

УДК 628.4.04

Сталинский Д.В., генеральный директор, д.т.н., Касимов А.М., главный научн. сотр., д.т.н., проф. (Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь, г. Харьков), **Яцков Н.В., к.т.н., заведующий кафедрой химии, Варнавская И.В., ст. преподаватель,** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ УНИЧТОЖЕНИЕ ЧРЕЗВЫЧАЙНО ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

В статье изложены результаты исследований авторов по высокотемпературному термическому уничтожению некондиционных химических средств защиты растений (ХСЗР), предложена математическая модель для определения предельной производительности струйных диспергаторов, применяемых для вдувания уничтожаемых ХСЗР в горелку печи, с гарантируемым достижением остаточных следовых или нулевых концентраций хлорорганических соединений в отходящих газах за печью и обжигаемом материале.

In the article the results of researches of authors on high temperature thermal elimination of chemical facilities of unstandards of defence of plants are expounded, a mathematical model is offered for determination of the maximum productivity of dispersant of streams, applied for insufflation destroyed of chemical facilities of unstandards of defence of plants in the gasing of stove, with the guaranteed achievement of remaining concentrations of tracks or zero of connections in outgoing gases after a stove and the baked material.

Накопление пестицидов на территории Украины началось в 50-х гг. XX в., когда их количество, поставляемое на сельхозпредприятия, стало значительно превышать объемы использования. Согласно [1–3] **химические средства защиты растений (ХСЗР)** разделяют на две группы: некондиционные (непригодные к применению и/или запрещенные) и используемые. Особого внимания требуют некондиционные ХСЗР, которые входят в число стойких органических загрязнителей (СОЗ) и должны быть уничтожены в соответствии Стокгольмской Конвенции о СОЗ, которую ратифицировала Украина.

По данным Министерства охраны окружающей природной среды Украины на ее территории накоплено 19383 т некондиционных ХСЗР. Практически во всех областях Украины их хранение на разрушенных станциях защиты растений и бесхозных складах наносит серьезный ущерб окружающей природной среде и здоровью населения (рисунок).

Как показывает анализ научно-технической литературы, патентов на изобретения и результатов мирового и отечественного опыта,



Рисунок. Характерное состояние мест размещения ХСЗР в регионах Украины

термическое уничтожение сложных галогенсодержащих органических веществ, в т.ч. некондиционных ХСЗР, при $T=600-850\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается образованием твердых отходов в объеме до 25–30 % от исходного, содержащих высокотоксичные вещества, и требующих обезвреживания или специального режима захоронения и значительного количества высокотоксичных диоксино-фураноподобных промежуточных газообразных соединений.

Такое низкотемпературное сжигание некондиционных ХСЗР, особенно при медленном их нагреве в результате постепенного разогрева, не позволяет широко и безопасно использовать термические агрегаты для сжигания некондиционных ХСЗР из-за образования диоксинов, фуранов и полиароматических углеводородов (ПАУ) как в процессе термического уничтожения, так и в процессе последующего охлаждения отходящих газов.

При этом процесс формирования диоксино- и фураноподобных соединений (ДФС) из неполно разложившихся некондиционных ХСЗР выглядит следующим образом [1–9]:

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



– образование сажи и синтезгаза 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.

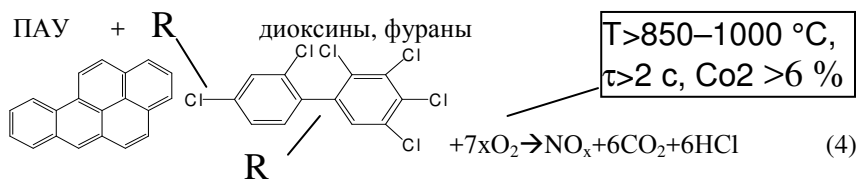
Рядом исследователей стран Европы, США, Канады, Украины и др. [1–9] было установлено, что полное и окончательное уничтожение галогенсодержащих органических веществ, входящих в состав некондиционных ХСЗР в процессе их термического уничтожения и образующихся при этом высокотоксичных диоксиноподобных вторичных соединений, например, полиароматических углеводородов (ПАУ), происходит только при соблюдении следующих технологических параметров:

– температура термического уничтожения должна быть более $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$;

– согласно Нормативам ЕС, геометрия горячей зоны печи для сжигания ХСЗР должна обеспечить пребывание газов в зоне с $T>850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение более 2 с («правило 2 секунд») при необходимом содержании кислорода в зоне реакций термического уничтожения ХСЗР $>6\text{ }%$.

При этих условиях (4) происходит полное разложение сложных галогенсодержащих соединений в газах и основных обжигаемых материалах и не создаются предпосылки для их регенерации в охлаждающихся отходящих из термического агрегата газах. Выполнение комплекса этих условий на практи-

ке весьма затруднительно.



При термическом уничтожении некондиционных ХСЗР во вращающихся противоточных обжигowych печах с загрузкой ХСЗР в холодный конец печи совместно с обжигаемым сырьем, происходит их очень медленный нагрев с длительным перемещением обжигаемого материала в реакционную зону и ростом температуры от 25 °С до 1000-1300 °С в течение 30-60 мин.

Образовавшиеся в этот период высокотоксичные соединения по реакциям (1)-(3) поступают вместе с отходящими газами в газоочистные агрегаты и после охлаждения без дальнейшего разложения или улавливания поступают в атмосферу, нанося серьезный ущерб ОПС и здоровью населения.

Авторы ведут в течение ряда лет исследования по разработке технологий уничтожения некондиционных ХСЗР. С целью обеспечения комплекса указанных оптимальных условий по инициативе автора из НУВХиП были высказаны следующие теоретические предположения для создания нового способа термического уничтожения некондиционных ХСЗР [10-14]:

1. Для устранения явления образования диоксинов, фуранов и ПАУ, образующихся в процессе медленного и низкотемпературного нагрева уничтожаемых некондиционных ХСЗР в обжиговой противоточной печи, необходим **мгновенный высокотемпературный нагрев** уничтожаемого ХСЗР.

2. Для обеспечения мгновенного высокотемпературного нагрева уничтожаемых некондиционных ХСЗР и устранения явления вторичного образования диоксинов, фуранов и полиароматических углеводородов необходим непосредственный ввод уничтожаемых ХСЗР в **факел топливной горелки обжиговой печи**, где температура достигает 1600-2000 °С.

3. Непосредственный мгновенный ввод уничтожаемых некондиционных ХСЗР в факел топливной горелки обжиговой печи, где температура достигает 1600-2000 °С, с перемещением образовавшихся газообразных соединений в реакционную зону печи, где температура составляет 1250-1600 °С, обеспечит пребывание уничтожаемых газообразных галогенорганических соединений в зоне требуемых высоких температур (в зависимости от длины факела) в течение >2 с.

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

5. **Пневмотранспортный ввод** уничтожаемых некондиционных ХСЗР в

Необходимо отметить, что при снижении температуры отходящих газов не происходит регенерация в них токсичных хлорорганических компонентов. Отсутствие этого явления подчеркивает эффективность разработанной технологии.

При подготовке и в процессе исследований результатов опытно-промышленных испытаний исследуемой технологии разработана математическая модель процесса. Дифференциальное уравнение для описания динамики объема уничтожаемого некондиционного ХСЗР во времени:

$$dx(t)/dt = -kx(t), \quad (7)$$

где k – безразмерная константа, $x(t)$ – объем уничтожаемого ХСЗР в момент времени t .

Решение этого уравнения:

$$dx(t)/x(t) = -k dt. \quad (8)$$

После интегрирования уравнения (8) слева и справа получают:

$$\ln x(t) = -kt + C. \quad (9)$$

$$\text{Отсюда: } x(t) = C e^{-kt}. \quad (10)$$

Константа C отыскивается, исходя из начального условия:

$$x(t_0) = C = N, \quad (11)$$

где N – начальный объем уничтожаемого некондиционного ХСЗР.

$$\text{При этом } x(t) = Ne^{-kt}. \quad (12)$$

Константу k находят из конечного условия:

$$\text{при } t = t_0 \quad x(t_0) = \varepsilon. \quad (13)$$

$$\text{Отсюда: } e^{-kt_0} = \varepsilon/N; \quad -kt_0 = \ln \varepsilon/N; \quad k = -\ln \varepsilon/N = \ln N/\varepsilon. \quad (14)$$

Окончательно получают:

$$x(t) = Ne^{\ln(\varepsilon/N)t}. \quad (15)$$

Использование данной модели позволяет определять предельную производительность струйных диспергаторов, применяемых для вдувания уничтожаемых ХСЗР в горелку печи, с гарантируемым достижением остаточных следовых или нулевых концентраций хлорорганических соединений в отходящих газах за печью и обжигаемом материале.

Изложенный технологический подход и математическая модель положены в основу разработанного метода термического уничтожения некондиционных ХСЗР.

1. 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. 2. Крайнов И.П. Технологии уничтожения стойких органических загрязнителей (Обзор) / И.П. Крайнов, В.М. Скоробогатов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 4. – С. 45–57. 3. Бухтев Б.А. Комбинированный метод окислительной деструкции хлорсодержащих органических веществ с использованием содорегенерационных 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 междуна-

родных проектов, 1999. – С. 227–230. **4.** 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 [Электронный 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>. **5.** Integrated Pollution prevention & Control–Guidance for the Cement & Lime sector [Электронный ресурс] // Environment Agency, SEPA & Environment & Hertage Service, Bristol, UK, Apr. 2001. **6.** National Emissions Standards of Hazardous Air Pollutants-US EPA [Электронный ресурс]: Federal Register, 1999. – Final Rule. Part II, 40 CFR Part 60, September 30, 52827–53077. **7.** Practical Guide: Trial Burns for Hazardous Waste Incinerators [Электронный ресурс] / P. Gorman, R. Hathaway, D. Wallace, A. Tronholm. – US EPA, Cincinnati, Ohio, 1986. (EPA/625/6-86/012). **8.** Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries [Электронный ресурс]. – European Commission, December 2001. –127 p. – Режим доступа: <http://www.jrs.es/pub/english/cqi/>. **9.** Karstensen K.H., 1994. Burning of Hazardous Wastes as Co-Fuel in a Cement Kiln-Does it Affect the Environmental Quality of Cement? [Электронный ресурс]. –Leaching from Cement Based Materials. Studies in Environmental Science 60, “Environmental Aspects of Construction with Waste Materials”, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. **10.** Варнавська І.В. Заборонені та непридатні до використання пестициди і агрохімікати: стан та проблеми / І.В. Варнавська // Вісник НУВГП : зб. наук. пр. – Рівне, 2007. – Вип. 3 (39). – С. 34–40. **11.** Варнавская И.В. К вопросу о системах обращения с непригодными и запрещенными к применению средствами защиты растений / И.В. Варнавская // Проблемы охорони навколишнього природного середовища та екологічна безпека : зб. наук. пр. – Х.: УкрНДІЕП, 2007. – С. 260–265. **12.** Варнавская И.В. Проблемы Украины при обращении с непригодными пестицидами и агрохимикатами / И.В. Варнавская // Вісн. НУВГП: зб. наук. пр. –Рівне, 2007. – Вип. 4 (40). – С. 32–37. **13.** Разработка и экологогигиеническая оценка технологии обезвреживания химических средств защиты растений в горелочном устройстве цементной печи / Д.В. Сталинский, А.М. Касимов, Н.Г. Щербань, И.В. Варнавская // Экология и промышленность. – 2008. – № 4. – С. 33–39. **14.** Новая технология обезвреживания некондиционных химических средств защиты растений и токсичного фильтрата полигонов ТБО в цементных печах / А.М. Касимов, И.В. Варнавская, В.А. Ботштейн [и др.] // КАЗАНТИП–ЭКО-2009. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровья человека, утилизация отходов: сб. науч. ст. XVII Междунар. науч.-практ. конф., 1–5 июня 2009 г., г. Щелкино, АР Крым: в 2 т. Т. 2 / УкрГНТЦ «Энергосталь». – Х.: «Изд. Сага», 2009. – С. 430–435.

Рецензент: к.т.н., доцент Яцков М.В. (НУВГП)