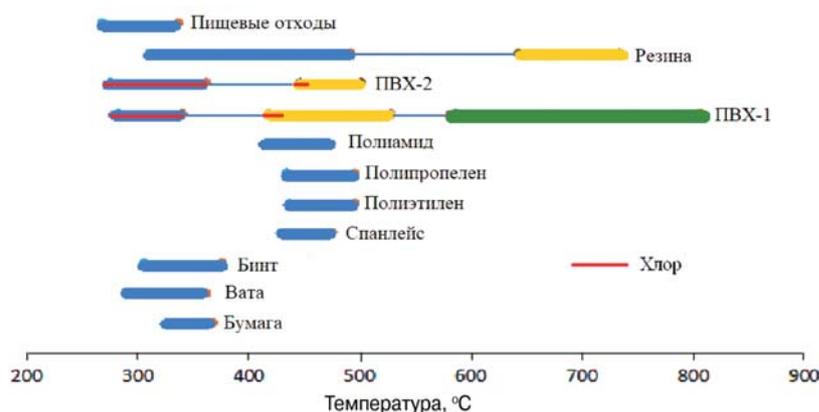


Рис. 2. Области разложения компонентов МО при различной температуре
Fig. 2. The area of decomposition of the components of MO at different temperatures

ских материалов при непрерывном нагреве.

Термическое разложение обоих образцов практически идентично, за исключением того, что термическое разложение клеенки с ПВХ покрытием происходит в три стадии: 280–340 °С (43,56 %), 420–520 °С (11,63 %) и 585–795 °С (7,54 %). Первая стадия с пиком при 320 °С связана преимущественно

с отделением хлороводорода от молекулы ПВХ. В соответствии с данными [7] при температурах до 384 °С от молекулы ПВХ отщепляется хлороводород. На второй стадии при 465 °С с наибольшей интенсивностью разлагаются органические части молекулы ПВХ. На третьей стадии ярко выраженный пик отсутствует, а процесс термического разложения происходит из-за присутствующей в составе клеенки основы из полиэфирных тканей. Помимо органических компонентов при производстве клеенки, вероятно, были использованы и минеральные добавки, о чем свидетельствует достаточно высокая зольность исходного материала (22,24 %). Таким образом, можно сделать вывод о том, что основная масса хлороводорода (88,4 %) выделяется при температуре до 350 °С.

Полученные результаты сопоставимы с результатами исследований, в которых показано, что при нагреве до 350 °С потеря массы составляет 65 %, в том числе 86,4 % исходной массы HCl.

На рис. 2 представлены области разложения компонентов МО в зависимости от температуры.

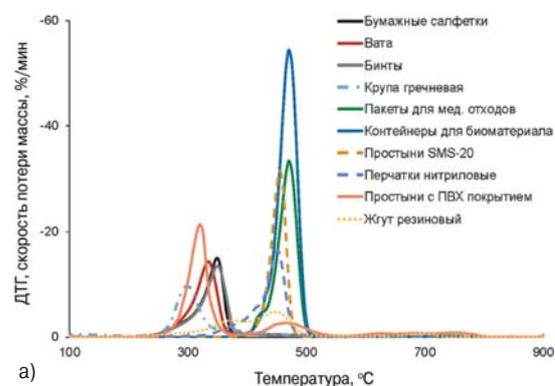
Все компоненты МО можно разделить на три группы химических соединений: углеводородсодержащие (бумага, вата, бинты и пищевые отходы), полиолефины (полипропилен, полиэтилен и их смеси), различные полимеры, содержащие соеди-

нения азота и хлора. В составе типовой смеси МО к числу материалов, содержащих N, S, Cl, относятся: перчатки нитриловые, жгут резиновый, клеенка с ПВХ покрытием, ПВХ трубы.

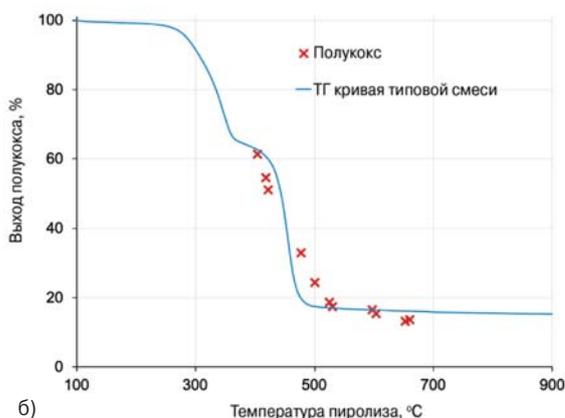
На рис. 3, а представлены зависимости скорости потери массы компонентов МО, а на рис. 3, б — потери массы смеси отходов с наложением экспериментальных данных по выходу полукокса от температуры.

Анализ данных рис. 3 показывает, что начало термического разложения смеси отходов соответствует температуре порядка 250 °С. В диапазоне температур 250–350 °С в парогазовую смесь переходит около 38 % первоначальной массы отходов (проходят первичную стадию пиролиза бумага, текстиль, бинты, вата, значительная часть пищевых отходов). Диапазон температур до 350 °С соответствует начальным процессам термического разложения органосодержащих материалов, выделяются оксид и диоксид углерода, кислоты (муравьиная, уксусная и др.), метанол, кетоны, эфиры, но ещё не начинается основной процесс разложения полимеров. Именно в эту группу входят практически все хлорсодержащие компоненты отходов. Суммарная средняя теплота сгорания ПГС этой группы составляет 15,5 МДж/кг. В диапазоне температуры 420–500 °С выделяется вторая, более калорийная группа летучих компонентов (пластики, полиэтилен, полипропилен, компоненты резины). Суммарная теплота сгорания ПГС этой группы составляет 18 МДж/кг. Свыше 500 °С остается около 16 % полукокса, из которого при дальнейшем нагреве выделяется ещё некоторое количество углеводородного газа.

Основная часть хлорсодержащей группы компонентов МО разлагается при температурах ниже 350 °С, т.е. практически до начала процесса терми-



а)



б)

Рис. 3. Скорость потери массы компонентов отходов (а), потеря массы типовой смеси отходов и выход полукокса (б)

Fig. 3. The rate of mass loss of the waste components (a), the mass loss of a typical waste mixture and the yield of semi-coke (b)

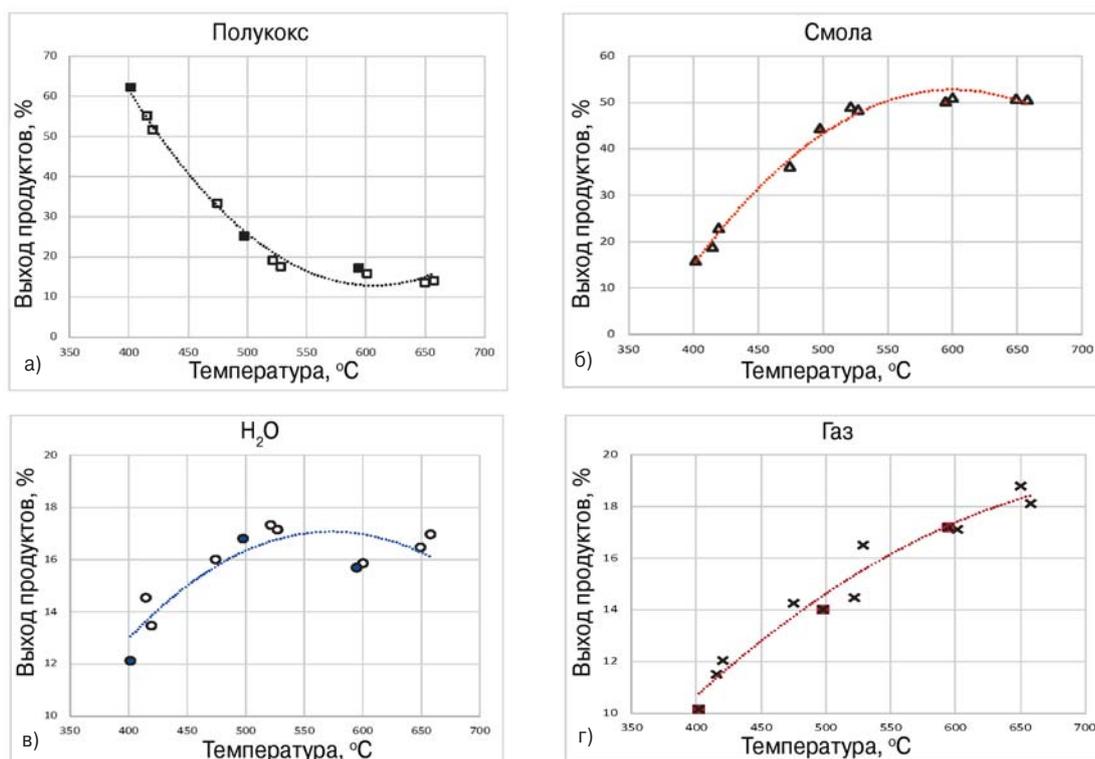


Рис. 4. Выход продуктов пиролиза в диапазоне температур 400–700 °С:

а – коксовый остаток; б – смола; в – пирогенная вода; г – газ

Fig. 4. The output of the pyrolysis products in the temperature range 400–700 °C:

a – coke residue; b – resin; c – pyrogenic water; g – gas

ческого разложения основной массы отходов и, следовательно, на этой стадии появляется возможность выделить из потока и нейтрализовать хлорводород, исключая тем самым вероятность его дальнейшего превращения в ПХДД/Ф.

Для установления влияния температуры на выход продуктов пиролиза проведены исследования пиролиза модельной смеси МО, состав которой представлен в табл. 1. Состав смеси определялся по среднестатистическим показателям состава МО [8].

Теплота сгорания модельной смеси МО составляет $Q = 29, 59$ МДж/кг.

В состав модельной смеси намеренно не включены неорганические компоненты (стекло, металл и т.п.), биологические отходы (ткани, кости и т.д.) и дезинфицирующие средства.

Исследования проведены на экспериментальном стенде в условиях нагрева материала со скоростью 15 град/мин со сбором жидких, твёрдых и газооб-

Таблица 1. Компонентный состав типовой смеси медицинских отходов
Table 1. Component composition of a typical mixture of medical waste

Группы модельных материалов	Содержание, %	Итого
Углеводсодержащие		
Салфетки бумажные одноразовые	24,0	48,0
Вата	6,5	
Бинт	6,5	
Пищевые отходы	11,0	
Полиолефины		
Пакет для медицинских отходов	5,5	41,0
Контейнер для биоматериала	5,5	
Покрывало SMS-20	30,0	
Полимеры, содержащие N, Cl, S		
Перчатки нитриловые	5,5	11,0
Жгут резиновый	3,3	
Клеенка с ПВХ покрытием*	2,2	

*Хлорсодержащие компоненты представлены только клеенкой с ПВХ покрытием.

разных продуктов пиролиза. Выполнен анализ их свойств и сведены материальный и тепловой балансы.

Результаты исследований процесса пиролиза в диапазоне температур 400–650 °С представлены в табл. 2.

На рис. 4 представлена графическая интерпретация полученных данных.

В ходе экспериментальных исследований определён температурный режим (600–650 °С)

процесса получения наибольшего выхода ПГС.

Теплота сгорания низшая составила: смола — 19,17 МДж/кг; газ — 4,74 МДж/кг; коксовый остаток — 5,68 МДж/кг.

Полученные в АО "ЭНИН" экспериментальные данные позволили разработать схему двухстадийного термического уничтожения хлорсодержащих МО [9]. Принципиальная схема процесса представлена на рис. 5.

Таблица 2. Выход продуктов пиролиза при различной температуре (в % на сухую массу)**Table 2. The yield of pyrolysis products at different temperatures (in % by dry weight)**

T, °C	Коксовый остаток	Смола	Пирогенная вода	Газ
402	61,90	15,86	12,09	10,15
415	55,04	18,91	14,55	11,50
420	51,53	22,97	13,47	12,03
475	33,42	36,33	16,00	14,25
498	24,92	44,29	16,80	13,99
522	19,06	49,15	17,33	14,46
528	17,71	48,64	17,14	16,51
595	16,95	50,19	15,68	17,19
601	15,91	51,09	15,86	17,14
650	13,68	51,01	16,49	18,82
658	14,07	50,80	17,00	18,13

Примечание. Суммарный выход продуктов составил 100 %.

Технологический процесс осуществляют следующим образом.

Камеру термического разложения предварительно разогревают с помощью горелки розжига 15. Отходы через шлюзовое загрузочное устройство 1 загружают в низкотемпературную секцию 2 и перемещают шнеком 16, температура на выходе из секции поддерживается на уровне не выше 350 °С. По мере нагрева отходов из них выделяется парогазовая смесь ПГС1, включающая водяной пар, газы (CO₂, CO, H₂S, NH₃) и газообразный галогенизированный водород (HCl). Парогазовую смесь, выведенную из низкотемпературной

секции, промывают и нейтрализуют водным щелочным раствором (ЩР) в скруббере 4, а несконденсировавшиеся при промывке газообразные продукты сжигают совместно с основной частью газообразных парогазовых продуктов пиролиза ПГС2, образовавшихся в высокотемпературной секции 3, в факеле горелочного устройства камеры сжигания 5 при температуре 1000–1350 °С. Перемещение отходов в высокотемпературной секции осуществляется шнеком 17. Другая часть газообразных парогазовых продуктов, образовавшихся в высокотемпературной секции, сжигается в горелочном устройстве 6 обогрева-

тельной камеры 7 также при температуре 1000–1350 °С, обеспечивая поддержание теплового баланса процесса пиролиза. Твердый остаток пиролиза (ТО) выводят из высокотемпературной секции отдельно от газообразных продуктов, выделяют из него неорганические включения (НВ) в сепараторе полукокса 8, а оставшийся коксовый остаток (КО) подвергают паровой газификации при атмосферном давлении в газификаторе 9 при температуре 800–900 °С до полного истощения углерода. Необходимый для газификации водяной пар получают в проточном парогенераторе 11, размещённом в теплообменнике 10. Образующийся при газификации водяной влажный (синтез) газ (ВВГ) обезвоживают в конденсаторе 18, компримируют и направляют на сжигание в генератор электроэнергии 12. Образующиеся при сжигании газообразных продуктов пиролиза дымовые газы (ДГ) охлаждают в теплообменнике 19, очищают в системе газоочистки 13 и с помощью дымососа 14 выводят в атмосферу.

Выводы

1. На первой стадии пиролиза при нагреве до 350 °С 86–88 % хлора переходит в газовую фазу с образованием HCl, которая нейтрализуется щелочным раствором и выводится из основного газового потока, тем самым в значительной степени исключая возможность образования ПХДД/Ф в дальнейшем процессе пиролиза. При температурах свыше 350 °С оставшийся хлор (~12 %) в виде хлороводорода транзитом проходит высокотемпературную камеру сгорания, улавливается и нейтрализуется щелочным раствором в скруббере системы газоочистки.

2. Выделяющиеся на второй стадии пиролиза газообразные продукты в виде концентрированной ПГС сжигаются при температуре 1000–1350 °С, что обеспечивает огневое уничтожение всех органических компонентов пиролиза и экологическую безопасность отходящих дымовых газов.

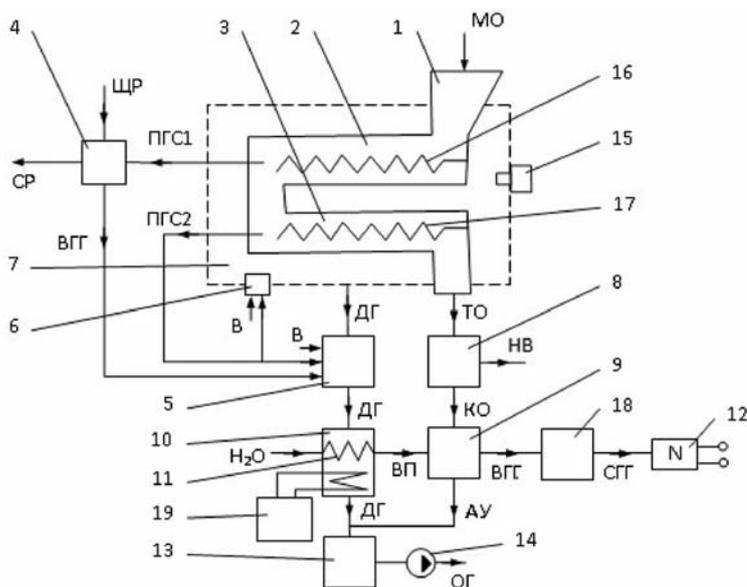


Рис. 5. Принципиальная схема двухстадийного процесса термического уничтожения хлорсодержащих МО на основе пиролиза

Fig. 5. Schematic diagram of the two-stage process of thermal destruction of chlorine-containing MO based on pyrolysis

3. Принципиально важно то, что максимально дехлорированный твердый остаток пиролиза, содержащий углерод и продукты уплотнения органического вещества, отделяется от парогазовой смеси и утилизируется в автономном устройстве, в связи с чем практически исключается присутствие твердых частиц в продуктах сгорания парогазовой смеси в области температур 250–450 °С, тем самым в значи-

тельной степени снижается возможность образования диоксинов при охлаждении по гетерогенному механизму.

4. Парогазовая газификация коксового остатка при температуре 800–900 °С и необходимой продолжительности позволяет полностью израсходовать коксовый остаток по реакции $C + H_2O = CO + H_2$ с получением синтез газа, который после конденсации водяных паров

используется для получения электроэнергии.

5. В данном процессе обеспечивается автотермичность, так как в качестве энергоносителя используется парогазовая смесь с высокой теплотой сгорания.

6. Совокупность заложенных в схему условий максимально исключает возможность образования диоксинов и обеспечивает экологически безопасную термическую утилизацию МО.

Работа выполнена в Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского (АО "ЭНИН"), в рамках прикладного проекта "Разработка и исследование процесса экологически безопасного обезвреживания опасных медицинских и биологических отходов на основе пиролиза" (RFMEFI57617X0101) с финансовой поддержкой Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Волков Э.П., Двоскин Г.И., Зройчиков Н.А., Фадеев С.А., Хасхачих В.В. Способ утилизации медицинских и биологических отходов. Пат. №2645057 РФ. Опубликовано: 15.02.2018. Бюл. № 5.
2. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М., Наука, 1993. 266 с.
3. Ballschmiter K., Swerev M. Reaction pathways for the formation of polychlorodibenzodioxins (PCDD) and –furans (PCDF) in combustion processes. Z. Anal. Chem. 1987. Vol. 328. P. 125 –127.
4. Shaub W.M., Tsang W. Physical and Chemical Properties of Dioxins in Relation to the their Disposal. Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds. N-Y, Plenum Press, 1983. P. 731 –748.
5. Петров В.Г. Термодинамические и кинетические расчеты для выбора параметров процессов обезвреживания диоксиногенных отходов методом сжигания. Институт прикладной механики УрО РАН. Вопросы обеспечения пожарной и промышленной безопасности. 2010. Т. 2. №1. С. 61 –68.
6. Hunsinger H., Jay K., Vehlow J. Formation and destruction of PCDD/F inside a grate furnace. Organoalogenh Compounds. 2000. V. 46. P. 86 –89.
7. Сыркин И.Г., Трегер Ю.А. Вопросы безопасности использования поливинилхлорида. Экология и промышленность России. 2000. Март. С. 15–16.
8. Зудинова Е.А. Эпидемиологические и организационные аспекты функционирования системы обращения с медицинскими отходами. Дис. Канд. техн. наук. М., 2017. 181 с.
9. Двоскин Г.И., Дудкина Л.М., Зройчиков Н.А., Корнильева В.Ф., Фадеев С.А., Хасхачих В.В. Способ утилизации твердых медицинских отходов. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2018138334/03(063730) от 31.10.2018.

References

1. Volkov E.P., Dvoskin G.I., Zroichikov N.A., Fadeev S.A., Khaskhachikh V.V. Sposob utilizatsii meditsinskikh i biologicheskikh otkhodov. Pat. №2645057 RF. Opublikovano: 15.02.2018. Byul. № 5.
2. Fedorov L.A. Dioksiny kak ekologicheskaya opasnost': retrospektiva i perspektivy. M., Nauka, 1993. 266 s.
3. Ballschmiter K., Swerev M. Reaction pathways for the formation of polychlorodibenzodioxins (PCDD) and –furans (PCDF) in combustion processes. Z. Anal. Chem. 1987. Vol. 328. P. 125 –127.
4. Shaub W.M., Tsang W. Physical and Chemical Properties of Dioxins in Relation to the their Disposal. Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds. N-Y, Plenum Press, 1983. P. 731 –748.
5. Petrov V.G. Termodinamicheskie i kineticheskie raschety dlya vybora parametrov protsessov obezvrezhivaniya dioksinogennykh otkhodov metodom szhiganiya. Institut prikladnoi mekhaniki UrO RAN. Voprosy obespecheniya pozharnoi i promyshlennoi bezopasnosti. 2010. T. 2. №1. S. 61 –68.
6. Hunsinger H., Jay K., Vehlow J. Formation and destruction of PCDD/F inside a grate furnace. Organoalogenh Compounds. 2000. V. 46. P. 86 –89.
7. Syrkin I.G., Treger Yu.A. Voprosy bezopasnosti ispol'zovaniya polivinilkhlorida. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2000. Mart. S. 15–16.
8. Zudinova E.A. Epidemiologicheskies i organizatsionnye aspekty funktsionirovaniya sistemy obrashcheniya s meditsinskimi otkhodami. Dis. Kand. tekhn. nauk. M., 2017. 181 s.
9. Dvoskin G.I., Dudkina L.M., Zroichikov N.A., Kornil'eva V.F., Fadeev S.A., Khaskhachikh V.V. Sposob utilizatsii tverdykh meditsinskikh otkhodov. Reshenie o vydache patenta na izobretenie po zayavke № 2018138334/03(063730) ot 31.10.2018.

Н.А. Зройчиков – д-р техн. наук, зам. директора по научной работе, Акционерное общество "Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского", 119991 Россия, г. Москва, Ленинский проспект 19, e-mail: 2318228@mail.ru • С.А. Фадеев – канд. техн. наук, зав. отделением, e-mail: sergey.a.fadeev@gmail.com • Г.И. Двоскин – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, e-mail: dvoskin.0201@gmail.com • Л.М. Дудкина – ст. науч. сотрудник • В.Ф. Корнильева – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник • Г.А. Тарасов – магистр, инженер, e-mail: tarasovjora@yandex.ru

N.A. Zroychikov – Dr. Sci. (Eng.), Deputy Director for Research, Joint Stock Company G. Krzhizhanovsky Energy Institute, 119991 Russia, Moscow, Leninsky Prospect 19, e-mail: 2318228@mail.ru • S.A. Fadeev – Cand. Sci. (Eng), Head of the branch, e-mail: sergey.a.fadeev@gmail.com • G.I. Dvoskin – Cand. Sci. (Eng), Senior Research Fellow, e-mail: dvoskin.0201@gmail.com • L.M. Dudkina – Senior Research Fellow • V.F. Kornil'eva – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Fellow • G.A. Tarasov – Master, Engineer, e-mail: tarasovjora@yandex.ru