

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

УДК 628.4.04

Варнавская И. В., ст. преподаватель (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

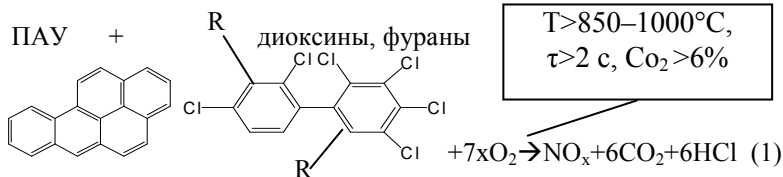
РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО УНИЧТОЖЕНИЯ НЕПРИГОДНЫХ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ И ФИЛЬТРАТА ПОЛИГОНОВ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

В статье изложены теоретические основы и экспериментальные исследования процесса уничтожения некондиционных химических средств защиты растений (ХСЗР) и фильтрата полигона твердых бытовых отходов (ТБО). Разработано технологическое решение процесса уничтожения. Предложена математическая модель для расчета технологических параметров термического уничтожения некондиционных ХСЗР и фильтрата полигона ТБО.

Ключевые слова: термическое уничтожение, химические средства защиты растений, фильтрат.

Рядом исследователей [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] установлено, что полное уничтожение галогенсодержащих органических веществ в процессе их термического уничтожения и образующихся при этом высокотоксичных вторичных соединений происходит только в условиях пребывания веществ (в распыленном состоянии) в зоне печи с температурой, превышающей 850° С, в течение более 2 с, при содержании кислорода более 6%.

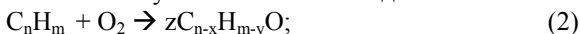
В этом случае происходит полное разложение сложных галогенсодержащих соединений в твердых остатках несгоревших отходов и не создаются предпосылки для регенерации токсичных веществ в охлаждающихся отходящих из термического агрегата газах:



Выполнение комплекса перечисленных выше условий на практике затруднительно.

Как установлено в результате анализа научно-технической и патентной литературы, термическое уничтожение сложных галогенсодержащих органических веществ, к которым относятся некондиционные ХСЗР и фильтрат полигонов ТБО, при $T=600-850^\circ\text{C}$ сопровождается образованием твердых отходов в объеме до 25-30% исходного, содержащих высокотоксичные вещества, и требующих обезвреживания или специального режима захоронения, а также значительного количества высокотоксичных диоксино- и фураноподобных газообразных соединений, полиароматических углеводородов (ПАУ). Данное обстоятельство не позволяет безопасно использовать любые термические агрегаты для уничтожения изучаемых видов отходов. Опираясь на положения, приведенные в работах [13, 2, 3], процесс формирования диоксино- и фураноподобных соединений (ДФС) из неуполно термически разложившихся отходов может быть представлен следующим образом:

- в начальной фазе – окислительный пиролиз галогенсодержащих органических веществ из состава уничтожаемых отходов:



- образование сажи и синтез газа при более высокой температуре:



- гетерогенный каталитический синтез новых промежуточных галогенорганических соединений и радикалов (R), их сорбция на поверхности аэрозолей сажи;



- синтез диоксиноподобных соединений, их сорбция на поверхности частиц сажи в отходящих газах при $T \leq 600-850^\circ\text{C}$.

При использовании для термического уничтожения рассматриваемых веществ барабанных вращающихся противоточных обжиговых (в т.ч. цементных) печей с загрузкой уничтожаемых отходов в холодный конец печи совместно с обжигаемым сырьем, происходит их очень медленный нагрев с постепенным перемещением обжигаемого материала в реакционную зону печи и ростом температуры от 25°C до $1000-1300^\circ\text{C}$ в течение 30-60 минут. Образовавшиеся в этот период соглас-

но реакциям 2, 3, 4 высокотоксичные соединения поступают вместе с отходящими газами в газоочистные агрегаты и после охлаждения пылегазовой смеси при температурах 120-130° С, без дальнейшего разложения или улавливания – в атмосферу, нанося серьезный ущерб здоровью людей и окружающей природной среды.

На основании анализа научно-технической литературы, систематизации данных о работе установок по сжиганию опасных отходов, сформулирована технологическая концепция процесса, подлежащая теоретической проработке и экспериментальной проверке. Основные положения концепции:

1. Для устранения явления образования диоксинов, фуранов и ПАУ, характерного для медленного и низкотемпературного нагрева, необходим быстрый высокотемпературный нагрев уничтожаемых отходов в мелкодисперсном виде.

2. Для технологического обеспечения указанного требования должен быть обеспечен непосредственный ввод уничтожаемых отходов в факел топливной горелки противоточной обжиговой печи, где температура достигает 1600-2000° С.

3. Реализация приведенного в п. 2 технологического приема с дальнейшим перемещением образовавшихся газообразных соединений в реакционную зону печи, где температура составляет 1250-1600° С, обеспечит пребывание уничтожаемых и вновь образующихся газообразных галогенорганических соединений в зоне требуемых высоких температур в течение более чем 2 с.

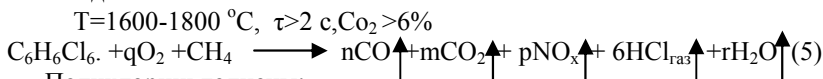
4. Непосредственный ввод уничтожаемых некондиционных ХСЗР и фильтрата полигонов ТБО в факел топливной горелки противоточной обжиговой печи может быть обеспечен путем пневмотранспортного вдувания их с помощью вторичного воздуха, подаваемого в топливную горелку печи.

5. Пневмотранспортный ввод в факел топливной горелки с помощью соответствующего объема вторичного воздуха и наличия первичного воздушного дутья обеспечат в реакционной зоне содержание O₂ в требуемом количестве: ≥6%.

Нами была выдвинута гипотеза о том, что комплексная реализация перечисленных технологических приемов обеспечит при термическом уничтожении некондиционных ХСЗР и фильтрата полигонов ТБО полное разложение всех первичных и вторичных токсичных ДФС до неорганических компонентов, без регенерации указанных соединений при снижении температуры отходящих от печи газов. Теоретические и экспериментальные исследования, базирующиеся на выдвинутой ги-

потезе, проводили на примере термического уничтожения широко распространенного ХСЗР: моноциклического галогенпроизводного – 1, 2, 3, 4, 5, 6 – гексахлорциклогексана (C₆H₆Cl₆), имеющего промышленное название линдан (препарат γ-изомера) и более сложных полихлорциклодиенов – алдана и хлордана, с образованием неорганических продуктов, в т. ч. CO, CO₂, NO_x, HCl, H₂O (при горении топлива – природного газа) и пыли основного обжигаемого материала.

Линдан:

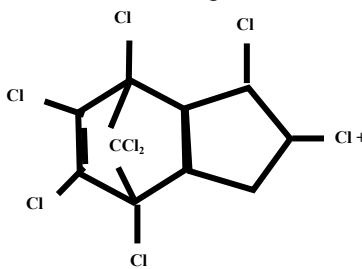
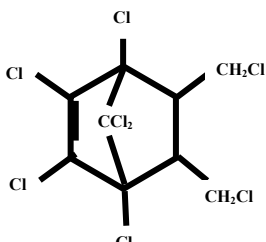


Полихлорциклодиены:

Алдан

+

Хлордан



$T > 1600 - 2000^\circ C, \tau > 2 \text{ с}, Co_2 > 6\%$

Разработана математическая модель процесса. Дифференциальное уравнение, описывающее динамику расхода термически уничтожаемого ХСЗР во времени, представлено следующим образом:

$$\frac{dx(t)}{dt} = -\alpha(N)x(t), x(0) = N, x(T) = n, \quad (7)$$

где α – безразмерная константа; $x(t)$ – количество уничтожаемого ХСЗР в момент t , кг/ч; N – начальное количество уничтожаемого ХСЗР, кг; T – время окончания процесса уничтожения, ч; n – концентрация ХСЗР.

Преобразовав уравнение (7): $dx(t)/x(t) = -\alpha(N)dt$, (8)
отыщем решение:

$$\int_0^t \frac{dx(t)}{x(t)} = -\alpha(N) \int_0^t dt = -\alpha(N)t;$$

$$l_{nx}(t) = l_{nx}(0) - \alpha(N)t = l_{nx}(0) + l_{ne}^{-\alpha(N)t} = l_n \left(Ne^{-\alpha(N)t} \right)$$

$$l_{\alpha x}(t) - l_{nx}(0) = -\alpha(N)t;$$

Откуда: $x(t) = Ne^{-\alpha(N)t}$, (9)

Если $x(t) = Ne^{-\alpha(N)t} = n$, то: $e^{-\alpha(N)T} = \frac{n}{N}$; $-\alpha(N)T = l_n \frac{n}{N}$;

$$\alpha(N) = -\frac{1}{T} l_n \frac{n}{N}.$$

Выразим $\alpha(N) = \alpha_0 + \alpha_1 N + \alpha_2 N^2$, то $x(t) = Ne^{-(\alpha_0 + \alpha_1 N + \alpha_2 N^2)t}$.

В момент T окончания процесса сжигания получим:

$$x(T) = Ne^{-(\alpha_0 + \alpha_1 N + \alpha_2 N^2)T} = n,$$

откуда: $l_n(n) = l_n(N) - (\alpha_0 + \alpha_1 N + \alpha_2 N^2)T$ или:

$$\alpha_0 + \alpha_1 N + \alpha_2 N^2 = \frac{1}{T} l_n \left(\frac{N}{n} \right). \quad (10)$$

Предположим, что проведено множество экспериментов с различными начальными значениями: $x_1(0) = N_1$; $x_2(0) = N_2$, ..., $x_k(0) = N_k$, и соответствующими им результатами: $x_1(T) = n_1$; $x_2(T) = n_2$; $x_k(T) = n_k$. Используя для усредненного описания процесса метод наименьших квадратов, вводя обозначения в выражение (10):

$$\alpha_0 + \alpha_1 N_s + \alpha_2 N_s^2 = \frac{1}{T} l_n \left(\frac{N_s}{n_s} \right), \quad S=1, 2, \dots, k, \text{ получим функционал}$$

вида:

$$J = \sum_{s=1}^k \left[\left(\alpha_0 + \alpha_1 N_s + \alpha_2 N_s^2 \right) - \frac{1}{T} l_n \left(\frac{N_s}{n_s} \right) \right] \longrightarrow \min \quad (11)$$

$$\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$$

Представив выражение (11) в матричной форме, введем обозначение векторов:

$$H = \begin{bmatrix} 1 & N_1 & N_1^2 \\ 1 & N_2 & N_2^2 \\ - & - & - \\ 1 & N_k & N_k^2 \end{bmatrix}; A = \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{bmatrix}; Z = \begin{bmatrix} \frac{1}{T} & l_n \left(\frac{N_1}{n_1} \right) \\ \frac{1}{T} & l_n \left(\frac{N_2}{n_2} \right) \\ - & - \\ \frac{1}{T} & l_n \left(\frac{N_k}{n_k} \right) \end{bmatrix}, \quad (12)$$

Тогда: $J = (HA - Z)^T (HA - Z)$, а выражение, определяющее модель процесса:

$$n_s = N_s e^{-\left(\bar{\alpha}_0 + \bar{\alpha}_1 N_s + \bar{\alpha}_2 N_s^2\right)^T}, S=1, 2 \dots k, \quad (13)$$

где $\bar{\alpha}_0, \bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2$ – текущее значение констант как компонентов вектора А (12), полученные на основе экспериментальных данных.

Оценку адекватности описанной модели осуществляли путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных. Сопоставительные данные приведены в таблице.

Таблица

Начальные и остаточные количества ХСЗР

Время термического воздействия, с	Количество ХСЗР		
	Начальное, N, мг	Остаточная концентрация, мг/м ³ ·10 ⁻³	
		Экспериментальная, n _э	Расчетная, n _р
1	15	0,01	0,012
2	20	0,02	0,017
3	37,5	0,04	0,044
4	50	0,07	0,069
5	56,2	0,09	0,083
6	75	0,12	0,129
7	75	0,13	0,129
8	100	0,16	0,185
9	140	0,2	0,21
10	150	0,22	0,201

Удовлетворительная сходимость результатов свидетельствует о приемлемости предложенной модели для расчета технологических параметров термического уничтожения изучаемых видов отходов.

1. Крайнов И. П. Технологии уничтожения стойких органических загрязнителей (Обзор) / И. П. Крайнов, В. М. Скоробогатов // Экотехнологии и ресурсос-

бережение. – 2002. – № 4. – С. 45–57. **2.** Бухтев Б. А. Комбинированный метод окислительной деструкции хлорсодержащих органических веществ с использованием сорогенерационных топочных агрегатов. Технология переработки и уничтожения ПХБ и устаревших пестицидов / Б. А. Бухтев, В. К. Грудинин, С. Д. Юфит // Матер. субрегионального совещания экспертов, 6–9 июля 1999 г., Голицыно, Моск. обл. – М. : Центр международных проектов, 1999. – С. 227–230. **3.** Destruction and decontamination technologies FRO PCBs and other POPs wastes under the Basel convention. A Training Manual for Hazardous Waste Projecy Managers. Volume C – Annexes. Secretariat of the Basel convention [Электр. ресурс] / John Vijgen, International HCH & Pesticides Associatson, Dr. Ir. Ron Mc.Dowall for Secretariat of the Basel Convention. – Режим доступа : <http://www.basel.int/meetings/sbc/workdoc/TM-C%20Annexes.pdf>. **4.** Integrated Pollution prevention & Control-Guidance for the Cement & Lime sector [Электр. ресурс] / Environment Agency, SEPA & Environment & Hertage Service, Bristol, UK, Apr. 2001. **5.** National Emissions Standards of Hazardous Air Pollutants-US EPA [Электр. ресурс]: Federal Register, 1999. – Final Rule. Part II, 40 CFR Part 60, September 30, 52827–53077. **6.** Practical Guide: Trial Burns for Hazardous Waste Incinerators [Электр. ресурс] / P. Gorman, R.Hathaway, D.Wallace, A.Tronholm.– US EPA, Cincinnati, Ohio, 1986. (EPA/625/6-86/012). **7.** Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries [Электр. ресурс]. – European Commission, December 2001. – 127 p. – Режим доступа : <http://www.jrs.es/pub/english.cqi/>. **8.** Karstensen K. H., 1994. Burning of Hazardous Wastes as Co-Fuel in a Cement Kiln-Does it Affect the Environmental Quality of Cement? [Электр. ресурс]. – Leaching from Cement Based Materials. Studies in Environmental Science 60, “Environmental Aspects of Construction with Waste Materials”, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. **9.** Karstensen K. H. Formation and release of POP's in the cement industry [Электр. ресурс]// Report to the World Business Council for Sustainable Development, 2004. – Режим доступа:<http://www.wbcsd.org/web/projects/cement/pop-summaru.pdf>. **10.** Karstensen K. H. 2004. – Режим доступа : http://www.chem.unep.ch/pops/pcb_activies/PCB_proceeding/pcb_proceeding.htm. **11.** Заявка 132809 Российская Федерация, МПК F 23 G 5/00. Способ термообработки твердых горючих отходов и устройство для его осуществления / Накасе Нориаки, Кояма Масао, Инада Масахиро (JP); заявитель Мицуи Петрокемикал Индастриз Лтд (JP); пат. поверенный Силаева А. А. – № 97107861/03; – № 132809/89; заявл. 13.05.97; опубл. 10.05.99. **12.** Council Directive, 2000. Council Directive 2000/76/EC on the Incineration of Waste // Official Journal of the European Communities, Brusseles; Official Journal L 332, 28/12/2000/. Dempsey, C.R. & Oppelt, E.T., 1993. Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update. Air& Waste, vol. 43. – P. 25–73. **13.** Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами / А. М. Касимов, В. Т. Семенов, Н. Г. Щербань, В. В. Мясоедов. – Х. : ХНАГХ, 2009. – 512 с.

Рецензент: к.т.н., с.н.с. Яцков Н. В. (НУВХП)

Varnavska I. V., Senior Lecturer (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

DEVELOPMENT OF THEORETICAL BASES AND TECHNOLOGICAL SOLUTION TO THE PROCESS OF THERMAL ELIMINATION OF UNFIT FOR USE PROTECTIVE CHEMICALS FOR PLANTS AND LANDFILL SOLID DOMESTIC WASTE FILTRATE

Theoretical bases and experimental researches of process of elimination of unstandard chemical facilities of defence of plants and filtrate of ground of hard domestic wastes are expounded in the article. The technological decision of process of elimination is developed. A mathematical model is offered for the calculation of technological parameters of thermal elimination of unstandard chemical facilities of defence of plants and filtrate of ground of hard domestic wastes.

Keywords: thermal elimination, chemical facilities of defence of plants, filtrate.

Варнавська І. В., ст. викладач (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

РОЗРОБКА ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ І ТЕХНОЛОГІЧНОГО РІШЕННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОГО ЗНИЩЕННЯ НЕПРИДАТНИХ ДО ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНИХ ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ РОСЛИН І ФІЛЬТРАТУ ПОЛІГОНІВ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

В статті викладені теоретичні основи та експериментальні дослідження процесу знищення некондиційних хімічних засобів захисту рослин (ХСЗР) та фільтрату полігону твердих побутових відходів (ТПВ). Розроблене технологічне рішення процесу знищення. Запропонована математична модель для розрахунку технологічних параметрів термічного знищення некондиційних ХСЗР та фільтрату полігону ТПВ.

Ключові слова: термічне знищення, хімічні засоби захисту рослин, фільтрат.
