

## Перспективы утилизации твердых промышленных отходов г. Екатеринбурга.

Твердые отходы промышленных производств в значительной части относятся к числу крупнотоннажных, поэтому проблема их переработки существенно актуализируется в связи со все более суживающимися возможностями их складирования. В настоящее время практически полностью утилизируют лишь пиритные огарки сернокислого производства при выпуске портландцемента и там же – доменные шлаки. Помимо них, во всех регионах России образуются такие, например, промышленные отходы, как железосодержащие ограночные, а также сталеплавильные пыли, шламы, шлаки; золы, топливные шлаки; отработанные формовочные смеси (горелые земли); осадки сточных вод гальванического (ГО) и травильного (ТО) производств; углеводородные материалы (бензины, масла, нефтешламы и др.); жидкие и твердые отходы высокомолекулярных соединений (лаки, краски, эмали, шпатлевки, пластмассы, резина, бумага и картон, стекло и стекловолокно).

В практически любом крупном индустриальном центре номенклатура отходов в значительной степени включает их вышерассмотренные группы. Не является исключением и г. Екатеринбург (табл. 1). При этом наблюдается значительное сокращение их количества, которое с 1992 по 1994 г. снизилось с 264 до 114 тыс. тонн. Основную массу в 1994 г. составили твердые неорганические материалы IV класса опасности. В сумме данные отходы составляют почти 90% их массы (позиции 1-5, 8 табл. 1). Оставшаяся часть (10,5%) целиком представлена органическими соединениями. Подавляющая масса их (8,8%) приходится на долю нефтешламов и нефтеотходов. Таким образом, доля неорганических материалов V класса опасности и нефтесодержащих в общем количестве промышленных отходов г. Екатеринбурга превышает 98%.

Примеров реальных действий по переработке промышленных отходов в Екатеринбурге немного.

Определенный вклад в это вносит предприятие " Уралцемент". Им реализуется направление утилизации дисперсных твердых отходов в крупнотоннажных действующих производствах, предусмотренное перспективной программой промышленной экологии города [1]. В рамках данного направления Невьянский цементный завод принимает от Уралцемента отработанные формовочные смеси как компонент цементной сырьевой муки.

Проводились испытания с целью использования ГО в производстве стройматериалов: керамзитового гравия, кирпича, керамической плитки на соответственно Богдановичском керамзитового гравия, Уктусском кирпичном и Екатеринбургском керамзитовом заводах. Отрабатывалась также технология, в соответствии с которой обезвоженные и высушенные ГО добавляются в электропечь при переплаве металлической стружки (пятитонная печь Вторчермета) с переводом их в шлак.

На заводе резинотехнических изделий пущены технологические мощности по утилизации резиноотходов.

На Уральском заводе тяжелого машиностроения практикуют уничтожение нефтешламов биологическими методами с использованием технологии "Путидойль". Часть отходов типа легковоспламеняющихся жидкостей потребляется как разжижитель асфальтовой массы на асфальтовом заводе; они же применяются при производстве керамзитового гравия в качестве вспучивающей добавки. Небольшое количество жидких нефтеотходов расходуется для смазки форм при производстве железобетонных изделий.

Анализ известных методов и практики обращения с отходами в Екатеринбурге и других городах показывает, что основной тенденцией является их обработка на отдельных установках. Поскольку для каждого отхода, как правило, известно несколько технологий переработки и типов оборудования, то число предлагаемых к освоению вариантов чрезмерно велико. Это практически исключает экономически обоснованный выбор конкретной технологии, приводит к распаду единой проблемы утилизации промышленных отходов на отдельные фрагменты. Ориентирование на переработку в отдельных сравнительно небольших установках вследствие влияния масштабного фактора резко увеличивает стоимость операций.

Неперспективными для переработки и захоронения отходов представляются также заводы-полигоны. В значительной степени они являются "дурной бесконечностью", т.е. суммой отдельно взятых технологий, реализуемой в одном месте. Синергический эффект такого мероприятия не слишком велик, зато в значительной степени осложняется экологическая обстановка на территориях, прилегающих к полигону [2-6].

Нами выработана концепция, следование которой позволяет в значительной степени повысить эффективность переработки отходов. В основе концепции лежат следующие положения:

1. Минимизация количества технологий переработки отходов в конкретном регионе со сведением их в предельном случае до единственной. Минимизация достигается за счет общих для возможно большего числа отходов способов их переработки.
2. Связанное с предыдущим увеличение объёмов и повышение эффективности переработки отходов на единичных установках.
3. Всемерное использование для переработки отходов существующих технологий и оборудования действующих крупнотоннажных производств, что резко сокращает капитальные и текущие затраты по их ликвидации.

На основе изложенной концепции возможно создание универсальных схем утилизации (УСУ) промышленных отходов для определенной территории. Под универсальной понимается единая схема (технология), в рамках которой в утилизацию может быть вовлечена основная масса отходов. Тип УСУ зависит от их количества и номенклатуры в регионе, его промышленной инфраструктуры. В основе разработки УСУ лежит выявление таких технических решений, которые являются общими для большей части отходов конкретного промышленного узла. Покажем технологию разработки универсальной схемы на примере г. Екатеринбурга.

В соответствии с таблицей 1, 90% ПО города представлено твердыми неорганическими веществами IV класса опасности, подавляющую долю которых составляют отработанные формовочные смеси, шлаки металлургического и литейного производств, шламы газоочисток, а также топливные золы и осадки сточных вод. Оставшаяся часть – органические соединения, преобладающая масса которых приходится на долю нефтешламов и нефтеотходов.

Из этого следует, что логичным является принятие за основу УСУ одной из технологий переработки твердых неорганических отходов. Поскольку среди последних весьма существенную часть (>80%) составляют отработанные формовочные смеси и металлургические шлаки, то предлагаемая технология прежде всего должна быть пригодна для этих материалов.

Анализ известных способов их утилизации показывает, что такая общая технология заключается в применении отработанных формовочных смесей и металлургических шлаков в производстве цемента в качестве кремнеземноизвесткового компонента его сырьевой смеси. Принятие такого решения позволяет также использовать как составляющую цементной сырьевой смеси шламы газоочистки, топливные золы, шламы и осадки сточных вод, то есть всю массу твердых неорганических промышленных отходов г.Екатеринбурга.

Более того, цементной промышленности можно переработать подавляющую массу органических отходов, прежде всего, нефтесодержащих, а также резины, пластмассы и осботоксичных.

Реальность предлагаемой утилизации органических отходов в цементной промышленности подтверждается новейшей зарубежной практикой высокоразвитых стран [7-13].

В США [8] в цементных печах перерабатывают:

- нефтешламы и нефтеотходы, распыляя и сжигая их в зоне горения; другие жидкие органические отходы (хлорированные и нехлорированные растворители, отработанные красители и разбавители красок, адгезивы, смолы и т.д.);
- изношенные автопокрышки на 25 заводах, в том числе на 14 заводах – целые, на 11 – изрезанные на куски в 25 – 50 мм;
- отходы обработки бумаги с повышенным содержанием кальция;
- отходы пищевой и пивоваренной промышленности, содержащие диатомитовую землю (основа –  $\text{SiO}_2$ );
- отработанные катализаторы нефтепереработки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и низкосортные бокситовые руды, содержащие глинозем;
- низкощелочные стекла.

Сопоставление эффективности мусоросжигательных установок (заводов) и цементнообжигательных печей при переработке горючих отходов показывает очевидные преимущества второго варианта. Так, сжигание одной бочки горючих отходов в цементной печи обходится в 160 долларов, а в мусоросжигательной установке – 500 долларов. Гораздо выше также и инвестиции в мусоросжигательные установки. Поэтому в настоящее время в США из ~2 млн. т горючих отходов в цементных печах перерабатывается уже 1,2 млн. т, а в мусоросжигатели попадает не более 1 млн. т [9].

Сжигание бумажных отходов в печах по производству цементного клинкера экономит 8% тепла, поскольку его расход снижается с 860 до 790 ккал/кг клинкера. Такая технология с 1991 г используется на одном из заводов Германии, на котором утилизируется до 150 т/сутки (до 55 тыс. т/год) бумажных отходов [10].

Состояние окружающей среды при сжигании органических (топливных) отходов в печи для обжига цементного клинкера не вызывает опасений. В частности, при сжигании автопокрышек, других резиновых отходов, бытового мусора, биогаза, полихлоринбифенилов и других хлорингидрокарбонатов в печи длиной 56 м с запечным теплообменником степень разложения указанных соединений достигает 99,9999%, а в отходящих печных газах не содержится даже следов токсичных соединений [11].

Более того, сжигание угольного топлива и угля в смеси с опасными жидкими отходами и смолами не представляет угрозы при их использовании даже в подогревателях цементной печи. В этом случае вредные выделения всех органических соединений очень незначительны, так как степень их разложения и удаления достигает 99,99%. Оценка по девяти возможным путям воздействия на организм человека свидетельствует, что нет существенных различий в показателях риска при использовании в качестве топлива только угля и угля с добавками органических отходов [12].

В целом, по заключению работы [12], применение опасных отходов в качестве добавок к топливу при обжиге цементов становится все более значимым фактором в их переработке.

Специального рассмотрения заслуживает целесообразность переработки в составе цементной сырьевой смеси ГО и ГО-средоточия тяжелых (медь, никель, цинк, свинец, олово) и других (кадмий, кобальт, мышьяк) цветных металлов, хрома, фосфора и т.п. Ряд этих элементов и их соединений является веществами I-III классов опас-

ности и представляет значительную угрозу состоянию окружающей среды. Их присутствие в цементно-сырьевой смеси ставит несколько вопросов: влияние указанных элементов на процесс спекания цементного клинкера и выбросы загрязнителей в окружающую среду; изменение строительно-технических свойств портландцемента; возможность перехода загрязнителей в окружающую среду при использовании вяжущего.

Известно, что обжиг клинкера производится при коэффициенте избытка воздуха на горение топлива 1,05-1,15 [14], т.е. в печи обжига поддерживается окислительная атмосфера. Значительная длина вращающихся печей (60-230 м) и окислительная атмосфера обуславливают присутствие в них в качестве стабильных преимущественно простых или сложных (в виде силикатов, алюминатов, ферритов и т.д.) оксидов металлов. Однако даже наиболее летучие простые оксиды (свинца, кадмия, цинка) могут лишь в незначительной степени переходить в газовую фазу. Так, по данным [15], при 100° С упругость паров оксида свинца составляет 3,7 мм рт. ст., оксида кадмия – лишь 1 мм рт.ст., а оксида цинка при 1300° С – всего 1,5 мм рт.ст. Летучесть сложных оксидов этих металлов на несколько порядков ниже. Таким образом, теоретические предпосылки перехода цветных металлов и хрома в газовую фазу и заметного загрязнения ими окружающей среды несущественны.

Относительно влияния металлосодержащих компонентов шламов на процесс клинкерообразования известно следующее. Присутствие в сырье оксидов титана, фосфора, марганца, трехвалентного хрома не регламентируется. Оксид цинка и другие его соединения являются катализаторами минералообразования, соединения меди, никеля, кобальта ускоряют клинкерообразование. В количестве до 1-2% большинство перечисленных веществ находится в виде твердых растворов с основными минералами клинкера [14, 16, 17].

Присутствие оптимальных (0,2-0,5%) количеств оксидов фосфора и хрома и 0,5-2% оксидов титана, марганца сопровождается ускорением гидратации цемента и повышением начальной прочности цементного камня [14, 18]. Аналогично влияют добавки силиката никеля [19]. Замедляет гидратацию цемента в ранние сроки твердения введение значительных (более 0,4% от его массы) количеств оксида цинка [20]. Его отрицательное влияние устраняется введением небольших количеств гипса [21],

т.е. практически во всех случаях, поскольку 3-5% последнего служат стандартной добавкой в цемент. Отрицательно действует оксид двухвалентного свинца в количестве более 0,5% от массы портландцемента [22], но такое его содержание в практических условиях не встречается.

Загрязнение окружающей среды примесными цветными металлами и хромом при гидратации портландцемента отсутствует, так как он является отличным иммобилизатором вводимых в него ГО и их соединений [23].

Обычное содержание цветных металлов и хрома в гальванических осадках варьирует в широких пределах: от десятых долей до единиц процентов. Как максимально возможный вариант примем концентрацию каждого из этих элементов на уровне 5%. Соотношение масс подлежащих переработке ГО (500 т/г по твердому) и сырьевой смеси на цементных заводах Свердловской области составит в этом случае 1:3000. Отсюда следует, что максимальная доля цветных металлов и хрома, вносимая в сырьевую смесь, составит 0,001-0,002%. Такая концентрация близкая к содержанию этих элементов в стандартных сырьевых материалах цементного производства не будет оказывать реального влияния ни на качество портландцемента, ни на экологическое состояние окружающей среды как при обжиге клинкера, так и при последующем его использовании.

В целом, состав твердых неорганических отходов г.Екатеринбурга и их соотношение позволяют получить смеси, пригодные к утилизации в производстве цементного клинкера (табл. 2). В ней 95% представляют клинкерообразующие минералы (оксиды кремния, алюминия, кальция, магния, железа). По их сумме и по содержанию отдельных компонентов смесь соответствует легкоплавким глинам. Как известно, последние состоят в основном из, %: 70-80 кремнезема, 3-10 глинозема, 3-6 оксидов железа, небольших количеств карбонатов кальция и магния. В отдельных случаях содержание оксидов кальция может достигать 10-25, а оксидов магния – 3-5%.

Изложенное показывает, что определяющим мероприятием в решении проблемы переработки твердых промышленных отходов г.Екатеринбурга должно стать создание общегородской установки по их подготовке к утилизации в цементном производстве. Установка подготовки к утилизации (УПУ) в кооперации с цементным за-

водом составляет суть универсальной схемы переработки промышленных отходов г.Екатеринбурга (рисунок).

Основные технологические операции УПУ представляются следующими:

- извлечение из отработанных формовочных смесей металлических включений и арматуры;
- подсушка (при необходимости) некоторых компонентов смеси, например, шламов, до влажности, обеспечивающей их дозирование из бункеров;
- доизмельчение неорганических отходов, прежде всего шлаков, до крупности, достаточной для их окомкования;
- дозирование отдельных твердых промышленных отходов для обеспечения постоянного химического состава смеси;
- окомкование смеси (это исключает ее пыление при перевозках и смерзание в зимний период).

Данная схема подготовки позволяет вовлечь в утилизацию пыли и шламы сталеплавильных печей, отработанные формовочные смеси, шлаки металлургические, литейные и топливные, золы, все шламы и осадки сточных вод, то есть 90% промышленных отходов г.Екатеринбурга.

Дополнительно должен быть изучен вопрос введения в состав сырьевой смеси УПУ нефтесодержащих отходов. Имеются в виду возможные затруднения с их равномерным перемешиванием с основной (неорганической) частью промышленных отходов. Положительные результаты проверки позволят поднять уровень использования отходов на УПУ до 98%.

Оставшихся 2% отходов (резиновых, пластмасс) могут быть подготовлены к утилизации в цементном производстве как в рамках УПУ (на специальных ее участках), так и на отдельных локальных установках.

Как видим, рассмотренные на примере г. Екатеринбурга принципиальные решения утилизации промышленных отходов логичны, обоснованы опытом России, передовых в экологическом отношении стран и решают основную концептуальную задачу – сведение многочисленных решений к весьма ограниченному их числу. Несомненным достоинством УПУ является последующая переработка основной массы отходов в крупнотоннажном действующем производстве.



Следует отметить, что альтернативным переработке промышленных отходов на цементном заводе решением является их плавка (в вагранках, электропечах и т.п.) с производством шлаковых литых изделий или плавленного цемента. Для реализации этого направления в Екатеринбурге имеются свободные мощности печей (завод "Вторчермет", Верхисетский завод и др.).

Наличие УПУ не исключает при необходимости возможности переработки некоторых видов отходов на ряде локальных установок, если это в каком-то частном случае окажется более целесообразным с точки зрения решения общей проблемы ликвидации промышленных отходов данной территории.

30.03.1999

Таблица 1.

Динамика образования промышленных отходов  
в г. Екатеринбурге (ориентировочно)

N	Отходы	1992	1993	1994 г.	
		Г., тонн	Г., тонн	тонн	%
1	Шлаки металлургического производства кл. оп. IV	37941	25847	25641	22,45
2	Шлаки литейного производства кл. оп. IV	1225	976	488	0,43
3	Земли литейные (отр. формовочные смеси) кл. оп. IV	16425 0	10861 7	55895	48,93
4	Шламы и осадки сточных вод кл. оп. IV	13538	8060	3374	2,95
5	Шламы газоочистки кл. оп. IV	15536	11974	10765	9,42
6	Резиноотходы кл. оп. III	2435	1641	1530	1,34
7	Красители и растворители кл. оп. II	554	549	524	0,46
8	Золы (ТЭЦ, котельные) кл. оп. IV	8432	7642	5789	5,07
9	Нефтеотходы кл. оп. II	10550	7179	5298	4,64
10	Нефтешламы кл. оп. III	8433	7717	4726	4,14
11	Отходы пластмасс кл. оп. III	66	40	34	0,03
12	Особотоксичные отходы кл. оп. I – II	1068	315	171	0,15
13	Итого	26402 8	18055 7	114235	100



Таблица 2.

Химический состав (мас%) твердых неорганических отходов  
и их смеси для использования в цементной сырьевой шихте.

№	Материал	Кол-во, тонн	Доля, %	CaO, Ca(OH) <sub>2</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Оксиды, гид- роксиды Fe	Другие
1	Отработанные формочные смеси	56000	54,90			95	3	1	1
2	Шлаки металлургического и литейного производства	26000	25,49	45	8	20	5	15	7
3	Шламы газоочистки	11000	10,78	1,5	6	2	1	78	11,5
4	Зола	6000	5,88	10	1,5	55	15	10	8,5
5	Шламы и осадки сточных вод	3000	2,94	30			25	5	40
	<b>Всего</b>	<b>102000</b>	<b>100</b>	<b>13,2</b>	<b>2,8</b>	<b>60,7</b>	<b>4,6</b>	<b>13,5</b>	<b>5,2</b>

## Литература.

1. Перспективная программа по промышленной экологии г. Екатеринбурга. Екатеринбург, 1993. – 49 с.
2. Иванов А.Н. Эколого-гигиеническая оценка полигона для захоронения промышленных отходов предприятия цветной металлургии по переработке вторичного сырья. – Гигиена и санитария, 1993. – № 8. – с.21-24.
3. Грубанова Л.П., Портнова Т.Г. Контроль подземных и поверхностных вод в районах полигонов твердых бытовых отходов Московского региона. – Экологический вестник Подмосковья, 1993. – № 4. – с. 27-29.
4. Case-control assessment of the short-term health effect of an industrial toxic waste landfill / A. Delorain, D. Zmirou, C. Tillier, etc. – *Envir. Res.*, 1995. – 68. – № 2. – p. 124-132.
5. Ли С.К., Григорьев В.Я., Герливанов В.Г. Оценка токсикологической опасности полигонов захоронения отходов кремнийорганических производств и рекультивация загрязненных территорий. – *Химическая промышленность*, 1995. – № 12. – с. 44-48.
6. Robin D., Martin M., Haerdi W. Metaux lourds dans le sol au voisinage d'une usine d'incineration. Bilan apres 10 annees de prelevement. – *Arch. Sci*, 1995. – 48. – № 1. – p. 19-28.
7. Demonstrative testing of recycling cement plant. – *Techno Jap.*, 1995. – 28. – № 5. – p. 112.
8. MacGregor M. Emerging technologies for utilising waste in cement production. – *World Cem.*, 1994. – № 1. – p. 49-51.
9. Trene K. Incinerator and cement kiln face off. – *Chem. Eng. (USA)*, 1994. – № 4. – p. 5.
10. Отходы бумажного производства – это не отбросы. *Цемент*, 1993.- № 4. – с. 5.
11. Neumann E., Duerr M., Kreft W. Combustion wastes incinerating in cement kiln. – *World Cem.*, 1990. – 21. – № 3. – p. 80-82.
12. Detailed determination of organic emissions from a preheated cement kiln co-fired with liquid hazardous wastes. – *Hazardous Waste and Hazardous Mater*, 1994. – 11. – № 1. – p. 201-216.

13. Evans J. O. Recycling for the future. – Цит. по: Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 1996. – № 8. – с. 35-79.
14. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
15. Основы металлургии / отв. редакторы Н.С. Грейвер, Д.Н. Клушин, И.А. Стригин, А.В. Троицкий. – М.: Госметаллургиздат, 1962. – 792 с.
16. Balasoin H., Teoreanu T. Changes in composition of major phases in portland cement clinker induced by microaddition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ . – Rev. roum. chim., 1994. – 39. – № 8. – p. 899-907.
17. Older J., Schmidt O. Structure and properties of portland cement clinker with addition of  $\text{ZnO}$ . – J. Amer. Ceram. Soc., 1980. – 63. – № 1. – p. 13-16.
18. Rao Subba W.V., Narang K.C. Potential of making active belite cements with chromium oxide as modifier. – Zem-Kalk-Gips, 1987. – 40. – № 8. – p. 434-437.
19. Влияние особенностей электронной конфигурации 3d-катионов на твердение цементных паст / Л.Г. Лукина, И.Н. Степанова, Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. – Журн. прикл. химии, 1983. – № 6. – с. 1322-1325.
20. Гидратационное твердение вяжущих веществ в присутствии неорганических добавок / Т.А. Козленко, И.И. Крыжановский и др. – Коллоид. журнал, 1973. – № 5. – с.949-952.
21. Arliguie G., Grandef J. Etude de l'hydratation du cement en presence de zinc, influence de la teneur en gypse. – Cem. and Concr. Res. – 1990. – № 3. – p. 346-354.
22. Влияние процессов окисления на твердение цемента / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев, Е.С. Досмагомбетова, В.Е. Кряжова. – Цемент, 1980.- № 10. – с. 8-9.
23. Чубирко М.И., Басова Г.М., Виноградов Н.Н. Обезвреживание тяжелых металлов гальванических осадков при изготовлении цементобетона . – Гигиена и санитар., 1994. – № 4. – с. 22-24.