Утилизация и биодеградация отходов

УДК 661.152.3 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20008

Исследование возможности переработки шлака сжигания ТБО в комплексные минеральные удобрения

С. А. Герайбейли[1], Р. А. Исмайлова[2]✉

[1]Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
[2]Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и Химия», Баку, Азербайджан, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.; после доработки 29.11.2021 г.; принята в печать 02.11.2021 г.

Аннотация – Помимо природных глобальных экологических катастроф, промышленных выбросов, в том числе и отходов добычи полезных ископаемых, современное общество обеспокоено процессом накопления твердых бытовых отходов (ТБО), неизбежно сопутствующих жизнедеятельности людей. Для решения этой экологической проблемы ученые направляют свои усилия на изыскание путей использования отходов в качестве вторичного сырья. К числу технологий, способствующих утилизации ТБО, рассматривается их использование в качестве сырья для производства комплексных удобрений. Статья посвящена изучению возможностей использования отходов местной промышленности и природных ресурсов Азербайджана для повышения эффективности агропромышленного сектора страны. В качестве сырья использован шлак завода по переработки ТБО с введением в состав в качестве модификаторов фосфогипса и местного природного минерала доломита. Процесс переработки осуществлен разбавленной серной кислотой, полученной из отходов нефтеперерабатывающего завода. Изучено влияние технологических параметров сернокислотной переработки сырья на характеристики полученного комплексного удобрения. Определен предпочтительный порядок введения реагентов в процесс переработки. Варьированием соотношения компонентов сырья, концентрацией серной кислоты, температурного интервала и времени проведения процесса определены оптимальные условия переработки. Установлено, что оптимальными условиями в рассматриваемых пределах проведения переработки выбранного сырья можно считать использование 10% H_2S0_4, при температуре 40 – 50°C в течении 20 – 25 минут. Показаны роль шлака ТБО и влияние количества введенного доломита в состав сырья на увеличение механической прочности полученного комплексного удобрения.

Ключевые слова: утилизация, переработка, шлак ТБО, фосфогипс, доломит, комплексные удобрения

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 661.152.3 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20008

Research of the possibility of processing MSW combustion slag into complex mineral fertilizers

Samira A. Geraybeyli[1] and Rugiya A. Ismayilova[2]✉

[1]Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Republic of Azerbaijan
[2]Research Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry,
Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

Received: September 15, 2021; Revised: October 29, 2021; Accepted: November 2, 2021

Abstract – In addition to the global environmental catastrophe due to natural reasons, industrial emissions, including waste from mining, society is concerned about the process of accumulation of solid domestic waste (MSW), which inevitably accompanies the life of people. Researchers are focusing their efforts on finding ways to use waste as secondary raw materials. Among the technologies that contribute to the utilization of solid waste, they consider their use as a raw material for the production of complex fertilizers. The article is devoted to the study of the possibilities of using waste from the local industry and natural resources of Azerbaijan to improve the efficiency of the country's agro-industrial sector. The slag of the MSW processing plant was used as a raw material, with the addition of phosphogypsum and local natural formation of dolomite as modifiers. The refining process was carried out with dilute sulfuric acid obtained from the waste of an oil refinery. The influence of technological parameters of sulfuric acid processing of raw materials on the characteristics of the obtained complex fertilizer has been studied. The preferred order of introduction of reagents into the processing process has been determined. By varying the ratio of the components of raw materials, the concentration of sulfuric acid, the temperature range and the time of the process, the optimal processing conditions were determined. It was found that the optimal conditions within the considered limits of processing the selected raw materials can be considered the use of 10% H_2SO_4, at a temperature of 40 – 50°C for 20 minutes. The role of MSW slag and the effect of amount of dolomite introduced into the composition of raw materials to increase the mechanical strength of the resulting complex fertilizer has been substantiated.

Keywords: utilization, processing, MSW slag, phosphogypsum, dolomite, complex fertilizers.

ВВЕДЕНИЕ

Современное общество обеспокоено экологическими проблемами, связанными с накоплением промышленных и бытовых отходов, приводящими к угрозе здоровью людей загрязнением атмосферы и почвы. Для городского населения особую остроту приобретает прогрессирующее с каждым днем накопление твердых бытовых отходов [1–3].

Существующие современные технологические методы утилизации ТБО сжиганием, к сожалению, не решают проблемы. Даже при раздельном сжигании мусора в атмосферу выделяются вредные загрязнители, а также образуется остаток в виде шлака, масса которого составляет 15 – 25% исходного мусора, который вывозится на обычные свалки [4–6]. В сравнении с транспортными или промышленными отходами воздействие захоронения и сжигания ТБО характеризуются как умеренное. В этой связи предлагаются различные стратегии относительно повторного использования, утилизации и переработки ТБО [7].

На современном этапе для повышения плодородия почв используется большое разнообразие комплексных удобрений, в разработку технологий получения, которых вовлекают ТБО и модифицирующие добавки [8, 9]. Имеются сведения о переработки шлаков, образующихся от сжигания ТБО для

извлечения железа и цветных металлов [10], а также об их использовании для производства строительных материалов, в частности, в качестве эффективной корректирующей добавки к керамзитовым массам [11].

Развитие и урбанизация городов связана с проблемами хранения, утилизации и переработки бытовых и промышленных отходов, приводящих к экологическим опасностям [12]. В сложившейся ситуации немаловажным фактором является изыскание и расширение направлений использования ТБО в качестве вторичного сырья. Разработка новых направлений вторичного использования ТБО позволит решить не только экологические проблемы, уменьшив загрязнения окружающей среды, но и сократить потребность в первичном сырье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассматривая возможность замены традиционных способов получения удобрений использованием в качестве сырья ТБО отходов, можно решить вопросы охраны окружающей среды и одновременно улучшить продовольственное обеспечение населения региона. Выбор сырья базируется на анализе его практической ценности с позиции содержания в них достаточного количества питательных элементов, позволяющих подбором состава сырья и технологических приемов обеспечить удобрению качественный и количественный состав необходимый для жизнедеятельности растений.

В задачу наших исследований входило привлечение отходов местной промышленности и природных ресурсов Азербайджана в качестве сырья для переработки в комплексные минеральные удобрения.

В составе смесевого сырья были использованы:

1. Шлак Бакинского завода по переработке ТБО, построенного французской фирмой CNIM, которая является мировым лидером по производству оборудования для утилизации ТБО. Химический состав шлака показан на рисунке 1. По данным лаборатории завода, в представленной для экспериментов партии, содержание тяжелых металлов находится в пределах допустимых уровней загрязнения: Cd – 0,09 мг/кг; Ni – 2,1 мг/кг; Cu – 0,32 мг/кг; Pb – 0,17 мг/кг; Hg – следы.

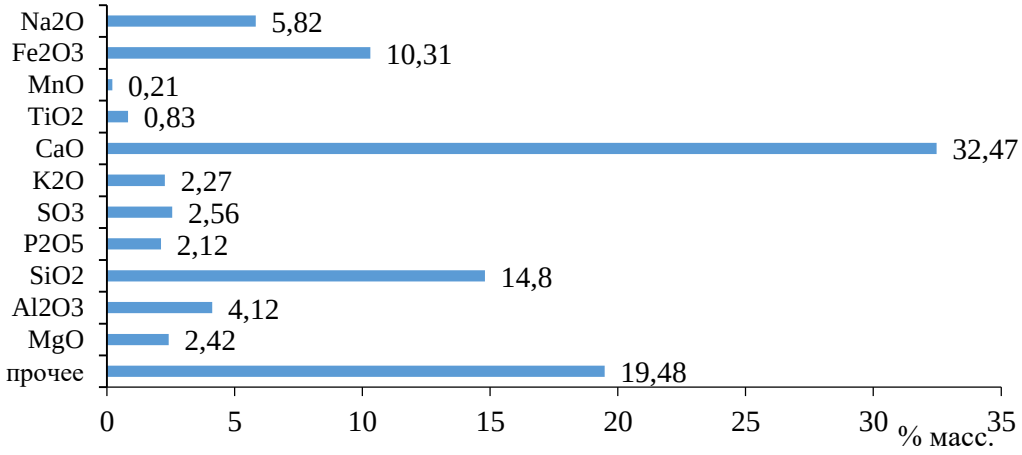

Рис. 1. Химический состав шлака Бакинского завода по переработке ТБО.

Fig. 1. The chemical composition of the slag of the Baku MSW processing plant.

2. Шлам – фосфогипс марки А-2 со шламохранилища производства фосфорных минеральных удобрений, с массовой долей основного вещества ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), в пересчете на сухое вещество не менее 92%, подсушенный при естественных условиях, с содержанием свободной воды 20%, химический состав которого в пересчете на окислы следующий представлен на рисунке 2.

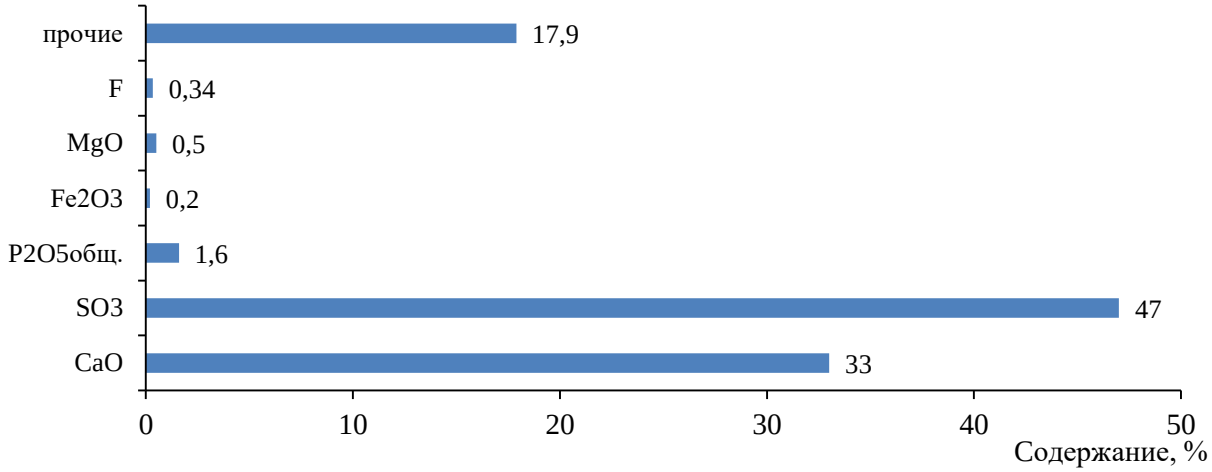

Рис. 2. Химический состав шлама (фосфогипс марки А-2).

Fig. 2. Chemical composition of the sludge (phosphogypsum grade A-2).

3. Природный минерал доломит, входящий в состав горной породы горы Боянатан (Гобустан) Азербайджанской Республики, имеющий следующий химический состав (рис. 3).

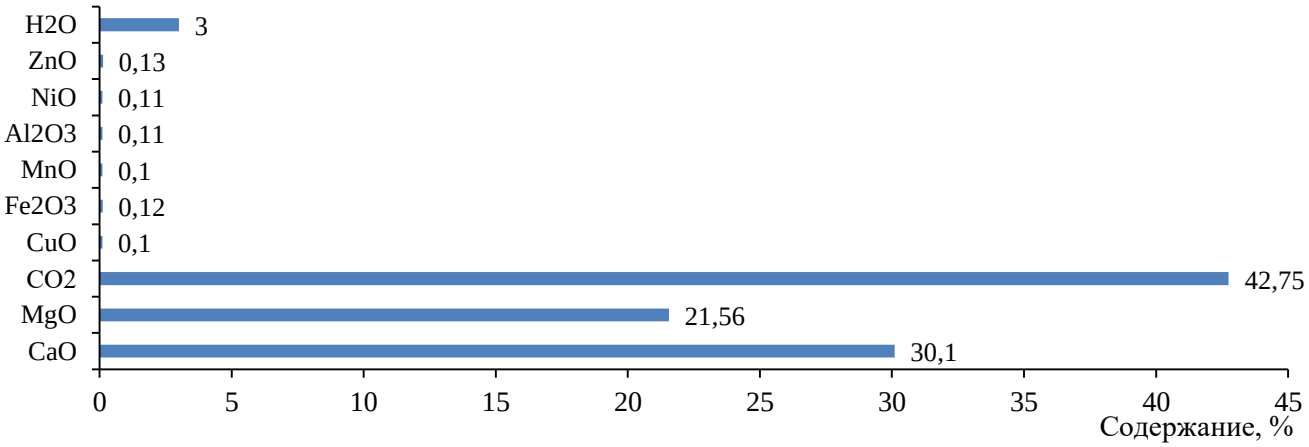

Рис. 3. Химический состав природного минерала доломит.

Fig. 3. The chemical composition of the natural mineral dolomite.

При таком подборе составляющих сырья возникла необходимость использования серной кислоты для разложения доломита с получением дигидрата сульфата кальция и сульфата магния. При переработке такого смесевого сырья была использована отработанная серная кислота нефтеперерабатывающего завода, концентрация которой была доведена до 10 – 20%. Норма серной кислоты рассчитывалась как 100% от стехиометрии.

Для использования в технологическом процессе получения минеральных удобрений предварительно проводили механическую активацию доломита помолом в шаровой планетарной мельнице. После этого удельная поверхность активированного доломита составила 400 $м^2$/кг. Исходный шлак при необходимости дробили и использовали шлак крупностью 5 – 10 мм.

Эксперименты проводили в термостатированном реакторе объемом 500 мл, в который предварительно помещали расчетное количество H_2SO_4. В течение 10 мин при перемешивании добавляли доломит, затем добавляли шлак ТБО и фосфогипс в выбранных соотношениях. По истечении 30 мин реактор помещали в печь и выдерживали в течении 105 – 120°С в течении 60 – 80 мин. Полученную массу гранулировали известным способом [13]. Для определения статической прочности гранул использовали прибор ИПГ-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что к рекомендуемым для использования удобрениям, предъявляются определенные требования, предстояло изучить влияние технологических параметров, для выявления взаимосвязи между режимом процесса и характеристиками получаемых удобрений.

Первоначально рассматривался вопрос о порядке смешения реагентов при комнатной температуре с использованием H_2SO_4 концентрацией 10 – 20%. Состав сырья: шлак ТБО – 50 г, фосфогипс – 25 г, доломит – 25 г.

Представленные в таблице 2 результаты показывают, что при одной и той же температуре синтеза (20°С) и при использованных концентрациях H_2SO_4, добавление сырья к H_2SO_4 можно считать более предпочтительным путем смешения реагентов, который приводит к повышению выхода твердой фазы. При этом твердая фаза содержит основное количество кальция и других полезных элементов, входящих в состав компонентов сырья, необходимых для жизнедеятельности растений. Жидкая фаза представлена сульфатом магния, незначительным количеством сульфатов железа и алюминия, а также водой, не участвовавшей в образовании $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Таблица 2. Влияние порядка смешивания реагентов на соотношение твердой и жидкой фаз

Table 2. Influence of the order of mixing reagents on the ratio solid and liquid phase

Порядок смешения реагентов	Условия процесса		Выход продуктов, г	
	Концентрация, H_2S0_4, % масс.	Температура, °С	Жидкая фаза	Твердая фаза
Добавление H_2SO_4 к сырью	10	20	136	215
	15	20	148	112
	20	20	153	67
Добавление сырья к H_2SO_4	10	20	137	213
	15	20	151	109
	20	20	156	64

На втором этапе была поставлена задача выявления направленности процесса по времени в зависимости от влияния таких технологических параметров как температура процесса и концентрация H_2SO_4.

Поскольку в процесс переработки вовлечено смесевое сырье, представленное из шлака сжигания ТБО, фосфогипса и доломита, следует отметить, что исходя из природы компонентов сырья, определяющая роль на направленность процесса будет связана с разложением доломита серной кислотой. В этой связи за показатель, иллюстрирующий направленность процесса, было выбрано суммарное накопление CaO в ходе переработки сырья в зависимости от условий процесса.

Исследование процесса проводили в температурном интервале 20 – 60°C с использованием сырья, содержащего 100 г шлака сжигания ТБО, 25 г фосфогипса и 25 г доломита. Концентрация разбавленной серной равна 10 и 20%. Полученные результаты представлены на рисунке 4 (а, б).

Как видно из рисунка 1 (а, б), характер накопления оксида кальция во времени в зависимости от температуры процесса как для 10, так и для 20% концентрации серной кислоты идентичен и отражает две области. В обеих областях характер накопления CaO во времени близок к прямолинейному с той лишь разницей, что во временной области 5 – 20 мин происходит интенсивное накопление оксида кальция, а в температурном интервале 20 – 30 мин скорость накопления оксида кальция значительно снижается. По истечении 30 мин уже не наблюдается выделения CO_2, что подтверждает завершение процесса разложения доломита.

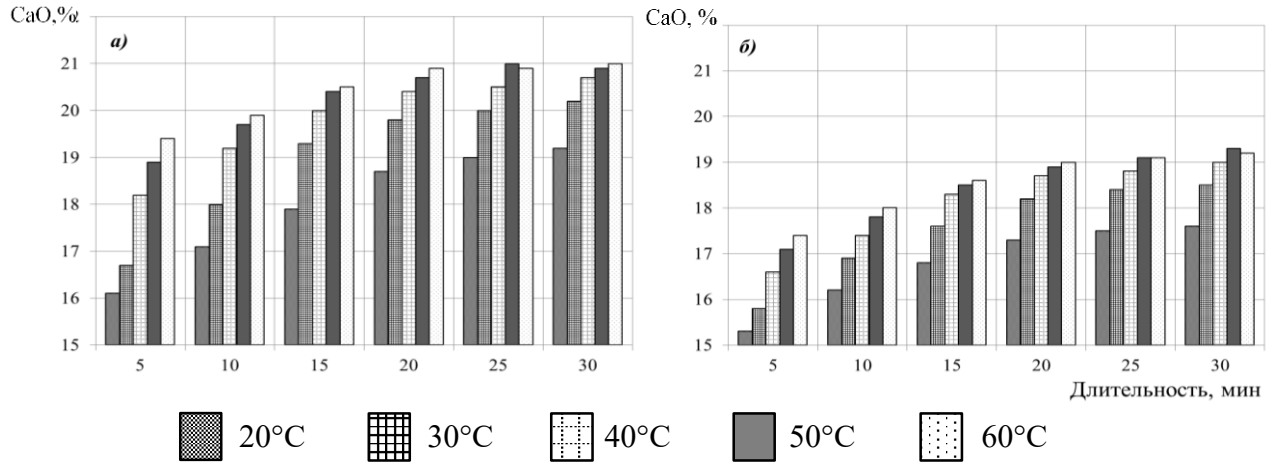

Рис.4. Влияние параметров процесса на накопление CaO: а) 10% H_2SO_4; б) 20% H_2SO_4

Fig.4. Influence of process parameters on the accumulation of CaO: a) 10% H_2SO_4; в) 20% H_2SO_4

Относительно влияния концентрации H_2SO_4 можно отметить наблюдаемое изменение в диаграммах зависимости в сторону уменьшения накопления CaO в твердой фазе для всего температурного интервала, характерное при переходе от использования 10 к 20% H_2SO_4. Такое проявление, отраженное на диаграммах зависимости, вполне объяснимо, если принять во внимание что полная диссоциация серной кислоты происходит в случае

приближения плотности H_2SO_4 к плотности воды, а именно при сильном разбавлении. Повышение концентрации H_2SO_4 приводит к увеличению содержания кальция в жидкой фазе в виде $CaHSO_4$. Учитывая, что для решения поставленной нами задачи получения комплексного удобрения приоритетом является наличие в составе удобрения $CaSO_4$, который в отличие от $CaHSO_4$ не будет вымываться из почвы, процесс переработки сырья эффективней проводить с использованием 10% серной кислоты.

Таким образом оптимальными условиями, в рассматриваемых интервалах исследованных параметров проведения переработки выбранного сырья, можно считать использование 10% H_2SO_4, при температуре 40 – 50°С в течении 20 – 25 минут. Учитывая, что из выбранных компонентов сырья наиболее выгодным в плане доступности является шлам завода по переработке твердых бытовых отходов, за базовую основу был принят шлак сжигания ТБО. Варьированием содержания основы, а также модифицирующих добавок изучали влияние соотношения компонентов сырья на характеристики полученного минерального удобрения. Процесс осуществляли при температуре 40°С в течение 20 мин с использованием для переработки сырья 10% H_2SO_4.

Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики удобрения в зависимости от состава сырья

Table 3. Fertilizer characteristics depending on the composition of raw materials

№	Компоненты сырья, г			Содержание оксидов, % масс				Статическая прочность гранул, кгс/см^2
	Шлак ТБО	Фосфогипс	Доломит	CaO	MgO	P_2O_5	K_2O	
1	50	25	25	13,0	2,15	0,21	0,12	21,2
2	60	25	25	15,2	2,18	0,22	0,12	21,9
3	70	25	25	8,1	2,21	0,24	0,13	22,4
4	80	25	25	19,7	2,24	0,25	0,14	23,2
5	90	25	25	20,2	2,25	0,27	0,16	23,9
6	100	25	25	20,4	2,27	0,29	0,16	24,4
7	100	50	25	27,7	2,23	0,31	0,18	24,6
8	100	25	40	23,8	2,68	0,29	0,17	27,2
9	100	25	50	24,1	2,85	1,29	0,18	27,8

Как показали проведенные исследования, изменение соотношения состава компонентов перерабатываемого сырья подтвердило возможность регулирования процентного состава питательных элементов, а также присутствующих в компонентах сырья таких важных элементах как Ca и Mg в получаемых минеральных удобрениях. Изменение вводимого в состав сырья количества шлака ТБО от 50 до 100 г при сохранении количества вводимых фосфогипса и доломита привело к повышению прочности гранул полученного минерального удобрения от 21,2 до 24,4 кгс/см^2. Увеличение содержания фосфогипса в составе сырья в 2 раза не привело к ощутимым изменениям

прочности гранул, зато увеличение содержания доломита отразилось на показателях прочности гранул и позволило увеличить прочность до 27,8 кгс/см^2. Такой результат, как нам представляется, может быть объяснен тем, что полученный при высокотемпературной переработке ТБО шлак включает частицы, образовавшиеся в результате спекания. Поверхностная структура таких частиц при дроблении сохраняет впадины и поры, обеспечивая шлаку роль связующего между компонентами сырья. Интенсивное взаимодействие порошкообразного доломита с поверхностью шлака повышает вязкость смеси, увеличивая тем самым прочность гранул, и как следствие, уменьшение пылеобразования во время сушки и гранулировании.

Проведенные исследования показали, что использование отходов промышленности в разумных пределах в качестве вторичного сырья в сочетании с природными ресурсами позволяют осуществить их переработку в комплексные удобрения с учетом агротехнических норм для определенных культур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтвердили возможность использования шлака завода по переработке ТБО, фосфогипса и доломита в качестве компонентов сырья для получения комплексных минеральных удобрений, обеспечивая тем самым использование отходов местной промышленности и природных ресурсов Азербайджана в качестве вторичного сырья. Варьированием состава смесевого сырья, концентрации серной кислоты и температуры реакционной среды можно осуществить качественно управляемый процесс получения комплексных удобрений. В рассматриваемых пределах проведения переработки выбранного сырья оптимальными условиями являются использование 10% H_2SO_4 при температуре 40 – 50°C в течении 20 – 25 мин. Обоснована роль шлака ТБО и количества введенного доломита в состав сырья на увеличение статической прочности гранул полученного комплексного удобрения. Выявленная зависимость характеристик комплексного удобрения от параметров процесса переработки позволит получать удобрения с заведомо требуемым качеством.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Lazzarino, A.I., Milani, S., Porta, D., Perucci, C.A., & Forastiere, F. (2009) Systematic review of epidemiological studies on health effects associated with management of solid waste. *Environmental Health* 8, 60. https://doi.org/10.1186/1476-069X-8-60
2. Franchini, M., Rial, M., Buiatti, E., & Bianchi, F. (2004) Health effects of exposure to waste incinerator emissions: a review of epidemiological studies. *Annali dell'Istituto superiore di sanita*, 40 (1), 101–115. https://www.researchgate.net/publication/8441050

3. Othman, S.N., Noor, Z.Z., Abba, A.H., Yusuf, R.O., & Hassan, M.A.A. (2013). Review on life cycle assessment of integrated solid waste management in some Asian countries. *Journal of Cleaner Production*, 41, 251–262. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.043
4. Блинов Л.Н, Перфилова И.Л., Юмашева Л.В. (2010). *Экологические основы природопользования*. М.: Дрофа.
5. Бархатов Н.В., Добровольский И.П., Каплаев Ю.Ш. (2015). *Рациональное использование природных ресурсов Челябинской области.* Челябинск: Изд- во Челяб. гос. ун-та.
6. Клинков А.С., Беляев П.С., Однолько В.Г. Соколов М.В., Макеев П.В., Шашков И.В. (2015). *Утилизация и переработка твердых бытовых отходов*. Тамбов: Тамбов. гос. техн. ун-т.
7. Forastiere, F., Badaloni, C., de Hoogh, K., von Kraus, MK., Martuzzi, M., Mitis, F., Palkovicova, L., Porta, D., Preiss, P., Ranzi, A., Perucci, CA., Briggs, D. (2011). Health impact assessment of waste management facilities in three European countries**.** *Environmental Health* **:** *A Global Access Science Source*. https://doi.org/10.1186/1476-069X-10-53
8. Пат. 2445298 РФ, 2012.
9. Исмайлова Р.А., Алосманов М.С., Мамедова Г. М. (2020). Трансформация органической составляющей твердых бытовых отходов в удобрения органо-минерального типа. *Химическая безопасность,* 4(1), 105–113. https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17007
10. Пат. 2110733 РФ, 1998.
11. Шиманский А.Ф., Власов О.А., Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Васильева М.Н., Симонова Н.С. (2016). Шлаки от сжигания твердых бытовых отходов – эффективная корректирующая добавка и керамзитовые массы. *Фундаментальные исследования*, 2 (3), 515–519. https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39966
12. Кириллов Ю.А., Славин А.М., Шишигина Т.Н. (2005). Исследование проблемы твердых отходов. *Современные наукоемкие технологии*, 5, 68. https://top-technologies.ru/ru/article/view?id=22945
13. Аксенова Е.Ю. (2013). Получение сложных минеральных удобрений и аммиачной селитры в скоростном барабанном грануляторе. *Химическая техника*, 3, 20–23. https://niik.ru/data/objects/291/aks_verst

References

1. Lazzarino, A.I., Milani, S., Porta, D., Perucci, C. A., Forastiere, F. (2009) Systematic review of epidemiological studies on health effects associated with management of solid waste. *Environmental Health* 8, 60. https://doi.org/10.1186/1476-069X-8-60
2. Franchini, M., Rial, M., Buiatti, E., Bianchi, F. (2004) Health effects of exposure to waste incinerator emissions: a review of epidemiological studies. *Annali dell'Istituto superiore di sanita. 40*(1), 101–115. https://www.researchgate.net/publication/8441050
3. Othman, S.N., Noor, Z.Z., Abba, A.H., Yusuf, R.O., & Hassan, M.A.A. (2013). Review on life cycle assessment of integrated solid waste management in some Asian countries. *Journal of Cleaner Production*, 41, 251–262. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.043
4. Blinov, L.N., Perfilova, I.L., Yumasheva, L.V. (2010). *Ecological foundations of nature management.* M.: Drofa (in Russ.).
5. Barkhatov, N.V., Dobrovolsky, I.P., Kaplaev, Yu.Sh. (2015). *Rational use of natural resources of the Chelyabinsk region.* Chelyabinsk: Publishing house of the Chelyabinsk state un-t (in Russ.).
6. Klinkov, A.S., Belyaev, P.S., Odnolko, V.G. Sokolov, M.V., Makeev, P.V., Shashkov, I.V. (2015). *Utilization and processing of solid household waste.* Tambov: Tambov state tech. un-t (in Russ.).
7. Forastiere, F., Badaloni., C; de Hoogh, K., von Kraus, MK., Martuzzi, M., Mitis, F., Palkovicova, L., Porta, D., Preiss, P., Ranzi, A., Perucci, CA,, Briggs, D. (2011). Health impact assessment of waste management facilities in three European countries. *Environmental Health: A Global Access Science Source.* https://doi.org/10.1186/1476-069X-10-53

8. Pat. 2445298, Russian Federation, 2012.
9. Ismailova, R.A., Alosmanov, M.S., Mamedova G.M. (2020). Conversion of household solid waste organic ingredients into fertilizers containing organic and mineral constituents. Khimicheskaya Bezopasnost' = *Chemical Safety Science*, *4*(1), 105–113 (in Russ.). https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17007
10. Pat. 2110733, Russian Federation, 1998.
11. Shimansky, A.F., Vlasov, O.A., Nikiforova, E.M., Eromasov, R.G., Vasilyeva, M.N., Simonova, N.S. (2016). Slag from the incineration of municipal solid waste is an effective corrective additive and expanded clay mass. *Basic Research*, *2*(3), 515–519 (in Russ.). https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39966
12. Kirillov, Yu.A., Slavin, A.M., Shishigina, T.N. (2005). Study of the problem of solid waste. *Modern high technologies*, 5, 68 (in Russ.). https://top-technologies.ru/ru/article/view?id=22945
13. Aksenova, E.Yu. (2013). Obtaining complex mineral fertilizers and ammonium nitrate in a high-speed drum granulator. *Chemical Engineering*, 3, 20–23 (in Russ.). https://niik.ru/data/objects/291/aks_verst