

УДК 620.9:662.6

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ОТХОДОВ В РЕАКТОРЕ ПИРОЛИЗА С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ

© 2022 г. В. В. Хасхачих¹, *, Г. Я. Герасимов², В. Ф. Корнильева³

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского, Москва, Россия

*E-mail: v.khaskhachikh@gmail.com

Поступила в редакцию 11.08.2020 г.

После доработки 29.03.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Экспериментально исследован пиролиз медицинских отходов в реакторе с неподвижным слоем. В качестве исходного материала для исследований выбрана типичная смесь, состоящая из углеводов, полиолефинов и N-, Cl- и S-содержащих полимеров. Пиролиз компонентов смеси также изучался методами термогравиметрического анализа. Определены кинетические параметры разложения компонентов по данным анализа. Показано, что результаты измерений в реакторе с неподвижным слоем хорошо согласуются с результатами кинетического расчета. Анализ полученных данных позволил предложить наиболее приемлемый с экологической точки зрения метод термической переработки медицинских отходов, который характеризуется минимальным уровнем эмиссии токсичных хлорированных соединений в окружающую среду.

DOI: 10.31857/S0040364422010185

ВВЕДЕНИЕ

При работе различных медицинских учреждений (больницы, диспансеры, станции скорой помощи, ветеринарные лечебницы, лаборатории и другие) образуется большое количество отходов, которые содержат токсичные вещества и вредные микроорганизмы. Утилизация этих отходов сталкивается с проблемой негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду [1]. Медицинские отходы независимо от их профиля и назначения медицинских учреждений имеют базовый набор компонентов и представляют собой сложную смесь различных материалов. Эта смесь включает такие компоненты, как бумага, текстиль, полимеры, резина, пищевые и биологические отходы, дезинфицирующие средства, гипс, стекло, металл и другие, которые сильно различаются по своим физическим, химическим и механическим свойствам [2].

Наиболее распространенные методы утилизации медицинских отходов включают захоронение, стерилизацию паром, химическую или микроволновую дезинфекцию и сжигание [3]. Среди них сжигание отходов с последующим захоронением образовавшейся золы является приоритетным методом утилизации [4]. Однако применение этого метода приводит к эмиссии большого количества токсичных веществ в окружающую среду [5]. В связи с этим современные мусоросжигательные заво-

ды используют многоступенчатые системы очистки газа, стоимость которых, как правило, превышает стоимость основного оборудования [6]. Технологии, основанные на пиролизе твердых отходов, являются альтернативой их прямому сжиганию [7]. Пиролитические методы термической утилизации медицинских отходов позволяют снизить количество вредных выбросов в атмосферу, в частности чрезвычайно токсичных полихлорированных дибензо-пара-диоксинов и дибензофуранов (PCDD/Fs), образующихся при разложении хлорсодержащих компонентов отходов [8]. Эти методы не требуют дорогостоящей подготовки исходного материала и приспособлены для переработки отходов различного состава [9].

Для термической переработки твердых отходов методами пиролиза используются различные виды реакторов. Их можно разделить на три типа в зависимости от способа передачи тепла к исходному материалу: нагревание через стенки реактора [10], использование газового теплоносителя [11] и теплообмен между твердым теплоносителем и перерабатываемым материалом, которые предварительно смешиваются на входе в реактор [12]. Основным преимуществом реакторов первого типа является надежность и стабильность в эксплуатации. В то же время низкая скорость теплопередачи приводит к низкой производительности реактора [13]. Реакторы второго типа и, в частности, реакторы с псевдооживленным слоем, характеризуются высо-

Таблица 1. Характеристики модельной смеси медицинских отходов

Материал	Вес. %	Технический анализ, вес. %				Элементный анализ, вес. %						Q_H , МДж/кг
		W	A	FC ^a	V	C	H	N	O ^b	S	Cl	
Бумага	24.0	0.30	0.82	19.99	78.89	47.23	6.43	—	45.23	—	—	17.70
Вата	6.5	0.23	0.36	20.09	79.32	45.34	6.84	—	47.23	—	—	17.27
Бинты	6.5	0.18	0.20	20.13	79.49	44.68	6.65	—	48.29	—	—	16.74
Пищевые отходы	11.0	1.26	2.59	24.65	71.50	42.39	6.27	—	47.49	—	—	15.65
Пакеты	5.5	—	3.20	30.66	66.14	80.83	15.97	—	—	—	—	43.83
Контейнеры	5.5	—	—	0.18	99.82	84.54	15.46	—	—	—	—	44.56
Покрывала	30.0	0.18	—	1.81	98.19	86.39	13.43	—	—	—	—	43.10
Перчатки	5.5	—	1.50	11.05	87.45	77.32	8.27	12.90	—	—	—	34.72
Клеенка	2.2	—	22.24	15.04	62.72	32.78	4.11	—	—	—	40.88	15.34
Жгуты	3.3	—	31.26	0.89	67.85	54.19	8.06	—	—	6.49	—	27.37

^a Связанный углерод, вычислено по разности.

^b Вычислено по разности.

кими скоростями нагрева частиц твердых отходов, а также хорошим перемешиванием компонентов отходов [9]. Преимуществом реакторов третьего типа является отсутствие большого объема псевдоожижающих газов, что значительно снижает энергозатраты на извлечение жидких продуктов из общей массы продуктов пиролиза [14].

Современные исследования пиролиза медицинских отходов посвящены главным образом термическому разложению отдельных компонентов и их простых смесей [15–18]. Иногда внимание акцентируется только на поведении хлорсодержащих соединений при их высокотемпературном превращении [19]. Данная работа посвящена термическому анализу отдельных компонентов наиболее полной смеси медицинских отходов, а также смеси в целом с использованием термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализов (ТГ-ДТГ) и лабораторной установки с неподвижным слоем. Целью исследования является определение наилучших условий процесса, обеспечивающих минимальный выброс PCDD/Fs в окружающую среду.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОЦЕДУРА

Непосредственная работа с медицинскими отходами невозможна из-за их высокой эпидемиологической и токсикологической опасности. Существуют также ограничения, предусмотренные законодательством Российской Федерации, которое устанавливает обязательные санитарно-эпидемиологические требования к сбору, временному хранению, дезинфекции, утилизации и транспортировке медицинских отходов [20]. Поэтому выбор среднего состава смеси медицинских отходов осуществ-

лялся на основе анализа имеющихся литературных данных [21]. Этот состав, данные технического и элементного анализа, а также низшая теплота сгорания Q_H для тестируемых компонентов модельной смеси медицинских отходов приведены в табл. 1.

Значительная доля медицинских отходов представлена углеводсодержащими материалами. К этой категории относятся бумажные отходы (салфетки, ленты ЭКГ, медицинские журналы), картон (упаковочный материал), перевязочные материалы (вата, бинты, тампоны), различные виды текстиля (халаты, постельное белье), а также большинство пищевых отходов (хлеб, картофель, макароны, крупы и другие). Бумажные отходы, хлопок, пищевые отходы и бинты состоят примерно на 88% из целлюлозы; остальные 12% составляют различные добавки. Вторая группа медицинских отходов состоит из полиолефинов (полиэтилен, полипропилен и материалы на их основе). В эту группу входят такие компоненты, как одноразовые двухслойные пакеты для сбора, хранения и утилизации медицинских отходов, контейнеры для биологических материалов и одноразовые покрывала. Третья группа медицинских отходов включает полимеры, содержащие наиболее вредные для окружающей среды азот-, хлор- и серосодержащие соединения, такие как нитриловые перчатки, клеенка с ПВХ-покрытием и резиновый жгут.

Для определения кинетических параметров термического разложения компонентов медицинских отходов проведен термогравиметрический анализ компонентов с использованием анализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в режиме ТГ-ДТГ. Эксперименты проводились при атмосферном давлении в интервале температур от 20 до 900°C при скоростях нагрева 10, 20 и 50°C/мин. Реакционный объем устройства продувался молекулярным азотом со скоростью по-

тока 50 мл/мин, чтобы обеспечить инертную атмосферу во время эксперимента. Сбор и обработка данных были автоматизированы с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Особое внимание было уделено подготовке проб. Независимо от природы и консистенции материалов были приняты меры для обеспечения максимально плотного контакта между исследуемым образцом и датчиком ДТГ теплового потока. При этом исследуемые объемные материалы истирались до фракции размером менее 200 мкм и равномерно распределялись по дну тигля. Образцы резины и полимеров разрезались на тонкие пластины, после чего дно тигля равномерно покрывалось тонкими срезами материала.

Элементный состав исходного материала, а также твердых и жидких продуктов его термического разложения определялся с помощью анализатора CHNS Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH). Вес исследуемых образцов составлял около 10 мг. Предварительная калибровка проводилась на сертифицированных эталонных образцах, таких как сульфаниловая и бензойная кислоты. Стандартное отклонение измеренных концентраций элементов С, Н, N, S составляло менее 0.2%. Концентрация кислорода рассчитывалась по разности.

Состав пиролитического газа измерялся по стандартной методике, в соответствии с которой концентрация диоксида углерода определялась по абсорбции в щелочном растворе КОН на приборе ВТИ. Газ, очищенный от этого компонента, изучался на хроматографе LXM-2000M с тремя колонками и детектором теплопроводности типа ДТР, высокочувствительным к органическим соединениям.

Исследование термического разложения медицинских отходов проводилось при атмосферном давлении с использованием лабораторной ретортной системы с неподвижным слоем, принципиальная схема которой приведена на рис. 1. Ретортная система включает в себя цилиндрическую электрическую печь, внутри которой находится реактор пиролиза. Электрическая печь управляется

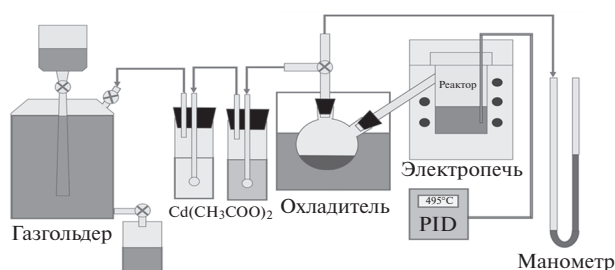


Рис. 1. Схематическая диаграмма реактора с неподвижным слоем.

PID-регулятором, который позволяет устанавливать постоянную скорость нагрева. Для определения общего количества сероводорода весь объем неконденсируемого газа пропускаться через раствор $Cd(CH_3COO)_2$, после чего газ собирался в специальный контейнер (газгольдер). Для охлаждения колбы, в которой собираются жидкие продукты пиролиза, использовался термостат Huber CC-K25 с изолированной охлаждающей ванной.

Процедура проведения экспериментов на лабораторной установке была следующей. Предварительно измельченные модельные материалы плотно упаковывались в реактор пиролиза, который затем герметизировался и помещался в электрическую печь. Реактор нагревался со скоростью $10^\circ C/мин$ до заданной конечной температуры, после чего печь выключалась и система охлаждалась до начальной температуры. В течение всего эксперимента жидкие продукты конденсировались в охладителе, а выходящий газ накапливался в газгольдере. После окончания эксперимента определялся состав полученных продуктов пиролиза: твердых (полукокс), жидких (смола и пирогенетическая вода) и газообразных. Разделение смолы и пирогенетической воды проводилось методом экстракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны ТГ и ДТГ-кривые для различных компонентов смеси медицинских отходов в зависимости от температуры. Представленные данные получены при скорости нагрева $\beta = 10^\circ C/мин$ в нейтральной атмосфере и нормированы на начальный вес каждого компонента. Суммарные кривые рассчитаны с учетом весовой доли каждого компонента в смеси.

Термическое разложение углеводсодержащих материалов, состоящих в основном из целлюлозы,

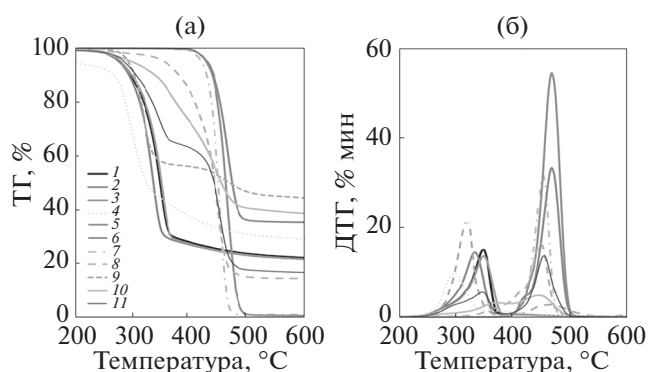


Рис. 2. ТГ (а) и ДТГ (б) кривые компонентов смеси медицинских отходов: 1 – бумага, 2 – вата, 3 – бинты, 4 – пищевые отходы, 5 – пакеты, 6 – контейнеры, 7 – покрывала, 8 – перчатки, 9 – клеенка, 10 – жгуты, 11 – всего.

происходит в одну стадию и завершается при температуре около 400°C. Постепенное повышение температуры приводит к разрушению внутренней структуры испытуемого образца и интенсивному выделению летучих веществ, что сопровождается потерей веса до 70%. Углеводные материалы представляют собой полисахариды (C₆H₁₀O₅)_n с длинной гибкой цепью, которая имеет различные кислородсодержащие функциональные группы: С=С, С–О–С и С–О–Н. Связи С–О слабее, чем связи С–С, и, следовательно, более вероятно, что разрыв происходит по этим связям. Расщепление С–С-связей приводит к разложению кольца исходной молекулы с образованием СО₂, СО и Н₂О [22]. При дальнейшем повышении температуры (выше 400°C) процесс пассивного пиролиза продолжается. Это сопровождается разрывом более прочных связей в молекулах органических веществ.

Термическое разложение полиолефинов происходит в узком температурном интервале от 400 до 500°C с высоким выходом смолы (до 90%). Количественный анализ смолы полиолефинов показывает, что ее компоненты можно сгруппировать в несколько классов органических соединений, таких как нафтенны (циклоалканы), *n*-алканы, *n*-алкены и ароматические соединения [23, 24]. При температурах выше 500°C происходит процесс пассивного пиролиза, который сопровождается термическим разрушением более прочных связей макромолекулы с небольшим выделением летучих веществ.

Полимеры, относящиеся к третьей группе медицинских отходов, имеют различные механизмы термического разложения. Активное термическое разложение нитриловых перчаток, сопровождающееся потерей начальной массы около 80%, происходит в интервале температур 400–500°C. В этом случае возможно образование таких продуктов, как синильная кислота, акрилонитрил, винилацетонитрил и аммиак [25]. Выход смолы достигает 65%, а выход газа ~13%.

Термическое разложение клеенки с ПВХ покрытием характеризуется тремя различными температурными диапазонами. В первом диапазоне (283–340°C) происходит дегидрохлорирование ПВХ [26]. Второй диапазон (418–528°C) связан с выходом органических летучих продуктов при разложении клеенки. И, наконец, в интервале температур от 586 до 806°C образец клеенки претерпевает потерю массы на 7.54% от первоначальной массы, медленно приближаясь к конечной массе остатка 37.27%. Эта стадия процесса связана с карбонизацией органического остатка, а также с разложением неорганического вещества [27].

Пиролиз резинового жгута происходит в две стадии: до 400°C и в диапазоне от 400 до 500°C. Первая стадия в основном связана с выделением серы и разрушением органической структуры исходной

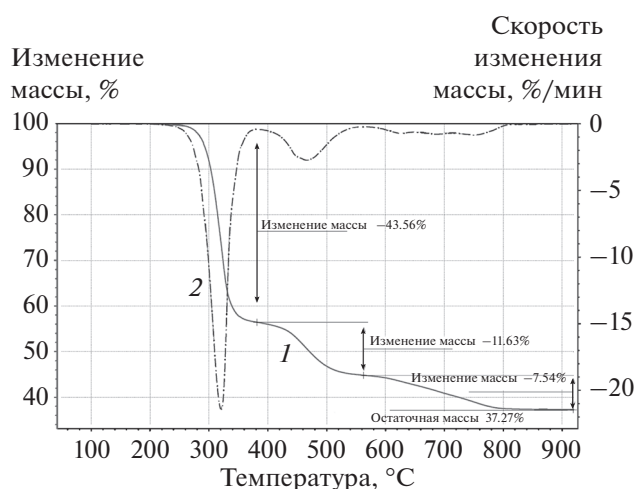


Рис. 3. Кривые для клеенки с ПВХ-покрытием при $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$: 1 – ТГ, 2 – ДТГ.

макромолекулы. При этом основным продуктом пиролиза является смола. На втором этапе происходит дальнейшее разложение органического вещества с выделением смолы.

Данные ТГ-ДТГ-анализа компонентов смеси медицинских отходов были использованы для определения кинетических параметров процесса их разложения. Как отмечено выше, основные компоненты медицинских отходов характеризуются однородной структурой, а их разложение описывается одностадийной реакцией. Наиболее сложное поведение ТГ-ДТГ-кривой наблюдается для клеенки с ПВХ-покрытием, которая была выбрана в качестве примера для иллюстрации процедуры определения кинетических параметров процесса. Подробные кривые потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ), полученные при ТГ-ДТГ-анализе клеенки с ПВХ-покрытием, показаны на рис. 3. Термическое разложение клеенки протекает в три стадии при соответствующем увеличении температуры процесса.

Кинетические параметры компонентов медицинских отходов определялись исходя из зависимости степени конверсии α от времени процесса t . Основное кинетическое уравнение может быть записано в виде

$$d\alpha/dt = k(T)(1 - \alpha)^n, \quad \alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

Здесь m_0 — начальная масса стадии процесса, m_t — текущая масса, m_f — конечная масса стадии процесса. Константа скорости реакции k обычно выражается в форме Аррениуса: $k(T) = A \exp(-E/RT)$, где A — предэкспоненциальный коэффициент (мин⁻¹), E — энергия активации (кДж/моль), R — универсальная газовая постоянная. В предположении, что пиролиз компонентов медицинских отходов явля-

ется реакцией первого порядка ($n = 1$), уравнение (1) при постоянной скорости нагрева $\beta = dT/dt$ принимает вид

$$d\alpha/dT = A\beta^{-1}(1 - \alpha)\exp(-E/(RT)). \quad (2)$$

Имеется много методов для определения кинетических параметров A и E на основе уравнения (2) [28]. Прямой метод, использующий данные ТГ-ДТГ-анализа, позволяет изобразить зависимость $k(T)$ в координатах $\lg k-1/T$ в виде прямой линии. Соответствующая аппроксимация для трех стадий разложения клеенки с ПВХ-покрытием показана на рис. 4. Экспериментальные точки, полученные при $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$, взяты из данных ТГ-ДТГ-анализа (рис. 3). Прямые линии, представляющие собой подгонку к экспериментальным данным методом наименьших квадратов, позволяют определить кинетические параметры соответствующих стадий.

Кинетические параметры компонентов медицинских отходов, которые были получены описанным выше способом, представлены в табл. 2. Углеводсодержащие компоненты имеют сходные энергии активации и разлагаются при $290-370^\circ\text{C}$ с максимальной скоростью потери массы при 340°C , что согласуется с имеющимися данными [15]. Разложение медицинских пластиковых отходов происходит при $330-470^\circ\text{C}$ с $T_{\max} \approx 460^\circ\text{C}$ на ДТГ-кривой. Примерно такие же результаты были получены в более ранних исследованиях пиролиза пластиковых отходов [29, 30]. Термическое разложение клеенки с ПВХ-покрытием и резинового жгута проводится соответственно в три и два этапа, что свидетельствует о сложной структуре этих компонентов, входящих в состав медицинских отходов. Следует отметить, что кинетика пиролиза клеенки с ПВХ-покрытием на первой ста-

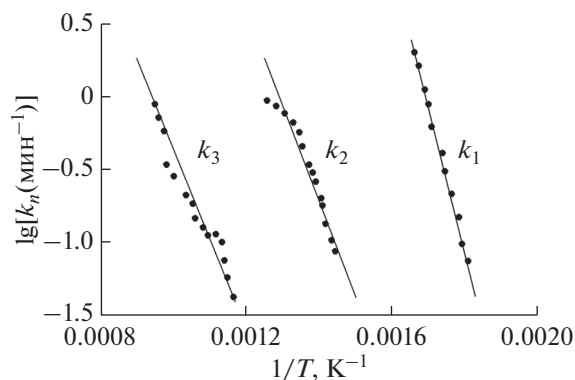


Рис. 4. Константы скорости разложения клеенки с ПВХ-покрытием.

дии несколько отличается от пиролиза чистого ПВХ, для которого наблюдаются две параллельные реакции для процесса дегидрохлорирования [31].

Сравнение данных ТГ-ДТГ-анализа для клеенки с расчетом по формуле (2) показано на рис. 5. Данные приведены для двух значений скорости нагрева: $\beta = 10$ и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Видно, что кинетические параметры, полученные при $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$, хорошо описывают данные термогравиметрического анализа для других значений этого параметра. ТГ-кривая смещается вправо при увеличении скорости нагрева, и значение T_{\max} также перемещается в сторону более высоких температур с одновременным расширением температурного диапазона реакции. Причина в том, что при более быстром нагреве до определенной температуры время процесса уменьшается. В этом случае органическая масса образца не успевает достичь такой же степени разложения, как при низкой скорости нагрева до той же температуры.

Таблица 2. Кинетические параметры разложения компонентов смеси

Материал	Стадия	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$A, \text{мин}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
Бумага	1	325–370	350	79.19	9.59×10^{11}	147.3
Вата	1	290–360	334	79.55	1.89×10^{10}	124.7
Бинты	1	305–375	349	79.67	9.09×10^9	123.6
Пищевые отходы	1	270–336	298	72.76	3.28×10^{13}	153.1
Пакеты	1	437–496	470	66.14	1.69×10^{20}	286.8
Контейнеры	1	435–496	470	99.82	3.31×10^{19}	277.1
Покрывала	1	430–475	455	98.19	4.15×10^{26}	372.4
Перчатки	1	414–474	450	87.45	3.08×10^{13}	191.0
Клеенка	1	283–340	320	43.56	1.54×10^{16}	183.4
	2	418–528	465	11.63	6.29×10^6	104.5
	3	586–806	751	7.54	6.13×10^5	117.5
Жгуты	1	310–492	447	60.63	7.00×10^4	72.9
	2	643–733	699	7.22	3.37×10^{11}	228.0

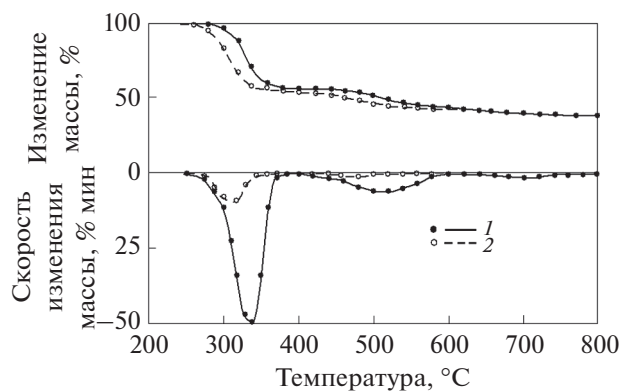


Рис. 5. Сравнение данных ТГ и ДТГ-анализа (точки) с результатами кинетического расчета (линии) для клеенки с ПВХ покрытием при: 1 – $\beta = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$, 2 – 10.

Данные кинетического анализа компонентов медицинских отходов, приведенные в табл. 2, использованы для моделирования процесса разложения отходов в лабораторной установке. Первая группа экспериментов была проведена с клеенкой, для которой наблюдается наиболее сложная температурная зависимость ТГ-кривой. Сравнение полученных экспериментальных данных, а также данных ТГ-анализа с результатами кинетических расчетов показано на рис. 6. Измеренные значения потери массы испытуемого материала в реакторе с неподвижным слоем были получены при следующих условиях. Материал нагревался от начальной до конечной температуры со скоростью $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующим охлаждением реактора со скоростью $\beta = -10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Результаты расчетов и данные эксперимента совпадают. Разница между ТГ-кривой и данными расчета объясняется тем, что ТГ-анализ не учитывает последующее медленное охлаждение образца, приводящее к допол-

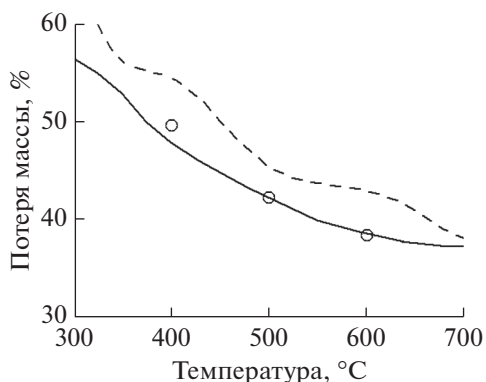


Рис. 6. Сравнение экспериментальных данных, полученных в реакторе с неподвижным слоем (кружки), с данными ТГ-анализа (штриховая линия) и результатами кинетического расчета (сплошная линия) для клеенки с ПВХ-покрытием.

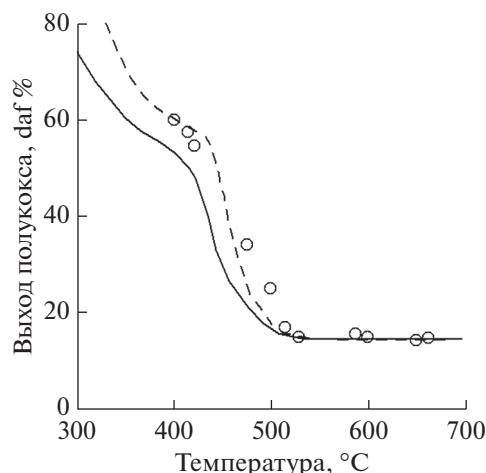


Рис. 7. Сравнение экспериментальных данных, полученных в реакторе с неподвижным слоем (кружки), с данными ТГ-анализа (штриховая линия) и результатами кинетического расчета (сплошная линия) для смеси медицинских отходов.

нительному увеличению степени разложения образца.

Следующая группа экспериментов и расчетов была проведена со смесью медицинских отходов, состав которых приведен в табл. 1. Расчеты проводились с помощью формулы (2) с учетом массового содержания компонентов в смеси, а также их индивидуальных составляющих в случае многостадийного процесса. Результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных приведены на рис. 7. Экспериментальные точки лежат выше теоретической кривой. Причину расхождения можно объяснить таким образом. В предыдущем случае было возможно добиться плотной упаковки тестируемого образца внутри реактора. В данном случае изучено термическое разложение смеси, состоящей из разнородных материалов, которые имеют различные плотности. Отсутствие плотной упаковки для смеси медицинских отходов привело к значительному градиенту температуры внутри реактора. Это видно из рис. 8, на котором показана дина-

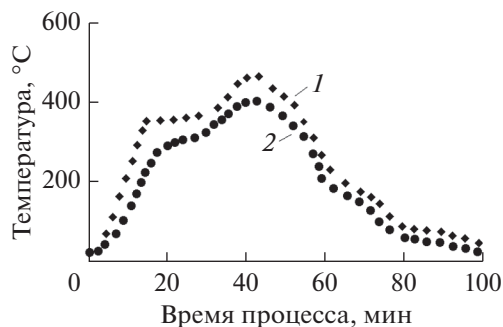


Рис. 8. Поведение температуры в реакторе с неподвижным слоем: 1 – стенка реактора, 2 – центр реактора.

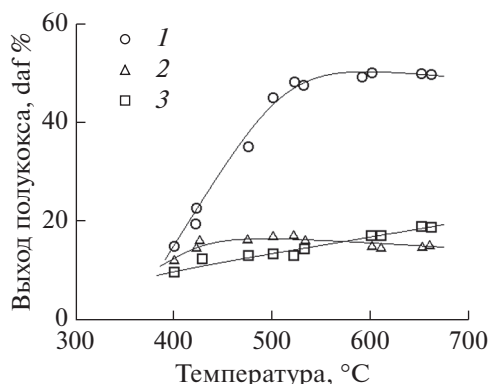


Рис. 9. Выход продуктов из смеси медицинских отходов в зависимости от температуры: точки – экспериментальные данные, линии – подгонка методом наименьших квадратов; 1 – смола, 2 – вода, 3 – газ.

мика изменения температуры на стенке и в центре реактора. Поскольку температура процесса измерялась с помощью термопары, расположенной на стенке реактора, температура внутри реактора была ниже. Это привело к снижению степени разложения испытуемой смеси и, соответственно, к смещению экспериментальных точек вверх (рис. 7).

Зависимость выхода жидких и газообразных продуктов пиролиза от температуры процесса показана на рис. 9. Основным продуктом термического разложения смеси медицинских отходов при температуре выше 500°C является смола, содержание которой увеличивается с 16% при $T = 400^\circ\text{C}$ до 50% при 600°C в расчете на сухую беззольную массу (daf %). Термическое разложение первой группы медицинских отходов происходит при температуре ниже 400°C (см. табл. 2). Максимальный выход смолы, достигающий 60 daf % для бумаги и 49 daf % для хлопка, наблюдается при температуре около 340°C [32, 33]. Разложение пластиковых отходов происходит в узком интервале температур от 430 до 490°C и сопровождается практически полным превращением органической массы в смолу [23]. Вклад третьей группы медицинских отходов в общий выход смолы невелик из-за их низкого содержания в смеси.

Поведение неконденсируемого газа характеризуется линейным ростом выхода от 10 до 19 daf % при повышении температуры с 400 до 600°C. Этот компонент продуктов пиролиза состоит в основном из CO_2 , H_2 , CO и C_nH_m . Концентрация H_2 и CO_2 в общем объеме газа уменьшается с ростом температуры, а концентрация CO и углеводородов увеличивается. Состав газа при $T = 600^\circ\text{C}$ показан на рис. 10.

Содержание воды в продуктах пиролиза слабо зависит от температуры процесса и составляет примерно 15 daf %. Поскольку влажность исследуемых компонентов смеси медицинских отходов низкая,

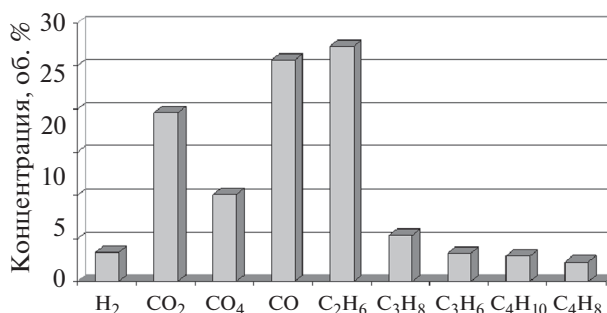


Рис. 10. Состав газообразных продуктов пиролиза медицинских отходов при 600°C.

пирогенная вода образуется в основном за счет выделения и последующей стабилизации гидроксильных радикалов при разложении органической массы углеводных компонентов смеси.

Результаты исследования пиролиза медицинских отходов в реакторе с неподвижным слоем позволяют определить элементный баланс различных компонентов продуктов пиролиза. Соответствующая диаграмма, которая изображает распределение элементов между твердыми, жидкими и газообразными продуктами при различных температурах, показана на рис. 11. Углерод при низкой температуре ($T = 400^\circ\text{C}$) содержится в основном в полукоксе. Повышение температуры приводит к переходу этого элемента в жидкие и газообразные продукты. Примерно такое же поведение наблюдается для водорода. Хлор выделяется в газовую фазу в форме HCl на начальной стадии процесса и сохраняет свое фазовое состояние при повышении температуры. Небольшое количество азота в продуктах пиролиза остается в полукоксе при всех температурах. Кислород перераспределяется между жидкими и газообразными продуктами пиролиза и в основном находится в пирогенетической воде.

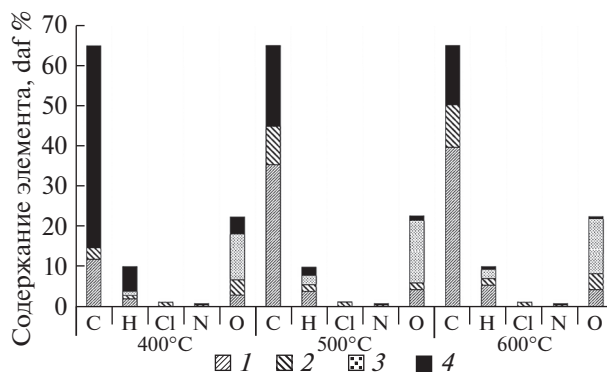


Рис. 11. Элементный баланс различных компонентов продуктов пиролиза: 1 – смола, 2 – газ, 3 – вода, 4 – полукокс.

Медицинские отходы содержат небольшое количество хлорсодержащих компонентов, которые в данном исследовании представлены клеенкой с ПВХ-покрытием. Присутствие хлора и молекулярного кислорода при термической переработке органических материалов приводит к образованию значительного количества чрезвычайно токсичных PCDD/Fs [34]. Эти соединения образуются также в нейтральной атмосфере, типичной для пиролиза, из-за внутреннего кислорода, который содержится в углеводсодержащих материалах. Поскольку концентрация PCDD/Fs в продуктах термической переработки отходов очень низкая, технологии удаления отходов требуют дорогостоящих систем очистки от этих токсичных соединений [35].

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что концентрация PCDD/Fs в продуктах пиролиза значительно ниже, чем в продуктах прямого сжигания твердых отходов [36]. Экспериментальное исследование образования PCDD/Fs при пиролизе и сжигании смеси пластических материалов, в том числе ПВХ, показало, что концентрация ПВХ является основным параметром процесса, ответственным за образование PCDD/Fs [37]. Эксперименты по сжиганию проводились в условиях низкого содержания кислорода (коэффициент избытка окислителя равен 0.5). В табл. 3 показано распределение PCDD/Fs между газообразными, жидкими и твердыми продуктами при пиролизе и сжигании смеси пластических материалов, которое была получено при 600°C и содержании ПВХ в смеси 3.89 вес. %. Самая высокая концентрация PCDD/Fs наблюдается в смоле, причем содержание этих соединений в пиролитической смоле более чем на два порядка ниже соответствующей величины, полученной в окислительных условиях.

Жидкие и газообразные продукты пиролиза целесообразно использовать в дальнейшем в качестве топлива для поддержания пиролитического процесса или для других энергетических нужд. При сгорании продуктов пиролиза происходит полное разложение образовавшихся ранее PCDD/Fs. Для устранения вторичного образования этих соединений необходимо очистить исходное топливо (продукты пиролиза) от хлорсодержащих компонентов.

Таблица 3. Концентрации PCDD/Fs (пг-ТЕQ/г¹) в продуктах пиролиза и сжигания твердых отходов, содержащих ПВХ [37]

Продукты	Пиролиз	Сжигание
Газ	0.312	111.393
Смола	5.945	1240.848
Полукок	0.820	1.531

¹ пг-ТЕQ/г – пикограмм в токсичном эквиваленте (в пересчете на 2,3,6,7-тетрахлоридибензодиоксин) на грамм продукта.

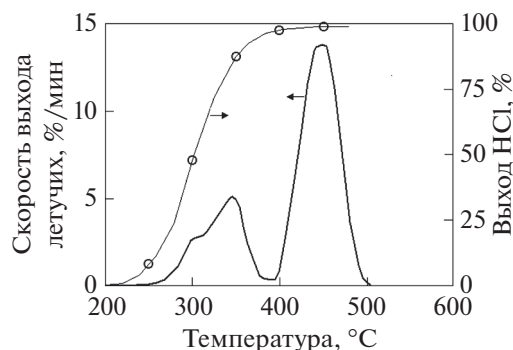


Рис. 12. Суммарная ДТГ-кривая для смеси медицинских отходов в сравнении с выходом HCl: точки – экспериментальные данные, линия – подгонка методом наименьших квадратов.

Основным хлорсодержащим компонентом в продуктах пиролиза является HCl, который выделяется в газовую фазу на начальной стадии процесса [27]. Для изучения динамики выхода HCl в данной работе проведены дополнительные эксперименты с использованием как динамического, так и изотермического режимов. Поглощение HCl осуществлялось с использованием двух последовательно расположенных поглотителей, заполненных дистиллированной водой, через которые пропускались летучие продукты пиролиза. Кривая выхода HCl, построенная с использованием метода наименьших квадратов для подгонки к экспериментальным данным, показана на рис. 12. Результаты сравниваются с динамикой выделения летучих веществ (суммарная ДТГ-кривая), что позволяет выделить две стадии процесса пиролиза. Выделение HCl в газовую фазу полностью завершается на первой стадии процесса в интервале температур от 250 до 400°C. На этой стадии высвобождается около 15% смолы, 10% воды и 10% газа (см. рис. 9). Основная часть смолы (около 35%) высвобождается на второй стадии процесса.

Полученные результаты позволяют предложить наиболее приемлемый с экологической точки зрения способ термической переработки медицинских отходов, основой которого является двухстадийный пиролиз. На первой стадии процесса при температуре, не превышающей 400°C, выделяется HCl. После конденсации жидких продуктов пиролиза, выделяющихся на этой стадии, газообразные продукты промываются холодным щелочным раствором, что обеспечивает их очистку от HCl. Полученный газ пиролиза может быть использован как энергетический ресурс для обеспечения собственных нужд или в качестве внешнего топлива для сторонних энергопотребителей. Сжигание очищенных продуктов пиролиза вместе с основной частью смолы, выделяющейся на второй стадии процесса, позволяет избежать вторичного образования PCDD/Fs. Такой двухстадийный про-

цесс обеспечивает минимальные выбросы полихлорированных диоксинов в окружающую среду, что исключает дополнительные расходы, необходимые для очистки продуктов пиролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные ТГ-ДТГ-анализа позволяют представить пиролиз смеси медицинских отходов в виде двухстадийного процесса. На первой стадии процесса в интервале температур 250–400°C происходит разложение углеводных компонентов смеси. Термическое разложение компонентов, содержащих пластические материалы, происходит на второй стадии процесса при температурах от 400–600°C. Кинетические параметры термического разложения компонентов смеси, полученные с использованием данных ТГ-ДТГ-анализа, дают достаточно хорошее описание поведения смеси в реакторе пиролиза с неподвижным слоем.

Экспериментальное исследование процесса пиролиза в реакторе с неподвижным слоем показывает, что основным продуктом термического разложения медицинских отходов при температурах выше 500°C является пиролитическая смола, содержание которой увеличивается с 16 daf % при $T = 400^\circ\text{C}$ до 50 daf % при 600°C. Выход неконденсируемого газа характеризуется линейным ростом от 10 до 19 daf % при повышении температуры от 400 до 600°C. Выход воды незначительно зависит от температуры процесса и приблизительно равен 15 daf %.

Результаты элементного баланса и дополнительные эксперименты по эмиссии хлора показывают, что хлор выделяется в газовую фазу в виде HCl на первой стадии процесса в интервале температур от 250 до 400°C. Очистка газа от HCl позволяет использовать смесь жидких и газообразных продуктов пиролиза в качестве топлива для различных энергетических потребностей с минимальными выбросами полихлорированных диоксинов в окружающую среду, которые не образуются при отсутствии соединений хлора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № RFMEFI57617X0101).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hossain M.S., Santhanam A., Norulaini N.A., Omar A.K. Clinical Solid Waste Management Practices and Its Impact on Human Health and Environment – A Review // *Waste Management*. 2011. V. 31. Iss. 4. P. 754.
- Windfeld E.S., Brooks M.S.-L. Medical Waste Management – A Review // *J. Environ. Manage.* 2015. V. 163. P. 98.
- Hong J., Zhan S., Yu Z., Hong J., Qi C. Life-cycle Environmental and Economic Assessment of Medical Waste Treatment // *J. Cleaner Production*. 2018. V. 174. P. 65.
- Xie R., Li W., Li J., Wu B., Yi J. Emissions Investigation for a Novel Medical Waste Incinerator // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 166. Iss. 1. P. 365.
- Солдатенко Н.А., Карманов В.В., Вайсман Я.И., Самутин Н.М. Обеспечение безопасности при термической утилизации медицинских отходов, содержащих поливинилхлорид // *Гигиена и санитария*. 2013. Т. 92. № 1. С. 42.
- Bujak J. Thermal Treatment of Medical Waste in a Rotary Kiln // *J. Environ. Manage.* 2015. V. 162. P. 139.
- Лавренов В.А., Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А. Двухстадийная пиролитическая конверсия различных видов биомассы в синтез-газ // *ТВТ*. 2016. Т. 54. № 6. С. 950.
- Gerasimov G.Y. Comparative Analysis of PCDD/Fs Formation During Pyrolysis and Incineration of Medical Waste // *IOP Conf. Ser.: Earth and Environ. Sci.* 2019. V. 272. Iss. 2. 022116.
- Czajczyńska D., Anguilano L., Ghazal H., Krzyzyska R., Reynolds A.J., Spencer N., Jouhara H. Potential of Pyrolysis Processes in the Waste Management Sector // *Therm. Sci. Eng. Prog.* 2017. V. 3. P. 171.
- Campuzano F., Brown R.C., Martinez J.D. Auger Reactors for Pyrolysis of Biomass and Wastes // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2019. V. 102. P. 372.
- Xue Y., Zhou S., Brown R.C., Kelcar A., Bai X. Fast Pyrolysis of Biomass and Waste Plastic in a Fluidized Bed Reactor // *Fuel*. 2015. V. 156. P. 40.
- Gerasimov G., Khaskhachikh V., Potapov O., Dvoskin G., Kornileva V., Dudkina L. Pyrolysis of Sewage Sludge by Solid Heat Carrier // *Waste Management*. 2019. V. 87. P. 218.
- Martínez J.D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M.V., Mastral A.M. Waste Tyre Pyrolysis – A Review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2013. V. 23. P. 179.
- Fu P., Bai X., Yi W., Li Z., Li Y. Fast Pyrolysis of Wheat Straw in a Dual Concentric Rotary Cylinder Reactor with Ceramic Balls as Recirculated Heat Carrier // *Energy Convers. Manage.* 2018. V. 171. P. 855.
- Deng N., Zhang Y.-f., Wang Y. Thermogravimetric Analysis and Kinetic Study on Pyrolysis of Representative Medical Waste Composition // *Waste Management*. 2008. V. 28. Iss. 9. P. 1572.
- Yan J.H., Zhu H.M., Jiang X.G., Chi Y., Cen K.F. Analysis of Volatile Species Kinetics During Typical Medical Waste Materials Pyrolysis Using a Distributed Activation Energy Model // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162. Iss. 2–3. P. 646.
- Qin L., Han J., Zhao B., Wang Y., Chen W., Xing F. Thermal Degradation of Medical Plastic Waste by in-situ FTIR, TG-MS and TG-GC/MS Coupled Analyses // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2018. V. 136. P. 132.
- Fang S., Jiang L., Li P., Bai J., Chang C. Study on Pyrolysis Products Characteristics of Medical Waste and Condensation of the Pyrolysis Oil // *Energy*. 2020. V. 195. 116969.
- López A., de Marco L., Caballero B.M., Laresgoiti M.F., Adrados A. Dechlorination of Fuels in Pyrolysis of PVC Containing Plastic Wastes // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. Iss. 2. P. 253.
- Санитарно-эпидемиологические требования к обращению с медицинскими отходами: СанПиН 2.1.7.2790-10. М.: Роспотребнадзор, 2011.

21. Кузьмин П.С. Компонентный состав отходов. Казань: Дом печати, 2007.
22. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1781.
23. Onwudili J.A., Insura N., Williams P.T. Composition of Products from the Pyrolysis of Polyethylene and Polystyrene in a Closed Batch Reactor: Effects of Temperature and Residence Time // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2009. V. 86. P. 293.
24. Abbas-Abadi M.S., Haghighi M.N., Yeganeh H., McDonald A.G. Evaluation of Pyrolysis Process Parameters on Polypropylene Degradation Products // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2014. V. 109. P. 272.
25. Pappa A., Miki K., Agapiou A., Karma S., Pallis G.C., Statheropoulos M., Burke M. TG-MS Analysis of Nitrile Butadiene Rubber Blends (NBR/PVC) // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2011. V. 92. P. 106.
26. Castro A., Soares D., Vilarinho C., Castro F. Kinetics of Thermal de-Chlorination of PVC under Pyrolytic Conditions // *Waste Manage.* 2012. V. 32. P. 847.
27. Lu P., Huang Q., (Thanos) Bourtsalas A.C., Themelis N.J., Chi Y., Yan J. Review on Fate of Chlorine During Thermal Processing of Solid Wastes // *J. Environ. Sci.* 2019. V. 78. P. 13.
28. Li S., Yue C. Study of Different Kinetic Models for Oil Shale Pyrolysis // *Fuel Process. Technol.* 2004. V. 85. P. 51.
29. Zhou L., Wang Y., Huang Q., Cai J. Thermogravimetric Characteristics and Kinetic of Plastic and Biomass Blends co-Pyrolysis // *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87. P. 963.
30. Paraschiv M., Kuncser R., Tazerout M., Prisecaru T. New Energy Value Chain Through Pyrolysis of Hospital Plastic Waste // *Appl. Therm. Eng.* 2015. V. 87. P. 424.
31. Kim S. Pyrolysis Kinetics of Waste PVC Pipe // *Waste Manage.* 2001. V. 21. P. 609.
32. Ridout A.J., Carrier M., Görgens J. Fast Pyrolysis of Low and High Ash Paper Waste Sludge: Influence of Reactor Temperature and Pellet Size // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2015. V. 111. P. 64.
33. Çağlar A., Demirbaş A. Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Pyrolysis // *Energy Convers. Manage.* 2000. V. 41. P. 1749.
34. Altarawneh M., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M., Mackie J.C. Mechanisms for Formation, Chlorination, Dechlorination, and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2009. V. 35. P. 245.
35. Gerasimov G. Modeling Study of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans Behavior in Flue Gases under Electron Beam Irradiation // *Chemosphere*. 2016. V. 158. P. 100.
36. Conesa J.A., Fullana A., Font R. Dioxin Production During the Thermal Treatment of Meat and Bone Meal Residues // *Chemosphere*. 2005. V. 59. P. 85.
37. Joung H.-T., Seo Y.-C., Kim K.-H., Seo Y.-C. Effects of Oxygen, Catalyst and PVC on the Formation of PCDDs, PCDFs, and Dioxin-like PCBs in Pyrolysis Products of Automobile Residues // *Chemosphere*. 2006. V. 65. P. 1481.