



Ц

Pulp

еллюлоза

Б

Paper

умага

К

Board

артон

09 [2015]

- С востока — на запад. “Старт” цикла.
- От корреспондентов “ЦБК”: ОЭЗ “Алабуга”; Брянск; дела макулатурные; профобразование...
- Обзор Рынка: новые целлюлозные заводы?
- Статистика: сентябрь и 9 месяцев 2015 г.
- Интервью: СибГипробум и АО “ГОТЭК”.
- “Дискуссионный Клуб”: о чем будут говорить в Праге?
- Наука и технология: новые разработки.
- Оборудование: PAP CEL; ROSSET...
- Экология — снова об отходах.
- За рубежом: CLEV; Voith; Andritz; Sael; Iggesund.
- Выставки '2016.
- 101 год назад.

УДК 676.08

ББК 35.09

Особенности выбора направления утилизации и обезвреживания некоторых видов отходов ЦБП

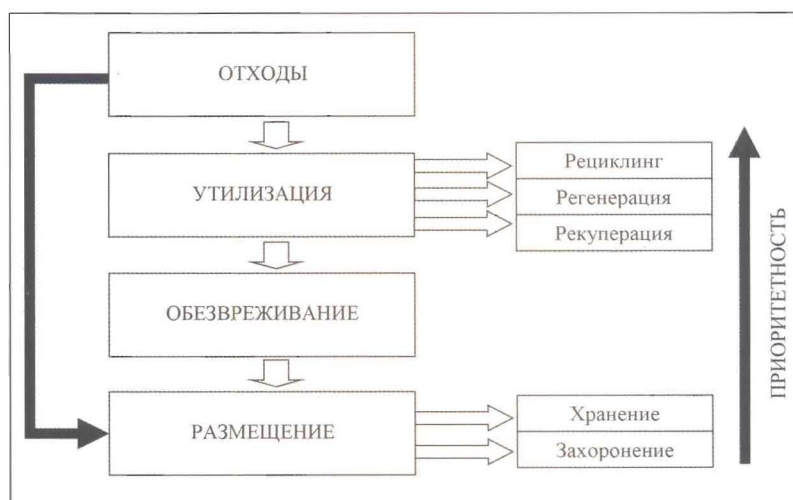
Е. А. Васильева, аспирант,
Л. М. Исянов, к. т. н., профессор,
С. Н. Смородин, к. т. н., доцент

В целлюлозно-бумажной промышленности образуются различные виды отходов:

- ✓ осадки и шламы от очистки сточных вод на локальных и общезаводских очистных сооружениях;
- ✓ «тяжелые» и «легкие» отходы от роспуска макулатуры;
- ✓ зола от совместного сжигания древесных отходов и обезвоженного избыточного ила и др.

В настоящее время значительное количество вышеуказанных отходов направляется на размещение, что приводит к отчуждению больших территорий и увеличению нагрузки на объекты окружающей среды.

Как видно из **рисунка**, более высокую ступень в иерархии способов обращения с отходами, в том числе с экономической точки зрения, занимает «утилизация». Ступенью ниже стоит «обезвреживание», так как этот способ обращения обычно связан с образованием вторичных видов отходов, менее опасных для окружающей среды, чем первичные, например,



Иерархия видов деятельности по обращению с опасными отходами [1]

зола. Наиболее низкой ступенью является «размещение» отходов.

Выбор конкретного уровня в иерархии обращения с отходами зависит от многих факторов: химического состава отхода, его энергетической ценности, расходов на подготовку и транспортировку.

Для регенерации или рекуперации отходов их состав должен удовлетворять требованиям технологических регламентов, причем реальную возможность использования отходов или их компонентов следует

подтвердить экспериментом.

Такой подход к обращению с отходами необходим для эффективной интеграции отходов ЦБП и доступных технологий их использования и обезвреживания в государственный кадастр отходов.

Государственный кадастр включает в себя банк данных об отходах и технологиях их утилизации и обезвреживания[1]. Но создание единого банка данных, по нашему мнению, не приведет к положительному эффекту без учета отраслевой специфики и

географических особенностей регионов. С этой точки зрения, к основным принципам разработки региональных кадастров можно отнести многовариантность технологий утилизации с учетом экономических, экологических и социальных аспектов.

Одним из источников образования отходов, пригодных для утилизации, является технология облагораживания макулатуры при производстве санитарно-гигиенических видов бумаги. Количество образующегося шлама от облагораживания на рабочую массу составляет для одного предприятия около 50 тыс. т/год. При выборе в качестве потребителя этого отхода цементного производства следует ориентироваться на производительность последнего около 1,5 млн т/год. Тогда добавка этого вида отхода к традиционным сырьевым материалам составит не более 3 %.

В табл. 1 приведен химический состав обезвоженного шлама от очистки сточных вод при роспуске и облагораживании макулатуры при производстве санитарно-гигиенических видов бумаги, а также характеристики клинкера, предназначенного для производства портландцемента, и природных компонентов, используемых в качестве сырья: известняка и глины [2].

Химический состав материалов, представленных в табл. 1, был определен по ГОСТ 5382-91 [3]. Данные таблицы показывают, что содержания основных элементов в сырьевых материалах, шламе и клинкере сопоставимы, что является предпосылкой для определения пригодности шлама в качестве добавки.

Эксплуатационные свойства цемента определяются содержанием в клинкере следующих минералов:

- трехкальциевого силиката (алит) – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S);
- двухкальциевого силиката (белит) – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S);
- трехкальциевого алюмината – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A);
- четырехкальциевого алюмоферрита – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF).

Таблица 1.
Сравнительная характеристика шлама от облагораживания макулатуры, известняка, глины и клинкера

Измеряемый показатель	Значение показателя			
	шлам	известняк	глина	клинкер
Влажность, %	47,7	5,83	-	-
Потери при прокаливании, в расчете на сухую массу, %	55,89	37,99	8,08	0,70
CaO, %	26,70	48,72	5,05	63,57
SiO ₂ , %	8,88	6,19	61,95	20,76
Al ₂ O ₃ , %	7,37	1,73	13,21	4,57
Fe ₂ O ₃ , %	0,48	0,61	4,42	2,95
MgO, %	0,44	1,33	2,62	2,85
K ₂ O, %	0,13	1,0	2,9	1,89
Na ₂ O, %	0,11	0,02	0,60	0,09
SO ₃ , %	0	0,03	0,38	1,38

Таблица 2.
Минералогический состав образцов клинкера с добавлением шлама от облагораживания макулатуры

№ пробы	C ₃ S, %	C ₂ S, %	C ₃ A, %	C ₄ AF, %	CaO, %
Рабочая	57,93	21,09	5,21	8,41	2,52
1*	61,48	17,47	5,32	9,07	2,41
2**	56,54	21,80	7,54	6,99	-
3***	55,53	21,88	6,51	7,50	1,84
Допустимые пределы изменения	42-65	15-30	5-10	5-15	0,5-2,5

*Доля шлама в пробе – 1,5 %; **доля шлама в пробе – 2,25 %; ***доля шлама в пробе – 3,0 % [5].

Содержание в клинкере C_3S и C_3A определяет раннюю прочность цемента, кроме того алит значительно влияет на скорость гидратации. Содержание белита определяет более позднюю прочность цемента и размалываемость клинкера [4].

Наряду с основными минералами, в клинкере присутствует свободный оксид кальция ($\text{CaO}_{\text{св}}$). Низкое содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ снижает активность клинкера и приводит к снижению прочности цемента.

Результаты проведенных на опытных образцах исследований приведены в табл. 2.

Минералогический состав проб определялся на дифрактометре XRD D4 ENDEAVOR методом рентгеновской дифрактометрии.

Как видно из табл. 2, при добавке шлама в клинкер от 1,5 до 3 % содержание основных клинкерных минералов соответствует допустимым пределам изменения.

Экономическая целесообразность утилизации обезвоженного шлама в цементной промышленности зависит от нескольких факторов. В случае если источник образования шлама и потребитель находятся вблизи друг от друга, то транспортные расходы на доставку

Таблица 3.

Морфологический состав «легких» отходов

Компоненты	Содержание в отходе, %	
	при производстве картона	при производстве СГБ
Бумага и картон	18,62	77,82
Полипропилен (ПП)	31,23	3,69
Полиэтилен (ПЭ)	23,85	2,89
Прочее*	26,3	15,60

*Прочие синтетические полимеры: ПЭТФ, ПС, ПВХ; древесина; резина; металлы; текстиль и др.

Таблица 4.

Теплота сгорания отходов от производства бумаги и картона из макулатуры

Измеряемый показатель	Значение показателя		
	шлам от облагораживания	осадок от очистки сточных вод	«легкие» отходы
Влажность, %	47,7	70,5	75
Зольность на с.м., %	42,85	3,29	12,5
Высшая теплота сгорания, кДж/кг	3573	9909	37152

шлама будут относительно невелики. При значительном удалении от потребителя статья транспортных расходов может быть преобладающей. В этом случае предпочтительной представляется следующая схема. Обезвоженный шлам в непосредственной близости от источника образования подвергается сушке и сжигается. Образующийся зольный остаток составляет не более 25 % от исходного количества, что существенно сокращает транспортные расходы.

Также одним из возможных направлений утилизации шлама является его использование при стабилизации слабых грунтов, которые распространены, например, на территории Ленинградской области.

Известны и другие направления утилизации шлама от облагораживания макулатуры. Шлам может быть использован в качестве выгорающей добавки при производстве поризованных кирпичей и керамзита. Однако для устойчивой работы предприятия,

производящего СГБ, целесообразно иметь несколько потребителей отходов в пределах территории одного региона. В этом случае исключается ситуация, когда в силу обстоятельств отход не может быть передан потребителю и отсутствуют условия для его хранения в течение длительного времени на территории предприятия.

Для других видов отходов установлена целесообразность термического обезвреживания с последующим использованием образующейся золы. К таким видам отходов относятся «легкие» отходы от роспуска макулатуры при производстве картона и СГБ, осадки с общезаводских очистных сооружений и избыточный активный ил, а также древесные отходы. Количество осадков от очистки сточных вод на рабочую массу составляет около 20 тыс. т/год, а количество «легких» отходов – 200 т/год.

Морфологический и химический составы «легких» отходов от роспуска макулатуры зависят от загрязненности

используемой макулатуры и степени очистки бумажного волокна.

В табл. 3 приведены результаты морфологического анализа равно-весно сухих проб «легких» отходов от роспуска макулатуры при производстве картона и санитарных бумаг.

Как видно из табл. 3, при производстве картона большую часть «легких» отходов составляют полиолефины: полиэтилены высокого и низкого давления и полипропилен. Содержание минеральной части незначительно.

Первоначально была изучена возможность утилизации полимерной составляющей этих отходов. Установлено, что трудности, возникающие при переработке «легких» отходов в высокотехнологичные изделия, связаны, с одной стороны, с термодинамической несовместимостью указанных полимеров, а с другой – с наличием неполимерных включений: металлов, стекла и др.

В силу этих обстоятельств экономическая целесообразность утилизации этих отходов должна быть установлена дополнительно.

Теплотворная способность осадка от очистки сточных вод и «легких» отходов при производстве картона, а также шлама от облагораживания макулатуры при производстве СГБ представлены в табл. 4. Данные, приведенные в таблице, получены по методике с использованием калориметрической бомбы.

Известно, что для сжигания отходов в качестве самостоятельного топлива их теплота сгорания на рабочую массу должна быть не менее 7,0 МДж/кг [6]. С этой точки зрения принципиальный интерес представляют осадок от очистки сточных вод и «лёгкие» отходы. Практическое применение данного направления требует удаления влаги с использованием современных методов. Также должна быть учтена транспортная составляющая.

При сжигании «легких» отходов должны быть учтены экологические аспекты, связанные со сжиганием полимеров.

К технологиям обезвреживания отходов в отрасли, получившим применение и развитие в последние десятилетия, относится совместное сжигание древесных отходов и обезвоженного избыточного ила (осадка) от сооружений биологической очистки сточных вод в котлах, оборудованных топками со взвешенным слоем. Для создания взвешенного слоя используется песок определенной фракции. В этой технологии образуются отходы летучей золы, улавливаемой сухим способом в электрофильтре, и донной золы, представляющей собой смесь отработанного песка и золы, осаждаемой на поде в топке. Производительность котла по топливу составляет 52,6 т/ч. Суммарное количество золы составляет около 10 тыс. т/год, в том числе, 3 тыс. т/год летучей золы и 7 тыс. т/год – донной золы.

Химический состав проб золы определялся методом атомно-эмиссионного спектрального анализа на ИСП-спектрометре «Эридан»-500.

В табл. 5 представлены данные о содержании элементов, влияющих на вяжущие свойства золы и прочностные характеристики укрепленных материалов.

При увеличении соотношения в пользу древесных отходов увеличивается доля соединений кремния и натрия в летучей золе, а содержание кальция уменьшается. Это обстоятельство должно быть учтено при выборе доли добавки золы к смесям, включающим песок или суглинки и цемент. Содержание свободного CaO в пробах золы определено в соответствии с ГОСТ 5382-91 и составляет 6,73 % для летучей золы и 1,5 % – для донной золы. Это объясняется тем, что в донной золе в основном присутствует песок с примесью золы. Также эти данные показывают, что летучая зола может применяться в дорожном строительстве, как самостоятельное медленно твердеющее вяжущее, так и в качестве активного компонента смешанного вяжущего, а донная зола может использоваться

Таблица 5.

Содержание элементов, влияющих на свойства золы и прочностные характеристики укрепленных материалов				
Элемент	Содержание, %		Концентрация, мг/кг	
	донная зола	летучая зола	донная зола	летучая зола
Si	38,33	20,56	383300	205600
Fe	0,4	0,9	4000	9000
Mg	0,4	2,7	4000	27000
Al	0,77	2,90	7700	29000
Ti	0,01	0,03	100	300
Ca	5,70	16,98	57000	169800
Na	0,7	4,1	7000	41000
K	0,47	5,30	4700	53000

при сооружении земляного полотна в качестве инертного материала, а также для стабилизации слабых грунтов.

Эта технология была отработана на опытных образцах. Кроме того, при оценке опасности данных видов отходов был определен покомпонентный состав золы методом рентгенофазного анализа. Результаты анализов показали, что основными компонентами летучей золы являются кварц (44 %), лайм (22 %) и кальцит (11 %), а донной золы – кварц (82 %) и микроклин (8 %), относящиеся к порообразующим.

Выполненные исследования позволяют рекомендовать утилизацию и обезвреживание в соответствующих направлениях следующих видов отходов:

- обезвоженного шлама от облагораживания макулатуры или зольного остатка от его сжигания;
- «легких» отходов от роспуска макулатуры при производстве картона и СГБ;
- осадков от очистки сточных вод на общезаводских очистных сооружениях;
- летучей и донной золы от совместного сжигания древесных отходов и избыточного активного ила.

Список литературы

1. Федеральный закон от 24 июня 1998г. № 89-ФЗ «Об отходах произ-

водства и потребления» // Собрание законодательства Российской Федерации. – 29 июня 1998 г. – № 26.

2. Васильева Е. А. Некоторые аспекты утилизации обезвоженных осадков от очистки сточных вод, образующихся при роспуске бумажной макулатуры / Васильева Е. А., Исянов Л. М., Серкина Л. В. // Международный семинар «Обращение с осадками от очистки промышленных и муниципальных сточных вод»: сборник материалов. – СПб.: СПб ГТУРП, 2014. – 140 с. – С. 69 – 74.

3. ГОСТ 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа», М.: ИПК издательство стандартов, 1991. – 58 с.

4. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. – М.: Мир, 1996 – 560 с., ил.

5. Исянов Л. М. Энерго- и ресурсосбережение при утилизации обезвоженного осадка от очистки сточных вод, образующегося при роспуске макулатуры / Исянов Л. М., Васильева Е. А. // II Международный семинар «Обращение с осадками от очистки промышленных и муниципальных сточных вод»: сборник материалов. – СПб.: СПб ГТУРП, 2014. – 110 с. – С. 5 – 8.

6. Матросов А. С. Управление отходами. – М.: Гардарики, 1999. – 480 с.: ил.