

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТЕРМІЧНОГО
ЗНЕШКОДЖЕННЯ НЕПРИДАТНИХ
ОТРУТОХІМІКАТІВ**

Монографія

Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів. Монографія / Петрук В.Г., Яворська О.Г., Васильківський І.В., Ранський А.П., Іщенко В.А., Петрук Р.В., Петрук Г.Д., Тхор І.І., Кватернюк С. М. / Під ред. д.т.н., проф.Петрука В.Г. – Вінниця: Універсум-Вінниця, 2006. –254 с.

УНІВЕРСУМ – Вінниця

2006

УДК: 502.3:632.982

E45

Рецензенти:

Заслужений працівник народної освіти України,
доктор технічних наук, професор **С.Й. Ткаченко**

доктор біологічних наук, професор **В.Г. Кур'ята**

Рекомендовано до видання Ученою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 8 від 31 березня 2005 р.)

E 45 **Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів. Монографія** / Петрук В.Г., Яворська О.Г., Васильківський І.В., Ранський А.П., Іщенко В.А., Петрук Р.В., Петрук Г.Д., Тхор І.І., Кватернюк С. М. / Під ред. д.т.н., проф.Петрука В.Г. – Вінниця: Універсум-Вінниця, 2006. –254 с.

В монографії проаналізовані термічні методи знешкодження непридатних отрутохімікатів, стаціонарні печі та пересувні (мобільні) комплекси по переробці некондиційних пестицидів, а також проведені експериментальні дослідження процесів розкладу пестицидних препаратів, за матеріалами патентного пошуку наведено нові способи термічного знезараження та шляхи практичного використання продуктів переробки непридатних пестицидів.

Розрахована на студентів екологічних та хіміко-технологічних спеціальностей ВНЗ, а також наукових та інженерно-технічних працівників, які займаються розробленням екологічно чистих технологій та проектуванням систем знешкодження токсичних відходів.

УДК: 502.3:632.982

© В. Петрук, 2006

Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів. Монографія / Петрук В.Г., Яворська О.Г., Васильківський І.В., Ранський А.П., Іщенко В.А., Петрук Р.В., Петрук Г.Д., Тхор І.І., Кватернюк С. М. / Під ред. д.т.н., проф.Петрука В.Г. – Вінниця: Універсум-Вінниця, 2006. –254 с.

ВСТУП

На території України накопичено значний об'єм непридатних до використання та заборонених до застосування пестицидних препаратів (Додаток, табл. 1). Остаточна їхня кількість навіть на сьогоднішній день (не зважаючи на проведену інвентарізацію терміном на 01.01.2003р.) не встановлена, що вказує на негативний стан їх обліку та зберігання. У більшості областей зафіксована лише загальна кількість та наявність пестицидів категорії "А", "Б" та "В", а їх товарна номенклатура взагалі відсутня, що значно ускладнює можливість їх переробки (Додаток, табл. 2). У деяких областях є чітка номенклатура всіх наявних препаратів, що дає змогу їх класифікувати, переробляти та знешкоджувати (Додаток, табл. 3). Негативне зберігання пестицидних препаратів приводить до багатократного перебільшення ГДК у ґрунтах Закарпатської та Черкаської областей, критичного стану в Сумській, Луганській, Донецькій та Дніпропетровській областях. При цьому найбільшу небезпеку складають заборонені, найбільш стійкі та найбільш токсичні хлорвмісні пестицидні препарати. Найбільш часто в пробах ґрунту по залишковим концентраціям виявлені такі пестициди: ТХАН (88 % проб), ПХП ПХК (83%), Сімазін (80%), Алерокс і Атразін (74%). Більш ніж у 50% зразків ґрунту виявлена наявність ще 11 препаратів, що вказує на критичний стан забруднення ґрунтів України залишковими кількостями пестицидів. Як констатує головний лікар санепідемстанції МОЗ України ("Факти", 23.08.2003), в цілому по Україні в 80% сільських колодязях вода забруднена пестицидами і не відповідає Держстандарту по всіх показниках.

Наведені дані свідчать про те, що підвищення захворюваності населення України, яка характеризується регіональною диференціацією, пов'язане із загальним забрудненням довкілля, в якому пестицидна складова має значну долю. Так, за даними МОЗ України, відзначається суттєвий зріст кількості захворювань у Центральній та Північно-Східній частині держави, де він перевищує середні показники відповідно на 8,2 і 3,5%. В останній час різко підвищилась кількість алергенних захворювань серед сільського та міського населення України. Все це свідчить про те, що пестицидні препарати за своїм фізіологічним впливом на живі організми можна порівняти з високотоксичними отруйними речовинами уповільненої дії. А саму препаративну форму застарілого пестициду слід розглядати як зовсім новий об'єкт – хіміч-

ний мутант з невідомими фізико-хімічними та токсикологічними характеристиками.

У світовій практиці не існує спеціально розроблених прийнятних методів утилізації заборонених пестицидних препаратів, відсутня також наукова методологія та розробка базових технологій для проведення таких робіт. Як правило, переробка зводиться до їх спалювання, контейнеризації або захороненням на спеціально відведених майданчиках. Ряд областей України, наприклад, Дніпропетровська, Херсонська, пішли шляхом контейнеризації таких пестицидів. Але більшість областей - Вінницька, Тернопільська та інші, розуміючи безперспективність і тимчасовість таких заходів, намагаються знайти шляхи їх переробки або термічного знешкодження.

Так, у Тернопільській області планується метод плазмового спалювання пестицидів (Урядовий кур'єр, 14.06.2003р.) Але цей шлях безперспективний. Сама установка коштує понад 1 млн. доларів США, а сам плазмохімічний процес дорогий і потребує великих енергозатрат. Така технологія знешкодження хлорвмісних пестицидів (ДДТ та його водно-масляні емульсії) була розроблена проф. В.Д. Пархоменко ще у середині 80-х років в лабораторії плазмохімічних процесів ДХТІ, але перелічені недоліки не дозволили впровадити подібні технології для знешкодження менш стійкого, але більш токсичного "гептилу" на ВО ПМЗ (м. Дніпропетровськ).

У Вінницької області схиляються до впровадження технологій запропонованих Українським державним хіміко-технологічним університетом (м. Дніпропетровськ), що включає переробку частини пестицидних препаратів (15-20 %) з наступним їх повторним використанням та термічне знешкодження залишкових кількостей пестицидів на допалювачах, подібних тим, що використовує ВО ПМЗ (м.Дніпропетровськ) для спалювання повітряно-газової суміші токсичних речовин.

Серед новітніх вітчизняних технологій по термічному або каталітичному знешкодженню токсичних речовин слід відзначити праці проф. Глікіна М.А. (ООО Науково-технічний центр "Хіммодерн", м. Сєверодонецьк), яким запропоновано та реалізовано нову методику проведення гетерогенно-каталітичних реакцій, що здійснюються аерозольним нанокаталізом у безградієнтному віброреакторі. При цьому автор стверджує, що на установці АСВВ проведена значна частина робіт, пов'язаних із розв'язком складних екологічних проблем зне-

шкодження промислових та побутових відходів. Але установка АСВВ має ряд суттєвих недоліків:

- громіздкість нестандартизованого обладнання, трудомісткість та складність його обслуговування;
- велика кількість допоміжних реагентів та велика енергоємність процесу;
- складність точного дозування вихідної токсичної суміші та кількості каталізатора, а також наявність досить вузького діапазону варіювання динаміки матеріальних потоків.

Все це з урахуванням надскладних невизначених складових частин невідомих пестицидних сумішей, а також великої ціни навіть лабораторного варіанту установки (~ 1 млн. \$), робить неспроможним використання запропонованої технології для вирішення цієї актуальної проблеми сьогодні.

Європейські країни знешкоджують хлорвмісні органічні сполуки (поліхлорбіфеніли та інші) шляхом термічного окиснення в печах при температурах ~ 1000°C. Визначається, що процес спалювання супроводжується утворенням великої кількості діоксинів, а кошти, які витрачаються європейськими компаніями, складають понад 600 млн. доларів щорічно.

Альтернативним термічному знешкодженню для деяких препаративних форм пестицидів (дусти ДДТ, ГХЦГ та інші) можна розглядати метод іммобілізації токсичних відходів, заснований на закріпленні, фіксації або хімічному зв'язуванні заборонених пестицидних препаратів. Але при цьому необхідне вирішення двох головних питань:

- наявності високоефективних зв'язуючих компонентів з високою їх стійкістю та непроникливістю при дії природних та атмосферних факторів протягом дуже тривалого терміну зберігання;
- наявності зони відчуження для складування чи захоронення отриманих монолітних форм в окремих регіонах України.

Таким чином, можна стверджувати, що в світовій практиці не проводились цілеспрямовані дослідження по термічному знешкодженню складних сумішей пестицидів (пестицидних "могильників"), яких на Україні досить багато. Крім того, необхідно констатувати, що на сьогоднішній день відсутня наукова методологія та базові технології переробки таких пестицидних препаратів.

Ідея роботи полягає у створенні системного підходу та наукової методології для вирішення задач комплексної переробки високотоксичних речовин, включаючи і пестициди, які послідовно містили: еко-

логічно - аналітичну оцінку і фізико - хімічні характеристики пестицидів або інших високотоксичних речовин; технологічні параметри процесу переробки, термічного знешкодження та їх ефективність; визначення економічної ефективності повторного використання продуктів переробки пестицидів і визначення параметрів екологічної безпеки прийнятих технічних рішень. При цьому враховувались особливості регіону та можливості повторного використання виділених речовин в інших галузях промисловості. Перш за все, це стосувалось отримання полімерних матеріалів, гумо-технічних та мастильних виробів, інших технічних композиційних матеріалів із заздалегідь заданими експлуатаційними характеристиками (радіаційна та термічна стійкість, антифрікційні та протизносні, протикорозійні та антиокислювальні властивості).

При впровадженні технології переробки та знешкодження пестицидів дослідження проводилися з урахуванням головної фундаментальної залежності сучасної хімії: "структура – властивості – методи переробки". Попередні дослідження показали ефективність реагентної переробки пестицидів ТМТД, Фентіурам, ТХАН, 2,4 - ДМ, Зеазін - 50, Атразін. Економічна доцільність визначалась застосуванням типового хімічного обладнання з використанням найбільш поширених технологічних процесів: розчинення водою або в органічних розчинниках, нагріванням та охолодженням, фільтруванням і висушуванням твердих осадів. Хімізм процесу стосувався, перш за все, класичних процесів кислотно - основної або окисно-відновної взаємодії, що забезпечувало максимальний вихід діючої речовини пестициду та мінімальну кількість вторинних відходів.

Запропонований системний підхід та наукова методологія поводження з токсичними речовинами дозволили класифікувати пестицидні препарати та запропонувати для кожної із груп технологію переробки та знешкодження. Групи пестицидів:

- №1 – хлорвмісні пестицидні препарати (ПГГ);
- №2 – сірко- та фторвмісні;
- №3 – похідні сим-триазину;
- №4 – похідні карбонових кислот;
- №5 – похідні дитіокарбамінової кислоти;
- №6 – ПП, які мають карбамінову групу;
- №7 – пестициди неорганічної природи;
- №8 – інші пестициди.

Новизна роботи полягає в розробці комплексного підходу до вилучення корисних речовин високотоксичних пестицидних препаратів шляхом їх реагентної переробки, подальшого термічного знешкодження або іммобілізації із забезпеченням при цьому екологічної чистоти запропонованих технічних рішень.

Реагентна переробка. В основу процесу покладено кислотно-основну взаємодію, яка забезпечує максимальний вихід діючої речовини пестицидного препарату та мінімізацію вторинних відходів. Типова технологічна схема приведена на рис. 1.3. При цьому для забезпечення економічності процесу використовується діюче технологічне обладнання хімічних заводів України, їх комунікації, очисні споруди та інше. У випадку необхідності монтування ділянки для реагентної переробки ПП (підприємство "Радон") може бути використане вітчизняне хімічне обладнання, що випускається на заводах України.

Термічне знешкодження. Термічне знешкодження пропонується проводити на установці, приведеній на рис. 1.3, яка відзначається винятковою універсальністю відносно розчинів, водомасляних емульсій, паст та твердих форм (сипучих порошків) ПП. Запропонований метод не вимогливий до коливань концентрацій газових речовин в кінцевому газовому потоці, а саме термічне знешкодження проходить з використанням кисню повітря, як найбільш дешевого та доступного окисника.

На першій стадії термічного знешкодження використовують ротатійну трубчасту піч оригінальної авторської конструкції. Пристрій в комплексі включає корпус печі з циліндричною камерою термообробки, завантажувальною та розвантажувальною камерами, розподільник для введення повітря, природного газу та активуючих агентів і трубопроводами для її подачі, а також запорнорегулюючу арматуру. Крім традиційного торцевого запальника, який дає факел полум'я, на циліндричному корпусі печі розташовані ще шість горілок, що обертаються, і які забезпечують зонне регулювання температури у діапазоні 800-1200°C по всій довжині печі.

Гази після ротатійної печі для забезпечення екологічної чистоти подаються на допалювач. Останній ефективно використовується для термічного знешкодження газо-повітряної суміші "гептилу" на ВО ПМЗ (м. Дніпропетровськ).

Іммобілізація. У випадку недоцільності термічного знешкодження ароматичних хлорвмісних пестицидів (дустів), або неможливості забезпечення екологічної чистоти газів на вихлопній трубі, передбача-

ється іммобілізація у вторинних полімерах з їх вмістом до 20-40 % мас. і наступним капсулюванням в полімерну оболонку та тавруванням "Небезпечно! Отруйні речовини!" При цьому, в залежності від хімічного складу ПП, можлива гаряча іммобілізація (-160 °С, екструзія) та холодна іммобілізація (-20 °С, пресування).

Матеріал монографії підготовлений авторами відповідно розділам: Петрук В.Г. (вступ, висновки, I), Яворська О.Г. (1.13), Васильківський І.В. (1.12, 3.4), Іщенко В.А. (III), Петрук Р.В. (IV), Кватернюк С.М. (V), Ранський А.П. (5.5), Петрук Г.Д. (II), Тхор І.І. (5.4).

РОЗДІЛ І

СУЧАСНІ ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ТА ДЕСТРУКЦІЇ ПЕСТИЦИДІВ

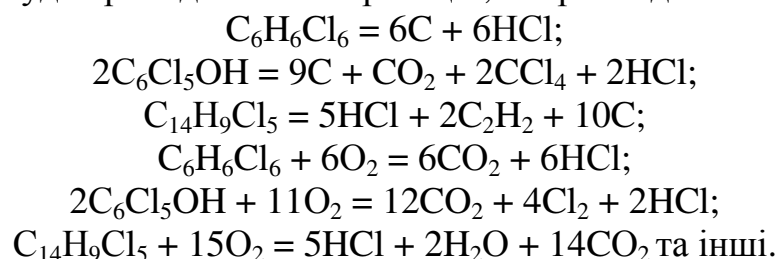
1.1 Наукове обґрунтування переваг сучасних термічних методів знезараження пестицидів

Результати проведеного аналізу фізико-хімічних характеристик термічного розкладання та знезараження пестицидів свідчать, що практично всі непридатні відходи отрутохімікатів в умовах високих температур (1100-1600 °С) можуть піддаватись термічній конверсії з виділенням переважно сажі, галоген-, сірко- та азотовмісних похідних елементних галогенів, галоїдоводнів, летких галоїдоорганічних сполук, діоксиду сірки, сірководню, сіркоорганічних сполук, азоту, амінів, ціанвмісних речовин тощо. Такі складові знезараження некондиційних пестицидів є токсично-, вибухо- і пожежонебезпечними.

В процесах термічного окислення непридатних пестицидів в атмосфері кисню чи повітря можуть утворюватись пари води, оксиди та діоксиди вуглецю, сірки, азоту, діоксини, фурани тощо, які теж є екологічно небезпечними для навколишнього середовища.

При цьому може відбуватися також забруднення ґрунтів утвореними шлаками та золою, які можуть містити небезпечні для довкілля сполуки важких металів, зокрема свинцю, кадмію та інших.

Утворення широкого спектру токсичних і реакційно-активних сполук при знезараженні непридатних пестицидів призведе до значної корозії апаратури, обладнання, комунікацій і, в результаті, до зменшення терміну їх експлуатації. Так, при термічному і термоокислювальному розкладанні гексахлорциклогексанів, гептахлору, ДДТ, поліхлорфенолів буде проходити низка реакцій, наприклад:



Технологічний аналіз складових утворених продуктів термічного та термоокислювального розкладу непридатних пестицидів показав наявність в газовій фазі ряду токсичних і шкідливих речовин (CCl₄,

НСl, Cl₂ тощо) та свідчить про доцільність і необхідність пошуку ефективних та специфічних шляхів знезараження.

Існують різні способи знезараження та утилізації небезпечних відходів, які характеризуються не тільки низкою недоліків, а й наявністю в продуктах переробки відходів, небажаних для довкілля, і техногенних речовин, які викидаються сьогодні в біосферу. Тому традиційні способи, очевидно, не можна застосовувати для знезараження хімічно-небезпечних відходів та непридатних пестицидів (див. рис. 1.1-1.4).

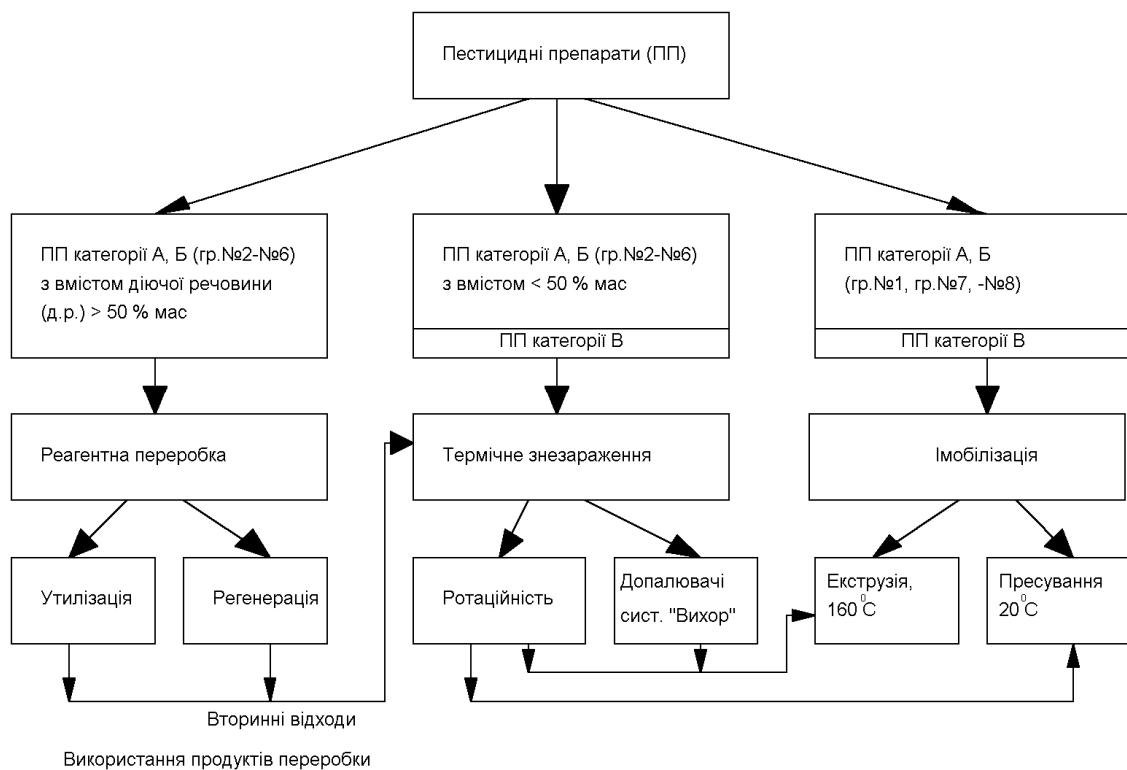


Рисунок 1.1 – Класифікація ПП за категоріями А, Б, В

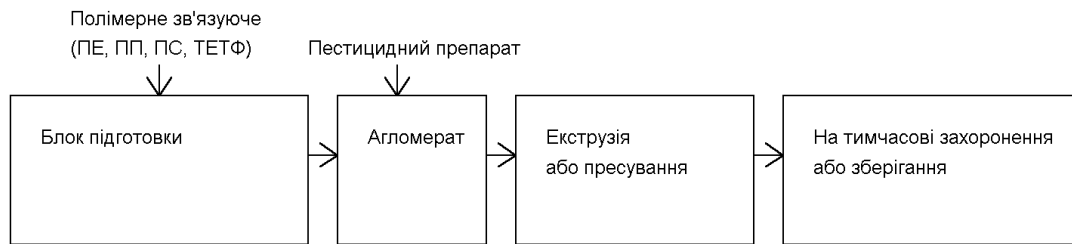


Рисунок 1.2 – Схема іммобілізації ПП

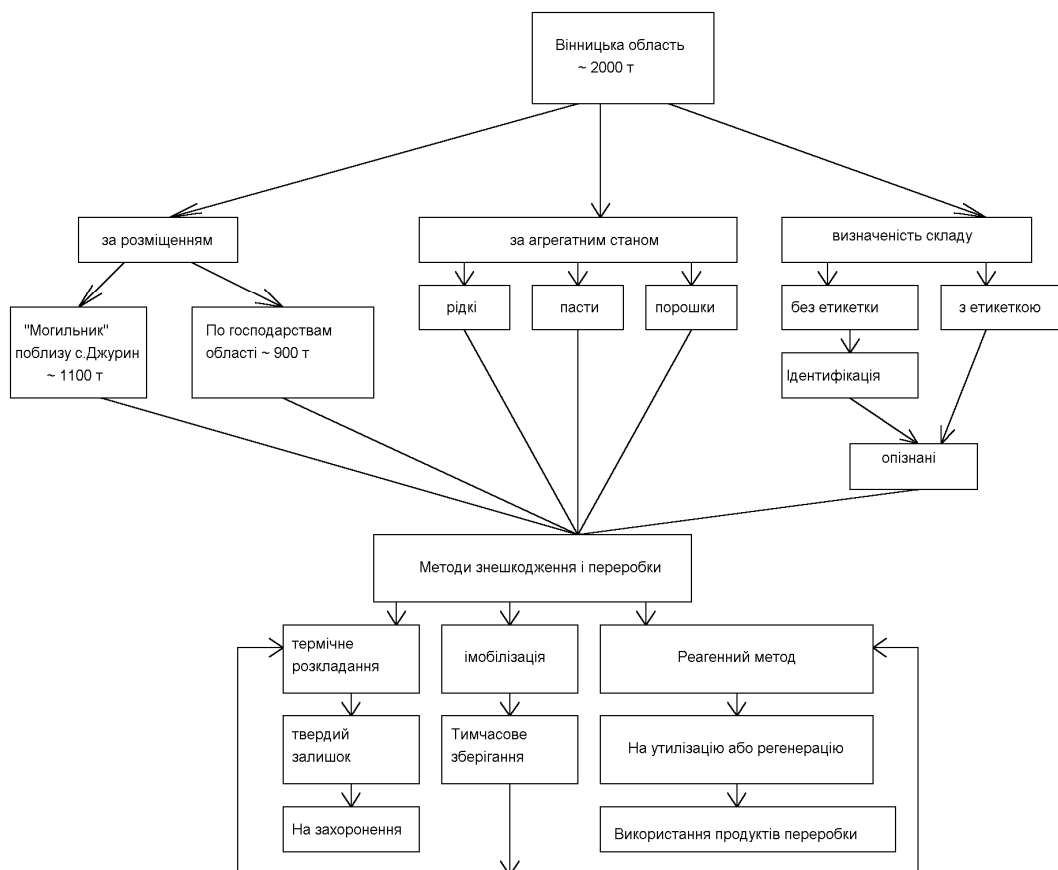


Рисунок 1.3 – Структурна схема застосування методів знешкодження непридатних ХЗЗР

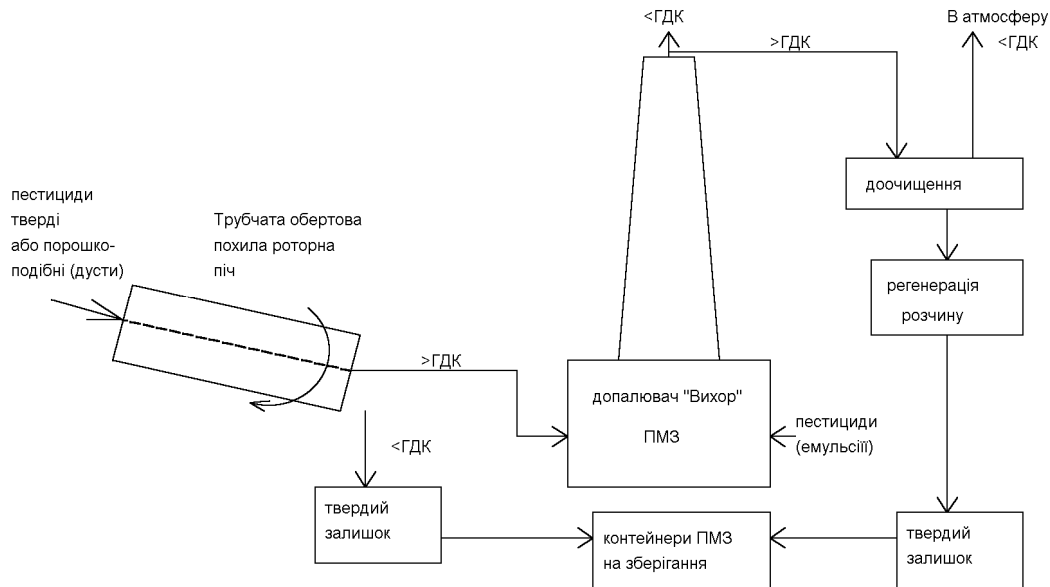


Рисунок 1.4 – Схема знешкодження ПП за допомогою трубчатої оборотної похилої печі та допалювача типу "Вихор"

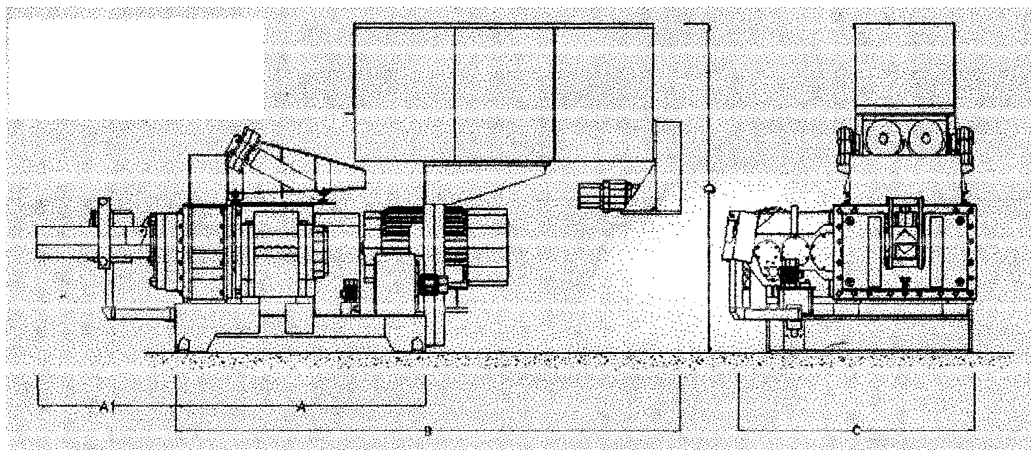


Рисунок 1.5 – Принципова схема установки для іммобілізації пестицидів у полімерній масі методом холодного пресування

Таблиця 1.1
Технічні характеристики установки для іммобілізації пестицидів

	Тип 300	Тип 600
Продуктивність, кг/год	300	600
Потужність електродвигуна, кВт	55-75	250-400
Головні габарити, м		
А	2,40	1,50

Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів. Монографія / Петрук В.Г., Яворська О.Г., Васильківський І.В., Ранський А.П., Іщенко В.А., Петрук Р.В., Петрук Г.Д., Тхор І.І., Кватернюк С. М. / Під ред. д.т.н., проф.Петрука В.Г. – Вінниця: Універсум-Вінниця, 2006. –254 с.

A1	1,00	1,20
B	3,60	4,60
C	1,80	2,40
D	2,40	3,30

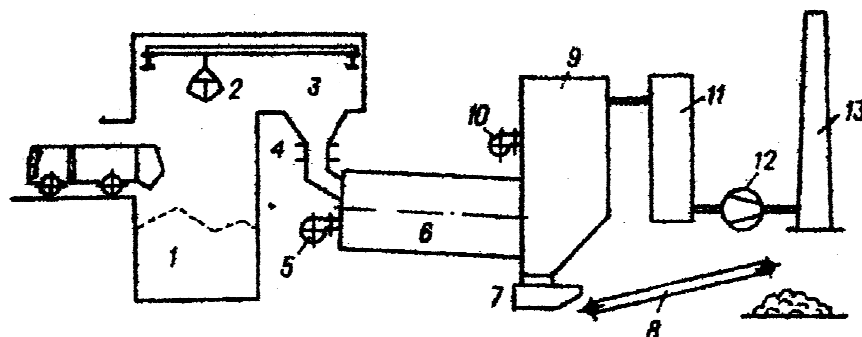


Рисунок 1.6 – Принципова технологічна схема термічного знешкодження ПП в роторній печі:

1 – збірник відходів, 2 – двостворчатий кран, 3 – завантажувальна лійка, 4 – завантажувальний бункер, 5 – запальник, 6 – роторна піч, 7 – збірник шлаків, 8 – транспортер, 9 – допалювач системи "Вихор", 10 – пальник, 11 – обладнання для охолодження, 12 – витяжний вентилятор, 13 – вихлопна труба

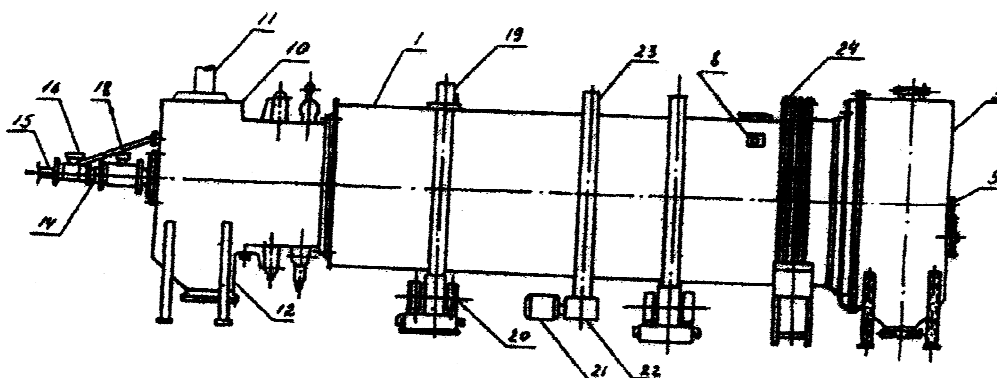


Рисунок 1.7 – Загальний вигляд циліндричної роторної печі (пристрою) для термічного знешкодження ПП:

1 – корпус, 3 – завантажувальна камера, 5 – пальник, 8 – отвори в корпусі печі, 10 – розвантажувальна камера, 11 – газопровід печі, 12 – продувний канал, 14 – колектор з трубопроводами, 15 – трубопроводи для підведення активуючого агента, 19 – кільцеві бандажі, 20 – роликоопори, 21 – електропривід, 22 – понижувальний редуктор, 23 – вінцева шестерня, 24 – кільцеві струмознімачі

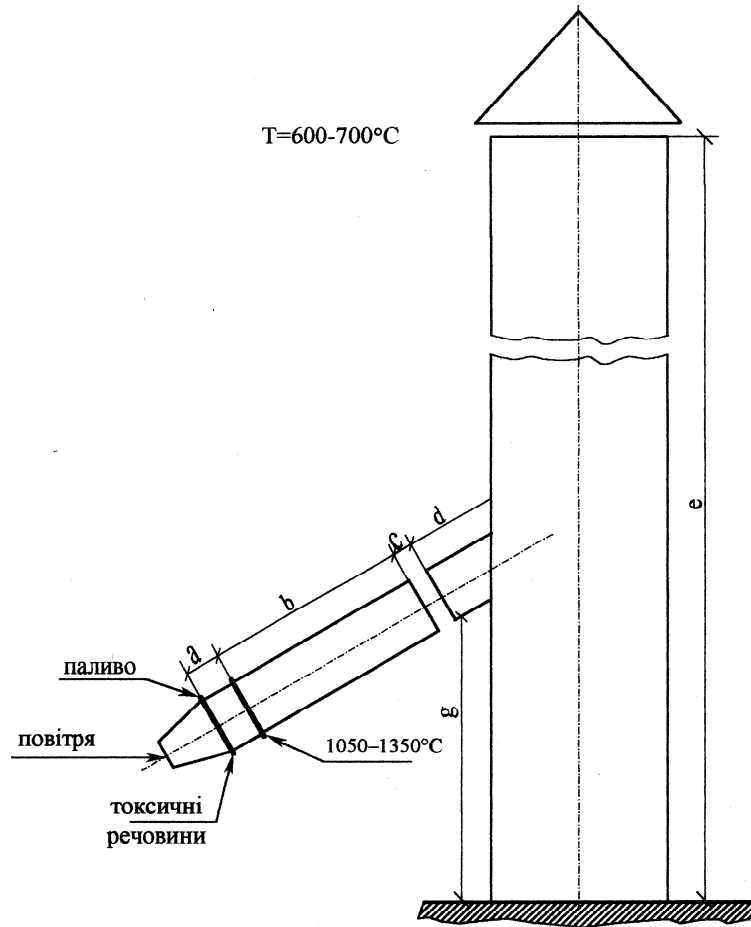


Рисунок 1.8 – Допалювач газів після ротаційної печі

Отже, у зв'язку із вищезазначеним, виникла необхідність провести аналіз можливих схем термічного знезараження та переробки відходів з метою вибору можливого способу, апаратури та розробки технологічних режимів знешкодження та переробки непридатних пестицидів.

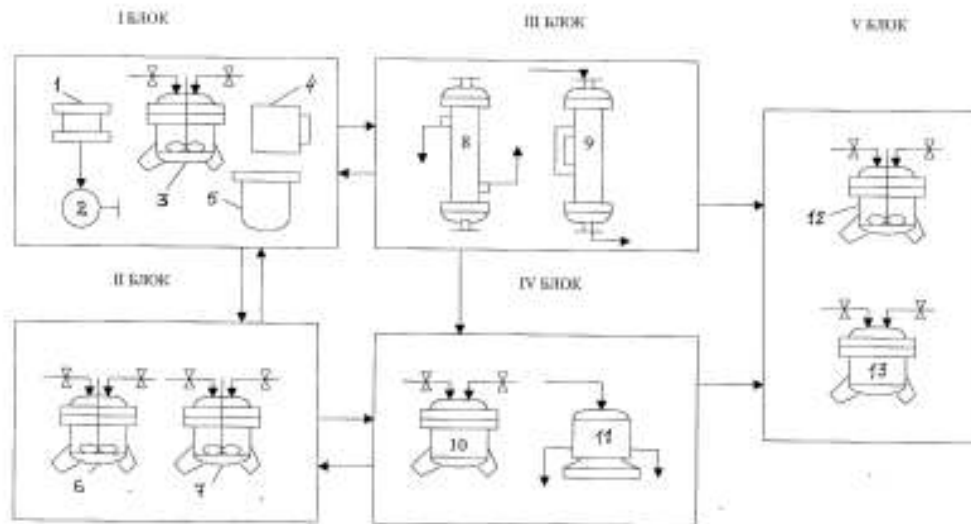


Рисунок 1.9 – Блочно-модульна технологічна схема реагентної переробки хлорвмісних пестицидних препаратів:

1 – ємність для пестициду; 2 – відцентровий насос; 3 – апарат для розчинення лугу; 4, 5 – лічильники води і лугу; 6 – реактор декарбосилування; 7 – додатковий реактор; 8 – конденсатор; 9 – ємності для поділу рідини; 10 – ємності для хлороформу; 11 – нутч-фільтр; 12, 13 – випарні апарати

I БЛОК – підготовка вихідних компонентів

II БЛОК – основний процес

III БЛОК – декантація і розділення

IV БЛОК – сушіння і поділу

V БЛОК – приймання готового продукту

1.2 Аналітичні дослідження фізико-хімічних характеристик термічної стійкості пестицидів

Розробка нових прогресивних методів знезараження і ліквідації непридатних пестицидів та інших токсичних речовин – одна з головних задач у вирішенні складної проблеми захисту біосфери від забруднення.

Головним критерієм оцінки ефективності роботи будь-яких схем знезараження і ліквідації пестицидів є вміст токсичних речовин в продуктах, що поступають після процесу знезараження в біосферу. Кінцевий вміст шкідливих домішок не повинен перевищувати їх гранично допустимих концентрацій. Найперспективнішим в цьому напрямку

є термічний метод знешкодження пестицидів. Цей шлях може виявитись найбільш перспективним і економічно вигідним, оскільки він знайшов широке використання і є прийнятним за санітарно-гігієнічними вимогами.

Крім того, з'являється можливість зменшити масу відходів (до 20%), регенерувати теплову енергію за рахунок згорання органічної складової відходів (10-17 Дж/г теплоти порівняно з 28 Дж/г теплоти, що виділяється при спалюванні вугілля) тощо.

В залежності від властивостей хімічно-небезпечних відходів вибирають і застосовують ті чи інші термічні способи, однак всі вони повинні відповідати таким основним вимогам:

1. Перемішування відходів пестицидів в процесі їх термічної обробки для покращення дифузійних процесів (кисню повітря до маси відходів), а також необхідність повного окиснення органічної частини твердих відходів.
2. Забезпечення і підтримання достатньо високих температур, що гарантують повний розклад і згорання органічних складових твердих відходів, регульоване запалювання і стійкість відходів.
3. Повне знезараження неорганічних складових відходів.
4. Простота, надійність, універсальність, неперервність, дешевизна, зручність обслуговування тощо.

Отже, особливістю обробки відходів непридатних пестицидів є необхідність підтримання високих температур процесу порівняно із знезараженням інших відходів. Так, наприклад, для знезараження твердих нехімічних відходів можуть бути використані димові гази з температурою 700-1100 °С, а для твердих хімічних відходів, в тому числі пестицидів, крім інтенсивного перемішування, температуру процесу необхідно підтримувати від 1000 до 1500 °С (в середньому 1200 ~ 1300 °С).

Враховуючи це, нижче представлено результати дослідження фізико-хімічних характеристик термічної стійкості пестицидів, критичний огляд термічних способів знезараження відходів, дано технологічну та техніко-економічну оцінку можливих шляхів і схем ліквідації та переробки непридатних пестицидів.

1.3 Класифікація термічних способів знезараження пестицидів

Термічний метод знезараження і ліквідації твердих відходів в залежності від умов режиму окислювально-відновних процесів, технологічного оформлення і складу одержуваних продуктів можна поділити на такі способи:

1. Знезараження відходів в камерних печах.
2. Знезараження відходів в багатополічкових печах.
3. Знезараження відходів в обертових барабанних печах.
4. Знезараження відходів в циклонних печах.
5. Знезараження відходів в розпилувальних печах.
6. Знезараження відходів в печах із псевдозрідженим шаром.

1.4 Знезараження і ліквідація пестицидів в камерних печах

Камерні печі найпростіші за конструкцією. В залежності від складу відходів ці печі можуть бути однокамерними і двокамерними. У випадку двокамерних печей в них, крім камер згорання, є камера для вловлювання золи (шлаку). Відомі конструкції камерних печей різних фірм, що дозволяють не тільки знезаражувати тверді відходи, а й при цьому утилізувати з них цінні продукти. Однак, низькі масові навантаження, громіздкість і висока металоємність конструкцій, підвищені вимоги до корозійної стійкості матеріалів і до механізації паливних пристроїв, пожежо- та вибухонебезпечність, великі капітальні витрати тощо, не дозволяють широко використовувати камерні печі для знезараження твердих хімічних відходів. У випадку використання додаткової зони доспалювання ці печі можуть бути використані для знезараження і ліквідації нехімічних відходів.

1.5 Знезараження пестицидів в багатополічкових печах

Широке розповсюдження для знезараження відходів, особливо за кордоном, у США, Японії, Франції одержали багатополічкові печі. Багатополічкова піч складається з вертикального циліндричного футерованого жаростійкого корпусу, всередині якого розміщені одна над одною камери згорання, число яких у більшості випадків становить від чотирьох до восьми. В центрі печі знаходиться пустотілий обертовий вал, до якого кріплять лопатки (скребки) для перемішування відходів і продуктів їх знезараження. Пустотілий центральний вал і лопа-

тки охолоджуються повітрям, яке подається знизу печі. Відходи подаються у верхню частину камери, переміщуються обертовими лопатками із однієї камери в (полички) в іншу камеру, тобто зверху вниз, назустріч димовим газам. Для сушіння відходів та їх запалювання використовують горючий газ або інше паливо. Зола (шлак) через нижній вивантажувальний отвір поступає в бак з водою, звідки зола подається на фільтрування і використання як добриво або викидається у відвал. Гази поступають в скруббер, де очищаються від частинок золи і охолоджуються водою. Очищені гази викидають через димову трубу в атмосферу. Продуктивність таких печей по твердих відходах становить 9-300 т за добу. Витрати на спалювання 1 т твердих відходів складають в середньому 3-4 тис. грн.

Температура на верхній поличці багатополичкових печей близько 600°C, на нижній – біля 1100°C. Печі при продуктивності 8,4 т за добу, виконані діаметром 6,75 м і висотою 12 м, мають 9 поличок. Швидкість обертання скребків 1об/хв., температура відпрацьованих газів при спалюванні нафти, як палива, на верхній поличці приблизно дорівнює 650°C.

До недоліків багатополичкових печей відносяться: низькі питомі теплові і малі навантаження реакційного об'єму печей, що призводить до збільшення їх габаритів і маси установки, наявність в зоні високих температур газів, обертових металевих елементів, необхідність спеціальних герметичних пристроїв, недостатній контакт кисню повітря з органічною складовою відходів, недостатня турбулізація повітря в камері горіння, необхідність застосування дорогих матеріалів для виготовлення пустотілого вала і скребкових мішалок, що працюють в зоні високих температур і корозійного середовища, потреба їх охолодження повітрям, високі капітальні і експлуатаційні витрати тощо.

1.6 Знезараження пестицидів в обертових барабанних печах

Хімічні відходи, зокрема тверді та інші непридатні пестициди тощо, можна знезаражувати та переробляти в обертових барабанних печах. Обертовий стальний барабан печі, наприклад діаметром близько 3 м, довжиною 21 м зі швидкістю обертання 120 об/хв., футерують всередині і встановлюють під необхідним кутом до осі так, щоб сторона завантаження була розташована вище розвантажувальної сторони. Відходи поступають через завантажувальний пристрій, поступово рухаються через барабан печі. Вони згоряють у барабані при подачі

додаткової кількості палива і від власних процесів тепловиділення (екзотермічності).

Барабанні печі відрізняються механічною надійністю, універсальністю, безперервністю, можуть працювати як в прямоточному, так і в протиточному гідродинамічних режимах.

Оберткові барабанні печі використовують широко у Франції, Данії, Італії, США, ФРН, для спалювання твердих відходів, нафтошлаків, нафто- і фарбовмісних осадів, фотоматеріалів (фірма “Кодак”, США), осадів промислових стічних вод.

Для установок з обертковими барабанними печами характерними недоліками є: порівняно низьке питоме теплове і масове навантаження; високі капітальні і експлуатаційні витрати; корозія футерівки і швидкий вихід печі із роботи в результаті різких перепадів температур, потреби у додатковому паливі, громіздкість, в них не проходить глибоке знезараження відходів: близько 28 % неокислених речовин викидається з вихлопними газами.

1.7 Знезараження відходів в циклонних печах

Для знешкодження горючих пестицидних препаратів широко використовуються циклонні печі, що застосовуються для спалювання твердого чи рідкого палива. Останнім часом їх частіше використовують для знезараження промислових стічних вод.

До нових способів спалювання горючих відходів відносяться: термічний розклад, барботаажний спосіб, турбобарботаажний спосіб, спалювання в установці Інституту термофізики АН Естонії. В США і Європі найбільш ефективним і доцільним вважається термічний розклад в циклонних печах висококонцентрованих рідких і напіврідких відходів.

Останнім часом для термічного знезараження осадів стічних вод стали використовувати циклонні печі в ФРН, США, Англії, Швеції.

Печі для термічного знезараження являють собою вертикальний (або горизонтальний) сталевий корпус, футерований всередині вогнетривким матеріалом, а ззовні – металевим кожухом.

Ефективне знезараження в циклонних печах (реакторах) забезпечується особливою аеродинамічною структурою газового потоку, що створює більш сприятливі умови тепло- і масообміну між нагрітими газами і розпиленими відходами. Особливістю циклонних печей є тангенціальна подача палива і повітря.

Повітря, що подається у відділення турбулізації, попередньо нагрівається за рахунок теплоти механічних стінок кожуха і печі. Спалюванням додаткового палива, піч попередньо нагрівають до температури розкладу (близько 900 °С), а потім в піч турбулізованим потоком подають відходи і температура підвищується до 900–1700 °С. В печі проходить термічний розклад відходів в результаті молекулярного розпаду, окислення та іонізації. В печі є також камера доспалювання, в яку подають необхідну кількість вторинного повітря.

1.8 Знезараження відходів в розпилювальних печах

Останнім часом, особливо у США, Канаді та інших країнах набуло використання знезараження відходів осадів стічних вод промисловості методом атомарного суспензування або спалювання в печах з розпилюванням осадів. Печі являють собою вертикальні циліндричні апарати діаметром 8-0,6 м і висотою 6 м, які виготовляють із нержавіючої сталі із зовнішнім нагрівом. Осад подають у верхню частину печі пневматичною розпилювальною форсункою. Продуктивність печі близько 150 кг осаду на годину. За рахунок високої температури у верхній частині печі (близько 800°С) проходить сушіння осаду і згорання органічних речовин. Мінеральні продукти у вигляді золи із печі поступають у вторинну піч, де піддаються додатковому випалюванню.

Продукти згорання поступають у скруббер, а потім через водяний затвор викидаються у атмосферу. З метою охолодження газів у трубопроводі розбризкується вода.

Низька продуктивність установок для печей шахтного типу, високі капітальні витрати, складність в експлуатації не дозволяють рекомендувати розпилювання печі для знезараження та ліквідації непридатних пестицидів.

1.9 Знезараження відходів в печах із псевдозрідженим шаром

Печі із псевдозрідженим (киплячим) шаром широко розповсюджені як в нашій країні, так і за кордоном і є одними із нових типів печей для термічного знезараження промислових токсичних відходів.

Печі являють собою металевий циліндричний реактор з псевдозрідженим шаром інертного матеріалу, головним чином кварцового піску, глинозему тощо.

Всередині печі футеровані вогнетривким матеріалом. Нижня частина реактора являє собою камеру, в яку подають повітря. Вище зна-

ходиться газорозподілюючий пристрій, виконаний у формі футерованої плити з трубками, через які проходить повітря, псевдозріджений матеріал, який знаходиться на плиті. Об'єм, де знаходиться псевдозріджений матеріал є камерою згорання відходів. Над камерою згорання розташовано сепараційну камеру. Для розігрівання реактора застосовують паливник. Відходи подають через форсунки безпосередньо в піч. Димові гази виходять через верхній патрубок.

Інколи відходи подають зверху на псевдозріджений шар, повітря для кипіння може бути нагрітим або холодним. В деяких печах для доспалювання відходів у верхню частину реактора подають вторинне повітря.

Головними перевагами печей із псевдозрідженим шаром є висока ефективність теплопередачі, ізотермічність, неперервність тощо. Високорозвинена поверхня нагрівання являє собою сумарну поверхню розпилювальних частинок, що дозволяє у 4 рази збільшити коефіцієнт теплопередачі порівняно із термічним знезараженням в нерухомому шарі і в 13 раз порівняно з коефіцієнтом теплопередачі у вільному газовому потоці.

Головними недоліками печей із псевдозрідженим шаром є порівняно невисока температура в печі 700-800°C. З цієї головної причини неможливим є термічне знезараження відходів, особливо пестицидів, повноти розкладу і горіння яких забезпечуються лише при температурах вище 800-1100°C.

Аналізуючи роботу традиційних пічних установок, можна вважати, що для термічного знезараження твердих відходів і некондиційних пестицидів вигідними можуть виявитися печі із рухомим псевдозрідженим шаром. Пічні установки цих конструкцій мають низку переваг порівняно з іншими:

- процеси в пічних установках з псевдозрідженим шаром практично не залежать від вологості і мінеральної складової відходів;
- поєднуються операції сушіння і горіння відходів;
- процеси термічного знезараження проходять дуже швидко, в невеликому реакційному об'ємі печі, при цьому можлива дуже компактна конструкція печі з невеликим середнім часом перетворення відходів;
- відсутні механічні і обертові пристрої;
- для механізації і автоматизації таких печей потрібні невеликі затрати;
- з'являється можливість регенерації теплоти згорання відходів;

- невелика кількість обслуговуючого персоналу;
- установки з псевдозрідженим шаром швидко запускаються в роботу.

1.10 Технологічний і техніко-економічний аналіз існуючих способів термічного розкладу та переробки непридатних пестицидів

Нижче наведено технологічний і техніко-економічний аналіз і набір найперспективніших апаратів і схем термічного знезараження та переробки відходів та пестицидів.

Серед нових найперспективніших апаратів і схем знезараження відходів можна виділити способи переробки з використанням обертових печей, печей із розпилюванням горючих відходів, печей киплячого шару, каталітичного окислення, багатополічкових та багатокамерних печей.

Обертові печі для знезараження відходів, як було зазначено вище, являють собою циліндричні корпуси, викладені вогнетривким матеріалом. Встановлюють їх під кутом до горизонту. Обертання печі приводить до перемішування відходів з киснем повітря, необхідним для горіння, забезпечує турбулізацію і струшування, що сприяє більш повному їх окисленню. В обертових печах можуть розпадатись і окислятись практично всі існуючі відходи, наприклад, полівінілхлорид, відходи поліхлорбіфенільного виробництва, нітрохлорбензолові смоли, відходи виробництва хлортолуолу, анілінового виробництва, виробництва алкілованих фенолів та інші.

Обертові печі призначені для роботи при температурах вище 1400°C, що є достатнім для розкладу токсичних сполук, зокрема пестицидів, які при нижчих температурах розкладаються з труднощами. Ці печі можуть працювати з мокрими скруберами і, якщо більша частина теплоти одержується при спалюванні додаткового палива, то відходи можна подавати на знезараження в піч без додаткової обробки (попередній нагрів, перемішування тощо). Якщо більша частина теплоти буде одержуватись при спалюванні відходів і якщо теплоти згорання різних відходів суттєво відрізняються, то **необхідне більш інтенсивне їх перемішування, щоб позбутись теплового вибуху.**

Крім цього, в обертових печах проходить безперервне вивантаження золи, яка не перешкоджає окисленню відходів. В той час, як

вказувалось вище, капітальні вкладення в ці печі є високими, особливо якщо продуктивність переробки відходів є низькою.

Печі із розпилюванням відходів. Печі із розпилюванням горючих відходів являють собою універсальні установки з пристроями для розпилювання відходів, які можуть бути використані для знезараження практично будь-яких горючих речовин, оскільки пристрої розпилюють відходи перед спалюванням, то ефективно і повне згорання буде проходити лише тоді, коли відходи розпилюються і змішуються з газами, що містять кисень. Розпилювання відходів здійснюють різними сучасними пристроями: за допомогою обертових дисків, пневматичних форсунок, з використанням газів і парів. Атмосферні викиди нейтралізуються, як правило, системами доспалювання або за допомогою скрубєрів тощо.

Печі із розпилюванням горючих відходів знайшли широке застосування для термічного знезараження хімічних відходів. До найбільш типових хімічних відходів, які можуть бути знищені в таких термосистемах, відносяться – феноли, ціаніди, хімічні складові для хромвмісного покриття, барвники, розчинники, сполуки додецилмеркаптана, гексахлорциклопентадієн, фторвмісні гербіциди та інші.

Багатополичкові печі, як відзначалось вище, являють собою вертикальні циліндри, які складаються із футерованих корпусів (вогнетривкий матеріал) центрального обертового вала, кількох поличок, що являють собою камери згорання, низки скребків з патрубками для кожної полички, пальників, системи виведення шлаку, системи подачі відходів. Шлам і (або) гранульовані тверді відходи подають через верхню кришку печі за допомогою гвинтового живильника або стрічкового транспортера. Обертовий пустотілий центральний вал, що охолоджується повітрям, забезпечує перемішування і переміщення відходів на поличках. При цьому частина відходів провалюється через отвори із камери в камеру, переміщуючись зверху вниз, а на дно печі вивантажується шлак. Відходи постійно переміщуються і розрихлюються, при цьому гарячі гази контактують із свіжими частинками відходів.

Однак технологія з використанням багатополичкових печей має обмежене застосування для переробки хімічних відходів і може бути застосована переважно для термічного знезараження, наприклад, осадів, перегонки ізофталевої і терефталевої кислот, твердих залишків виробництва ароматичних амінів, осадів від виробництва полівінілхлориду. Тривалість перебування частинок в багатополичкових печах є більшою, ніж у будь-якій з існуючих. Ефективність горіння в такій

печі достатньо висока, і в ній може бути випарувано велику кількість води із відходів. Через довготривале перебування частинок відходів в багатополічкової печі, температура, яка в ній досягається, як правило, недостатньо висока, а обслуговування досить дороге.

Багатокамерні печі мають переважно три зони: зону запалювання (або первинну зону горіння), камеру перемішування з тягою і вторинну камеру горіння. Тверді відходи подають в піч ручним або автоматичним способом через вхідний пристрій, що розташований в нижній частині камери запалювання. Тут відходи підсушуються, запалюються, переганяються і частково окислюються, перетворюючись в гази і аерозоль. Коли в піч завантажено багато відходів, то зона горіння речовин переміщується в напрямку до бункера шлаку. Кількість шлаку, яка залишає піч у вигляді аерозолу і кількість шлаку, що поступає в бункер залежить від співвідношення між потоками повітря (надполум'яного і підполум'яного).

Багатокамерні печі переважно застосовують для спалювання твердих відходів. Однак вони можуть виявитись практично непридатними для знезараження твердих хімічних відходів через недостатнє перемішування і недостатній температурний контроль. Цим способом сьогодні переробляють лише непридатні фенольні смоли, полівінілхлорид, гумові вироби.

Серед **нових методів** термічної обробки хімічних відходів можна відзначити способи, що ґрунтуються на процесах гідролізу, окислення, мікрохвильового плазмохімічного розкладу, спалювання з недостатньою кількістю кисню повітря, розплав солей, сумісної термічної переробки. Однак, як свідчать результати аналізу сучасного стану використання якісно нових методів знезараження хімікатів, вони не одержали відповідного розвитку і використання порівняно з традиційними існуючими способами.

На основі проведеного технологічного і техніко-економічного аналізу фізико-хімічних характеристик найбільш поширених пестицидів, можливих схем та способів їх знезараження і переробки можна зробити такі висновки:

1. Практично всі відомі пестициди характеризуються низькою термічною стійкістю і високою реакційною здатністю, що свідчить **про неможливість їх знезараження та переробки без нейтралізуючих компонентів.**

2. Аналіз можливих схем переробки хімічно-небезпечних відходів та пестицидів показав, що із традиційних технологій **найбільш ефективними можуть виявитись термічні способи.**

3. Виявлено, що **найбільш екологічно-безпечним є термічний шлях ліквідації та переробки непридатних пестицидів з використанням нейтралізуючих добавок.**

4. З аналізу гідродинамічних та теплових режимів роботи існуючих апаратів для знезараження та переробки непридатних пестицидів доцільним є застосування **барабанних обертювх печей.**

1.11 Схеми печей для знезараження непридатних пестицидів

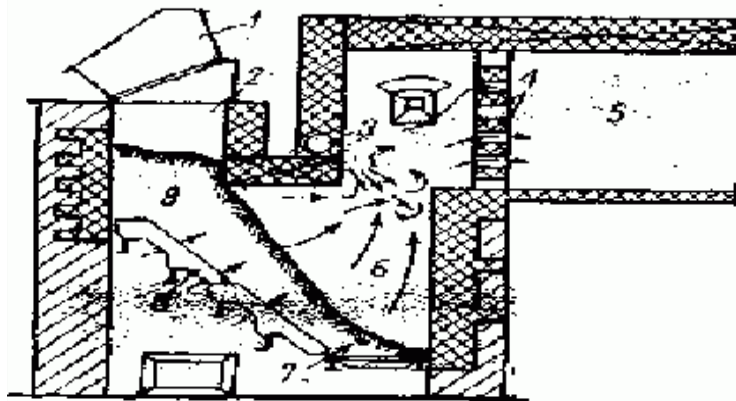


Рисунок 1.10 – Схема камерної печі з нерухомими колосниковими ґратами:

1 – бункер; 2 – шахта; 3 – форсунка для подачі вторинного повітря; 4 – вогнетривка насадка; 5 – камера доспалювання; 6 – перша ступінь топки; 7 – подача повітря; 8 – похилі колосникові ґрати; 9 – шар відходів

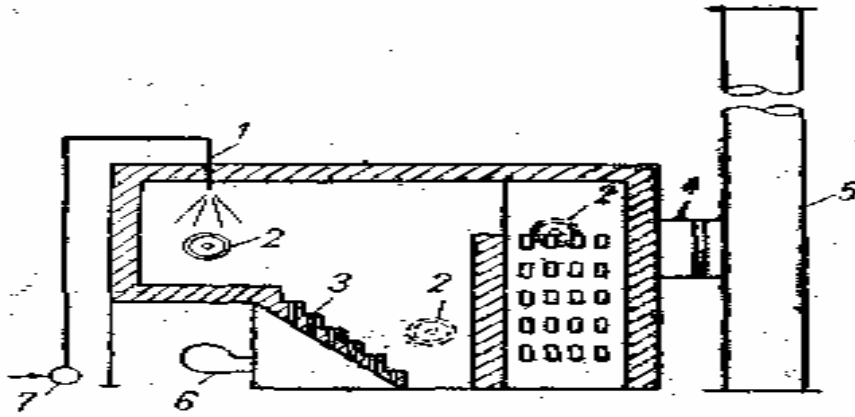


Рисунок 1.11 – Камерна піч для спалювання кірки, що утворюється на поверхні метантенків:

1 – розпилювач; 2 – газовий пальник; 3 – ґрати; 4 – димохід; 5 – димар; 6 – вентилятор; 7 – насос

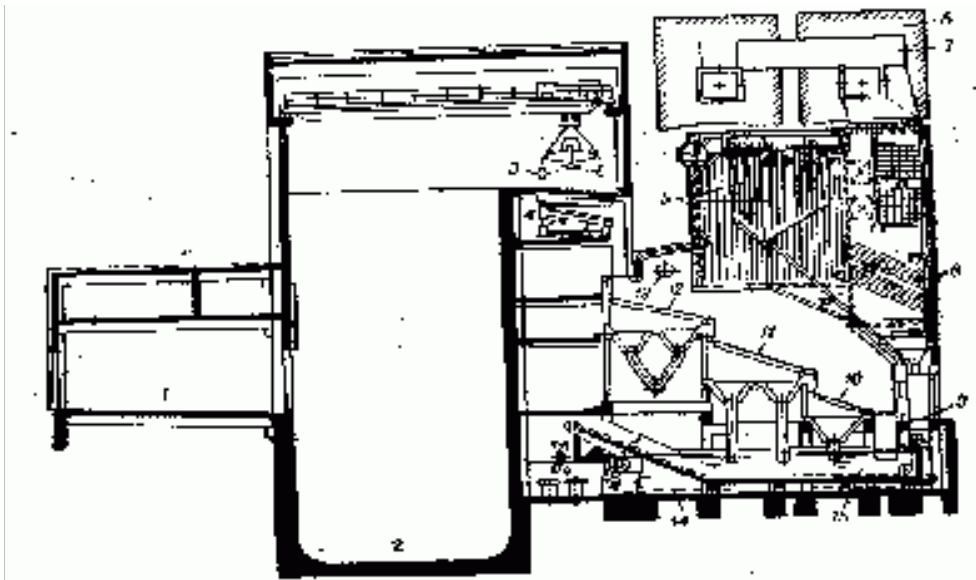


Рисунок 1.12 – Модифікація печі фірми "Фенролл":

1 – розвантажувальне приміщення; 2 – бункер для сміття; 3 – грейфер; 4 – вібраційний жолоб; 5 – пароперегрівник; 6 – електрофільтр; 7 – канал димових газів до електрофільтрів; 8 – випарник; 9 – провальна шахта; 10 – доспалювальні ґрати; 11 – головні ґрати; 12 – ґрати для попереднього підсушування; 13 – нафтовий пальник; 14 – ланцюговий транспортер; 15 – канал для шлаку

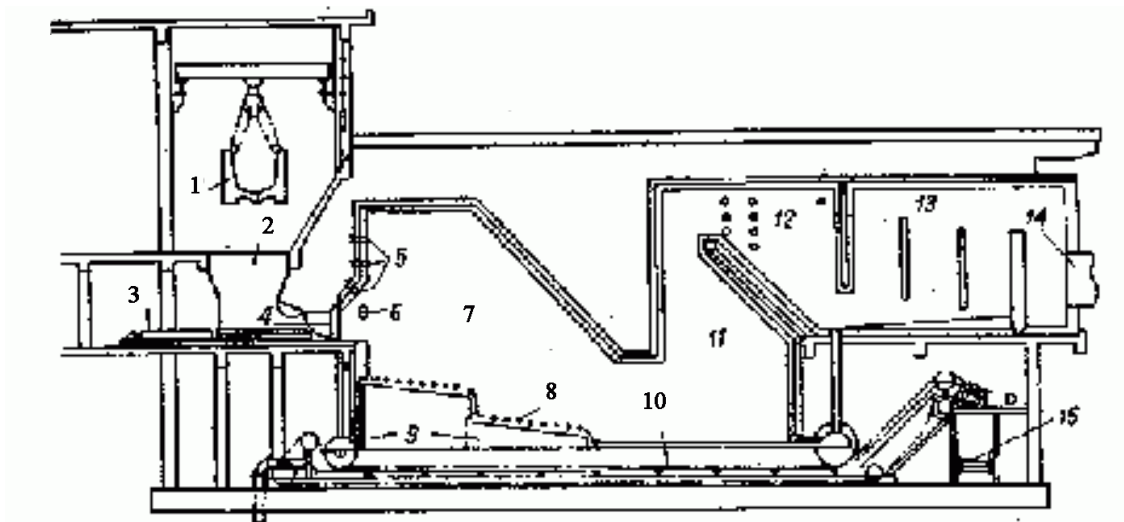


Рисунок 1.13 – Схема печі для спалювання твердих пестицидів:
 1– піднімальний кран і абордажний гак; 2 – завантажувальний бункер;
 3 – плунжерний підживлювач; 4 – завантажувальний люк; 5 – лотки
 перегрітого повітря; 6 – пальник; 7 – камера згорання; 8 – стокер (ме-
 ханічна топка); 9 – форсунка для введення повітря в камеру згорання;
 10 – охолоджувальний бункер і конвеєр для відводу шламу; 11 – ка-
 мера згорання; 12 – зрошувальна камера; 13 – відстійна камера; 14 –
 затвор; 15 – поперечний конвеєр

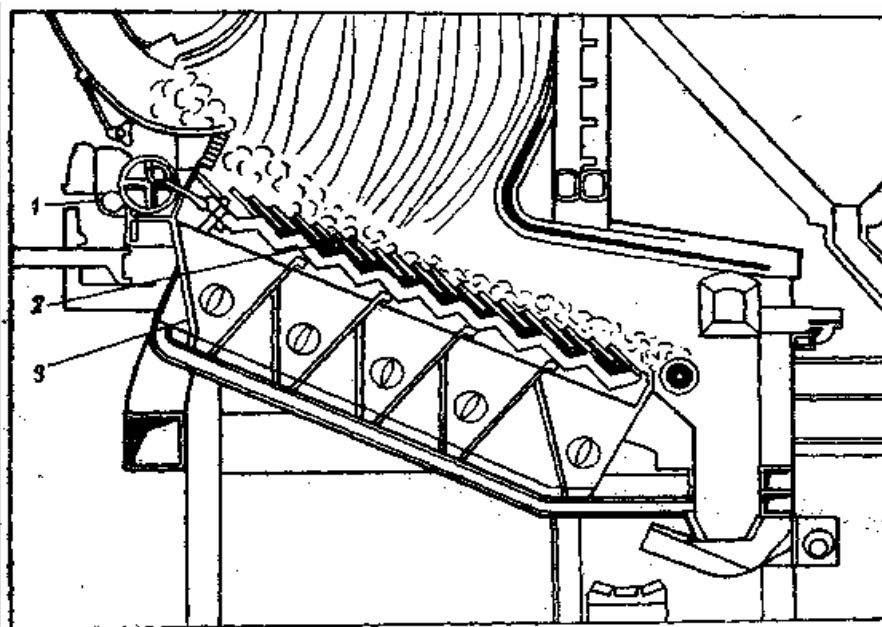


Рисунок 1.14 – Установа для спалювання твердих відходів фірми "Мартін":

1 – привід ґратки; 2 – колосники; 3 – зонне дугтя

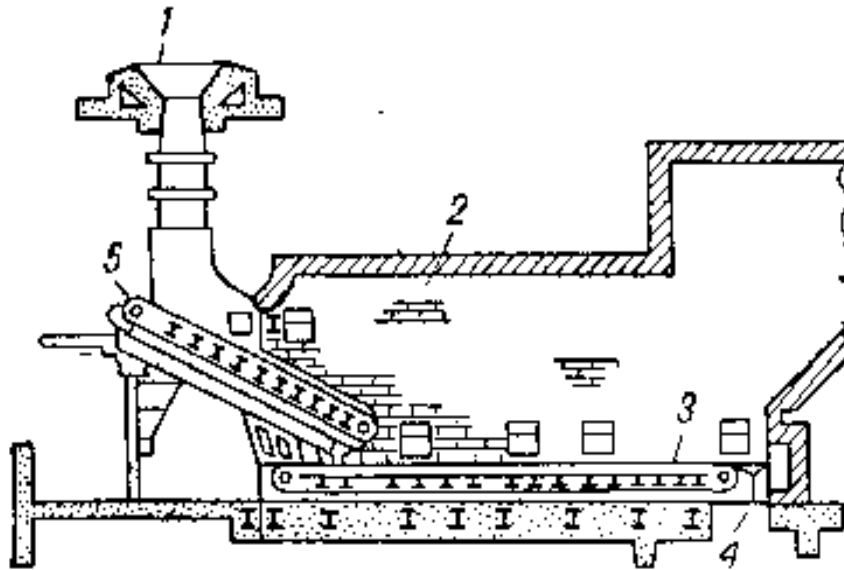
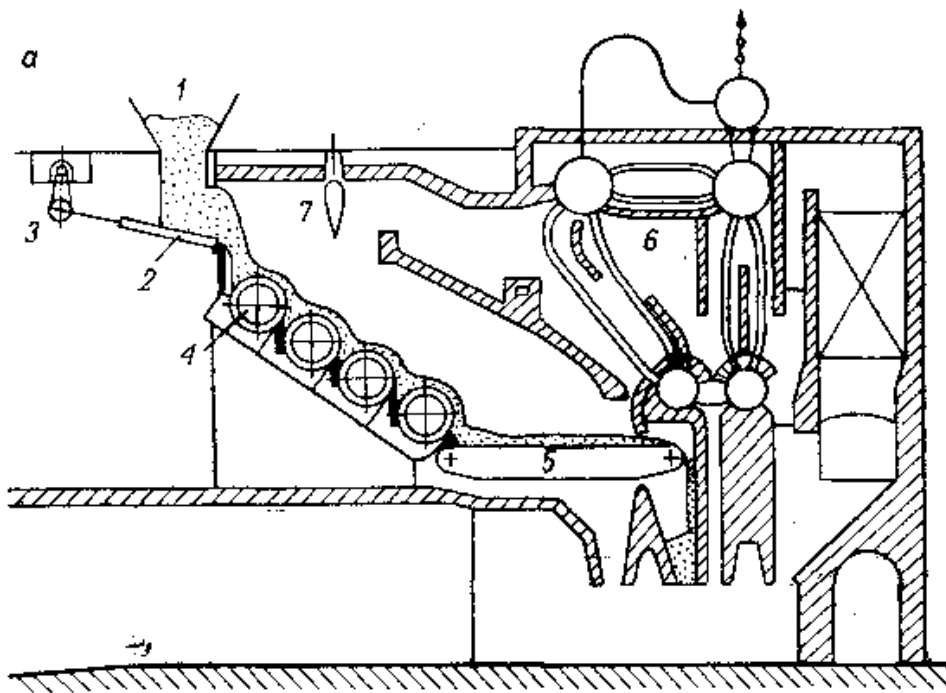


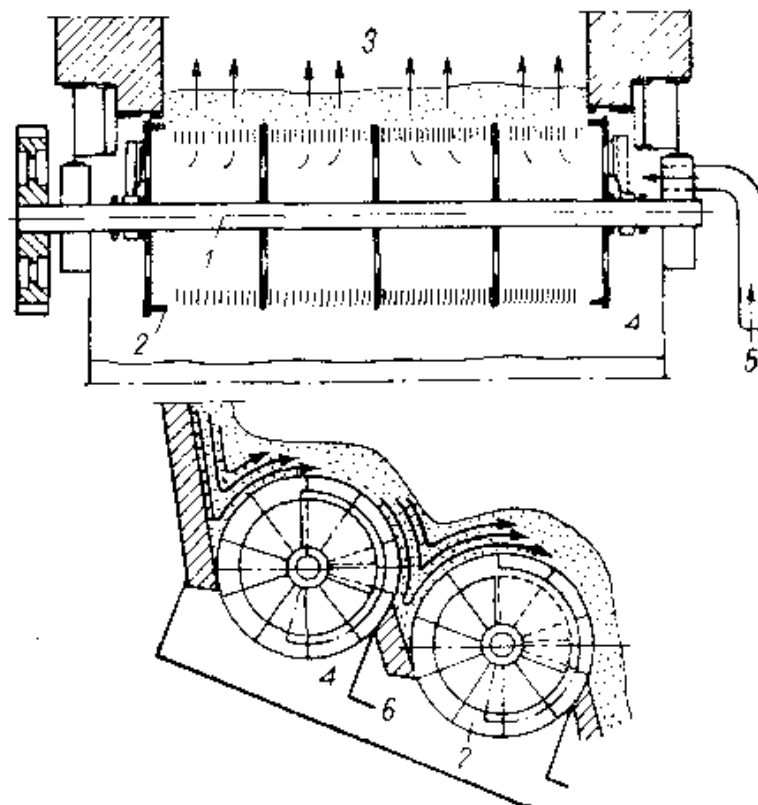
Рисунок 1.15 – Загальний вигляд установки з двома механічними топками (установка рекомендується для великих міст і великих підприємств):

1 – люк для завантаження відходів; 2 – камера спалювання; 3 – транспортер в зоні спалювання; 4 – люк для шламу; 5 – транспортер у зоні підсушування

Відходи перед спалюванням на горизонтальних ґратах попередньо підсушуються на похилих ґратах.



a)



б)

Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів. Монографія / Петрук В.Г., Яворська О.Г., Васильківський І.В., Ранський А.П., Іщенко В.А., Петрук Р.В., Петрук Г.Д., Тхор І.І., Кватернюк С. М. / Під ред. д.т.н., проф.Петрука В.Г. – Вінниця: Універсум-Вінниця, 2006. –254 с.

Рисунок 1.16 – Схема печі з вальцьовими ґратами:

а) загальний вид: 1 – шахта для сміття; 2 – живильник; 3 – привід; 4 – вальцьові ґрати; 5 – випалювальні ланцюгові ґрати; 6 – казан-утилізатор; 7 – мазутний пальник; б) схема вальця: 1 – вал; 2 – валець; 3 – топковий простір; 4 – кожух; 5 – труба для подачі повітря

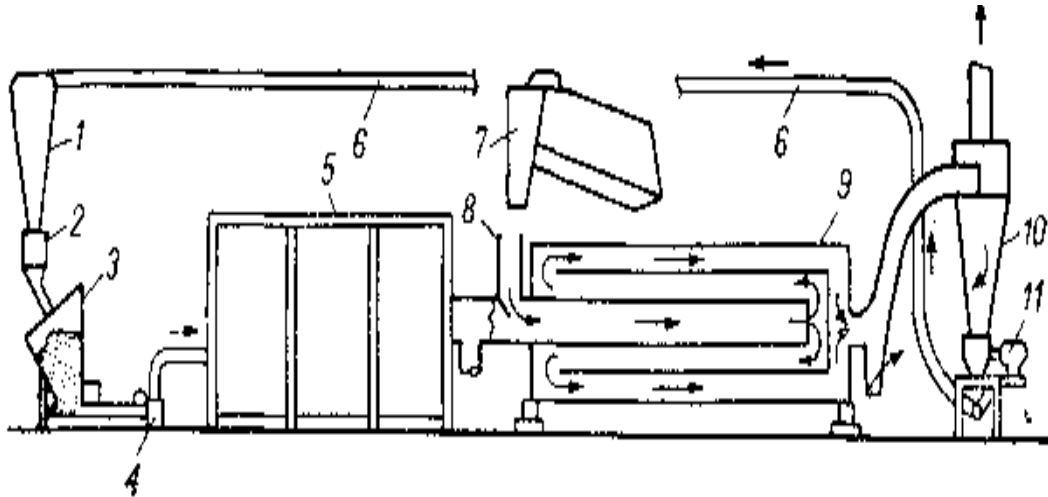


Рисунок 1.17 – Схема установки знешкодження твердих пестицидів з використанням тепла газів, що відходять:

1 – циклон; 2 – затвор; 3 – бункер; 4 – живильник; 5 – камерна піч; 6 – труба; 7 – завантажувальний бункер; 8 – патрубок; 9 – барабанна сушарка; 10 – циклон; 11 – вентилятор

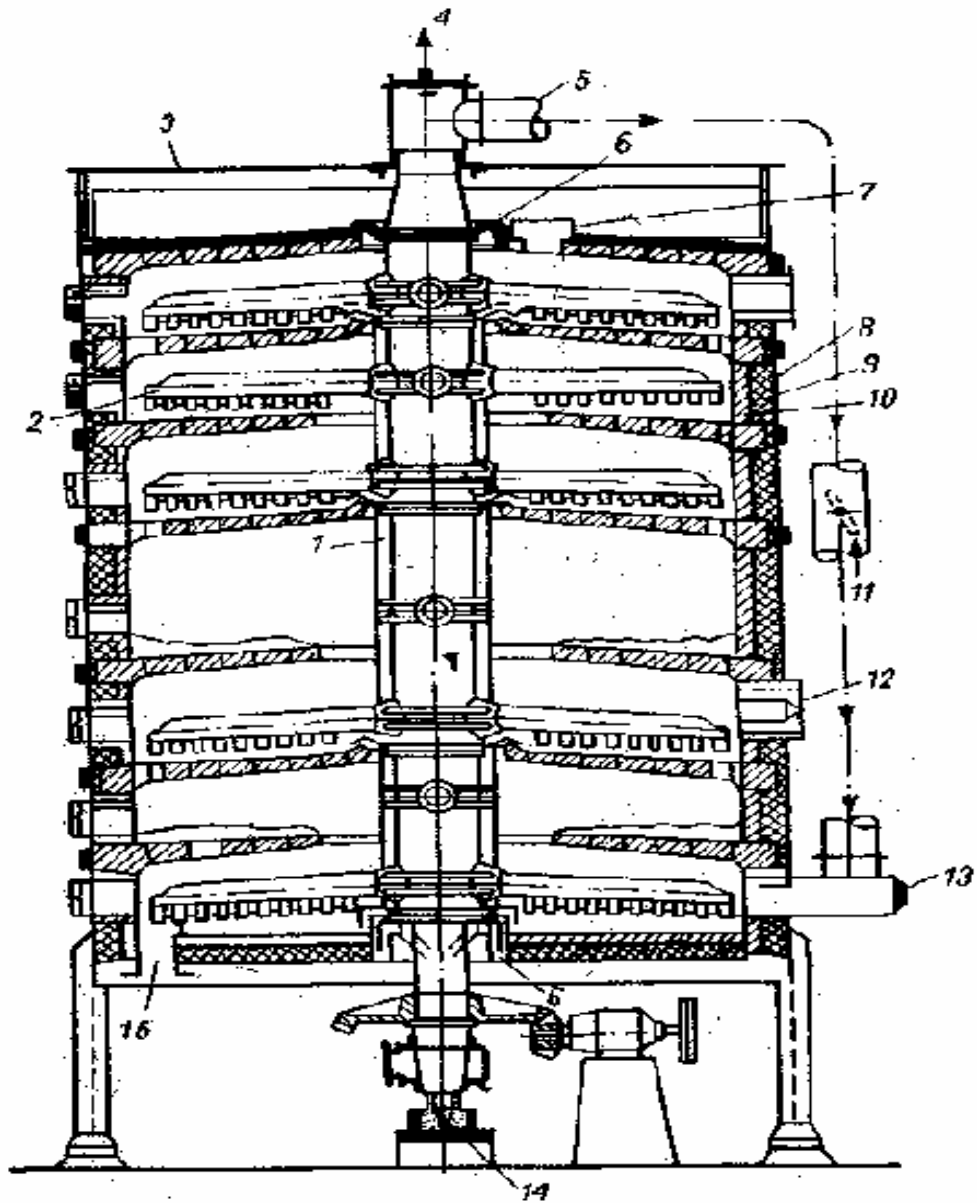


Рисунок 1.18 – Поперечний переріз багатоподової печі "Херешоф":
 1 – ізоляція; 2 – лопать; 3 – верхня рама; 4 – труба для виведення надлишку холодного повітря в атмосферу; 5 – патрубок для повернення в топку гарячого повітря; 6 – піщаний затвор; 7 – завантажувальний люк; 8 – сталева оболонка; 9 – ізоляційна цегла; 10 – вогнетривка цегла; 11 – демпфер; 12 – паливний пальник; 13 – штуцер для повернення гарячого повітря; 14 – патрубок для введення охолоджувального повітря у вісь і лопасті; 15 – труба для виходу золи

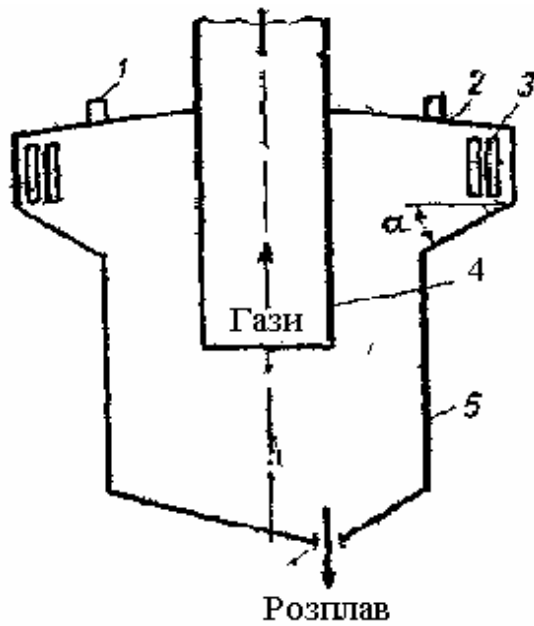


Рисунок 1.19 – Принципова конструкція циклонної печі з прямою подачею повітря і твердого пестициду:

1 – завантажувальний люк, 2 – кільцеве розширення; 3 – патрубки; 4 – труба для виведення продуктів згорання; 5 – вертикальний циліндричний корпус

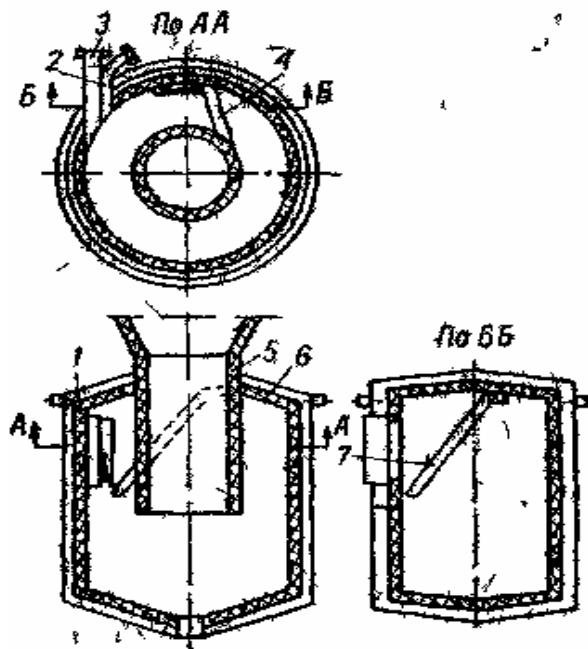


Рисунок 1.20 – Принципова конструкція циклонної печі з тангенціальним введенням повітря і твердого пестициду:

1 – циліндричний корпус; 2 – пальник; 3 – сопло повітряного дуття; 4 – виступ внутрішній; 5 – відвідний патрубок; 6 – кришка; 7 – виступ

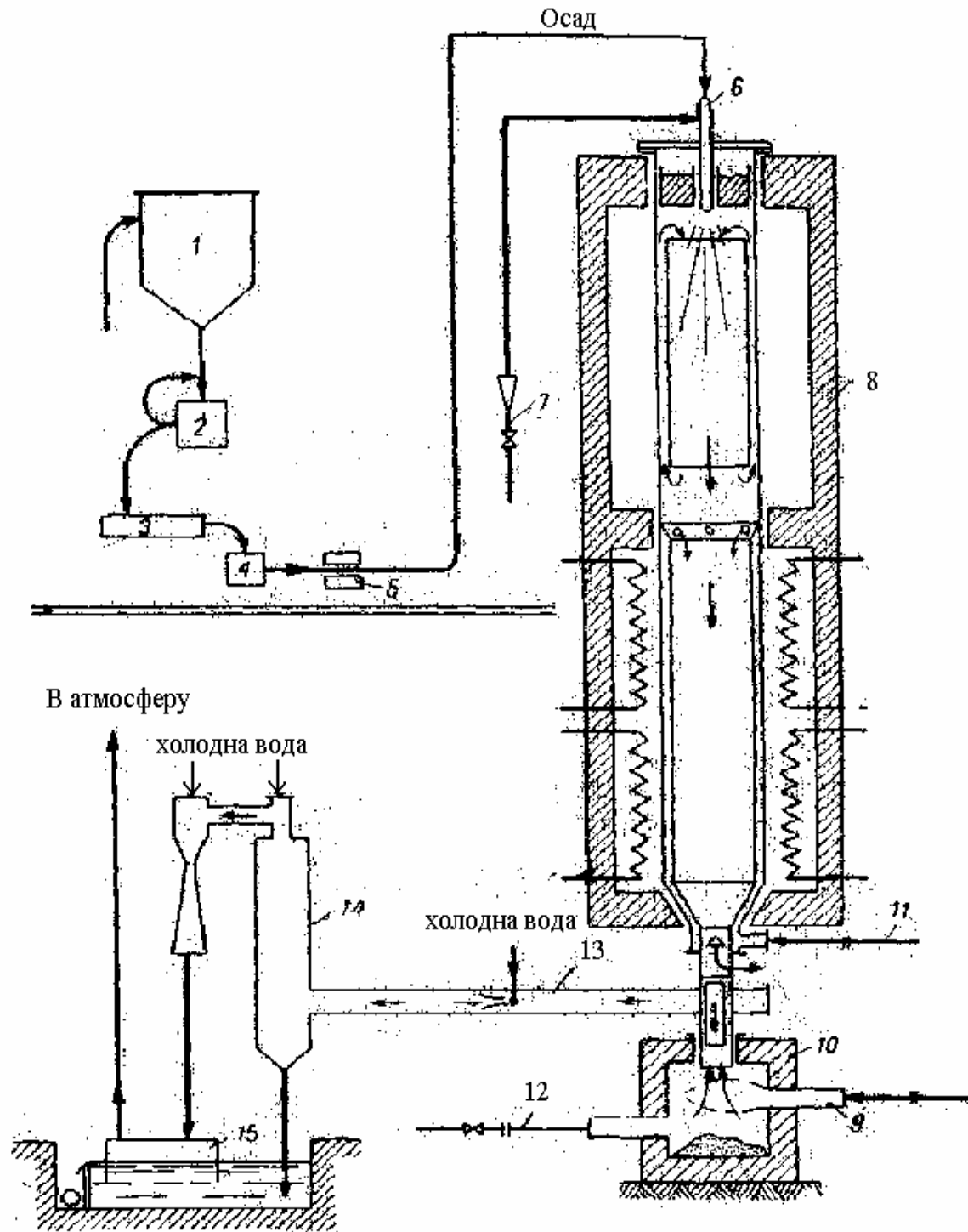


Рисунок 1.21 – Схема напівпілотної установки, що працює за методом атомарного суспендування (АТ) і спалювання пестицидів в печах:
 1 – бункер; 2, 4 – дезінтегратори; 3 – насос; 5 – магнітний витратомір; 6 – форсунка; 7 – лінії стиснутого повітря; 8 – піч АТ; 9 – відвідний трубопровід; 10 – вторинна піч (доспалювальна); 11 – лінії подачі повітря для горілок; 12 – лінії відводу пічних газів; 13 – трубопровід подачі холодної води

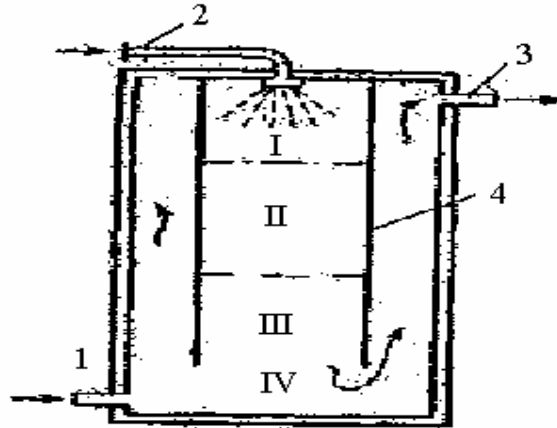
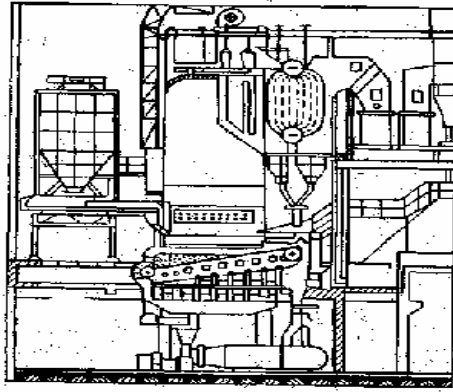
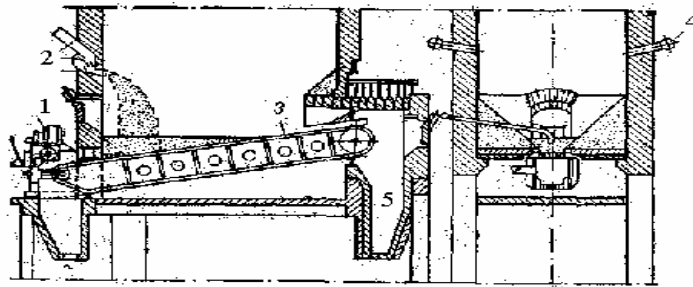


Рисунок 1.22 – Принципова конструктивна схема розпилювальної печі:

I – зона розпилення і попереднього нагріву; II – зона висушування і випарювання; III – зона перегріву; IV – зона спалювання; 1 – високошвидкісна горілка; 2 – труба для подачі осаду; 3 – відвідний трубопровід; 4 – випромінювальна стінка



а)



б)

Рисунок 1.23 – Схема установки “Ігніфлюїд” з псевдозрідженим шаром (Франція):

а – загальний вид; б – схема топки: 1 – привід; 2 – отвір для завантаження осаду; 3 – ґрати; 4-форсунки для введення вторинного повітря; 5 – бункер для золи

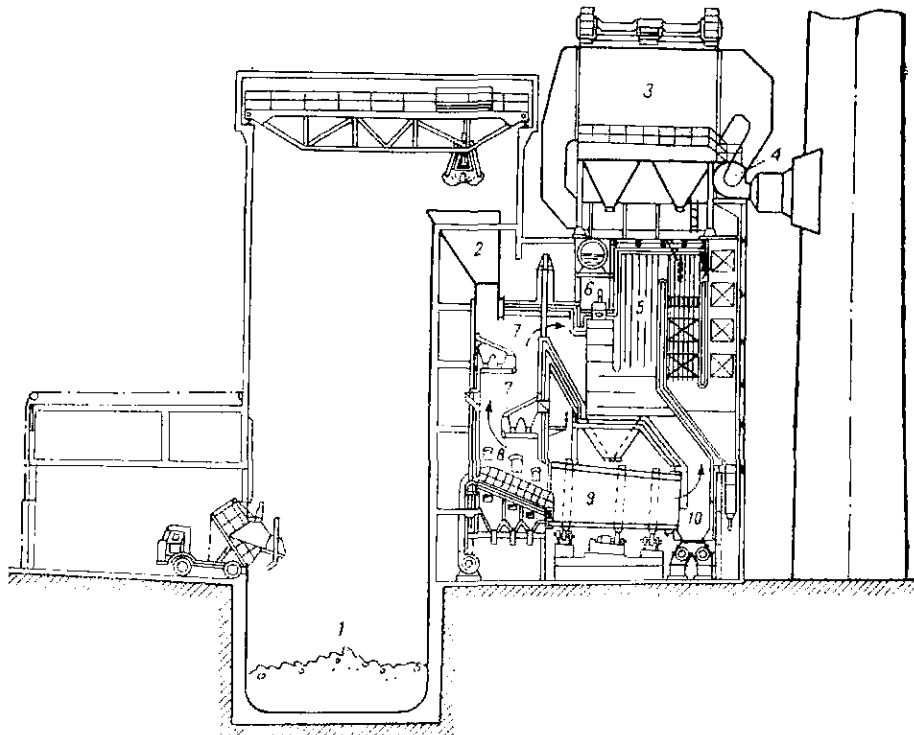


Рисунок 1.24 – Барабанна піч датської фірми “Волунд”:
 1 – бункер; 2 – підживлювач; 3 – електрофільтр; 4 – димосос; 5 – казан; 6 – горілка; 7 – ґрати для підсушування; 8 – решітка для запалювання; 9 – обертовий барабан; 10 – люк для шламу

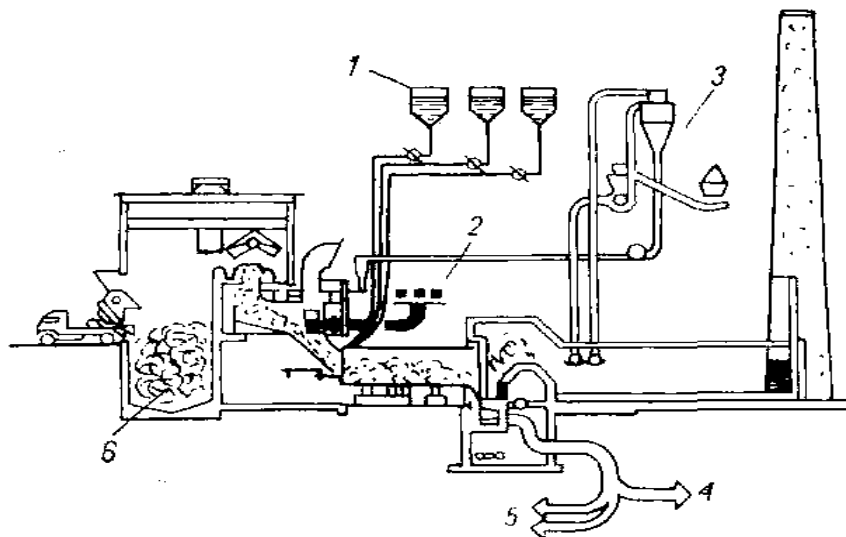


Рисунок 1.25 – Схема установки для спалювання пестицидів у барабанній печі:

1 – насоси для рідкого палива; 2 – підживлювач; 3 – апаратура для ви-
сушування; 4 – видалення металевих відходів; 5 – летюча зола у від-
вал; 6 – відходи

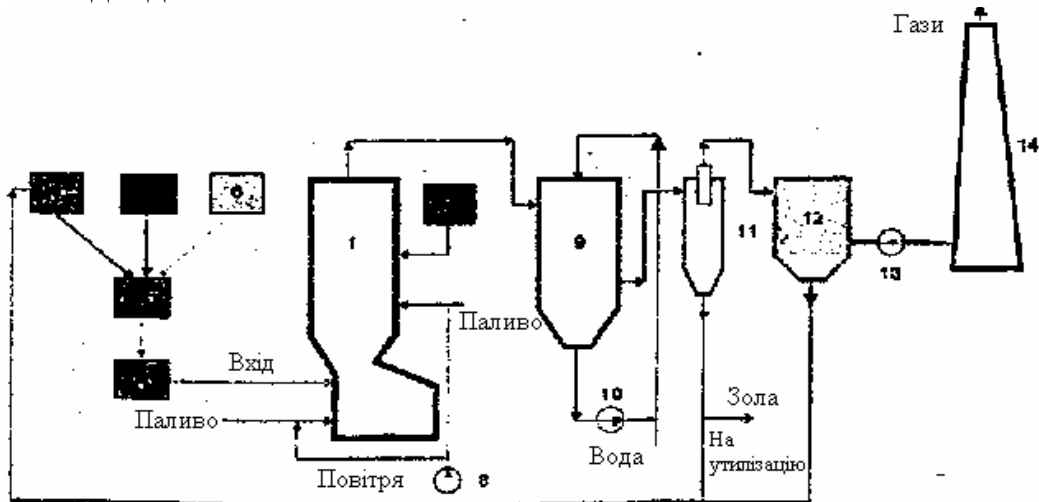


Рисунок 1.26 – Принципова схема установки термічного знешко-
дження сіркофосформістких пестицидів ОАО Плитспичпром
(м.Балабаново, Росія):

1 – реактор обертового киплячого шару; 2 – підживлювач; 3 – змішу-
вач; 4 – бункер відходів; 5 – бункер піску для підживлення; 6 – бун-
кер; 7 – ємність для розчину соди; 8 – вентилятор; 9 – випарний скру-
бер; 10 – насос; 11 – циклон-пиловловлювач; 12 – тканинний фільтр;
13 – димосос; 14 – димар

Протягом багатьох десятиріч термічний метод знешкодження отрутохімікатів, в тому числі і непридатних пестицидів вважається най-
доступнішим. При цьому, вибір засобів термічного знешкодження ва-
ріюється від спалювання при високих температурах в спеціальних пе-
чах для знешкодження токсичних відходів до спалювання в печах це-
ментного виробництва. Вартість такої ліквідації становить приблизно
8000 \$US за тонну.

Одним з головних питань використання методу термічного зне-
шкодження непридатних пестицидів є визначення його екоотоксиколо-
гічної безпеки для конкретних груп пестицидів, що характеризується
значеннями гострої токсичності, рівнем захисного індексу відносно
початкового значення, кількістю утворених відходів та специфічною
картиною клінічної дії утворених продуктів знешкодження.

Для з'ясування можливого використання термічного методу знешкодження непридатних пестицидів в Україні в Інституті фармакології та токсикології АМН України були виконані екотоксикологічні, токсикологічні дослідження термічного методу знешкодження (спалювання при температурі 1100 °С) таких груп пестицидів: ФОС (вінілфосфату), гетероциклічних сполук (піридину, галоїд-похідного вуглеводню (дихлордифенілтрихлоретан – ДДТ). Основні результати цих досліджень наведені в табл. 1.2. За значеннями рівня захисного індексу утворена реакційна маса є більш безпечною у порівнянні з вихідними пестицидами - ФОС, гетероциклічними сполуками та ДДТ. Однак, утворені ГАС не відповідають вимогам, які ставляться до знешкодження токсикантів. Як за рівнем токсичності, визначеної у відповідності з ГОСТ 12.1.007-76, так і за показниками захисного індексу і клінічними проявами дії утворених ГАС, після обробки зберігаються основні напрямки екотоксичної дії препаратів. Відносно ФОС та ДДТ клініка ураження від утворених ГАС була більш маніфестуючою, що виражалось у швидшому розвитку ознак ураження ЦНС (атаксія, тремор, синдром Штраубе) та частішими випадками загибелі тварин. Враховуючи ту обставину, що коефіцієнт видової чутливості був 1, можна стверджувати про екстраполяцію отриманих на гризунах даних на вищий біологічний об'єкт – людину.

Таблиця 1.2 – Екотоксикологічна характеристика термічного знешкодження пестицидів

Вид пестициду	Захисний індекс		Заміна кількості		Специфічна симптоматика	
	Шлаки	ГАС	Шлаки	ГАС	Шлами	ГАС
Вініл фосфат	1,3	0,8	-37	+180	Відсут.	Виражена
Піридин	1,7	0,67	-48	+195	Відсут.	Виражена
Дихлордифенілтрихлоретан (ДДТ)	1,5	0,75	-46	+206	Відсут.	Дуже виражена

Встановлено, що за рівнем маси утвореного шлаку він суттєво менше відносно початкового значення мас. В той же час приріст об'ємів ГАС був значним. Крім того, до складу ГАС, утвореного з ви-

користанням термічного методу, входять частки розміром від 0,3 до 3 мкм, при чому на долю часток 0,5-2 мкм приходить 60 відсотків концентрації.

Однією з головних проблем екологічної токсикології є достеменне складання прогнозу можливих наслідків надзвичайних подій, аварій, катастроф чи військових дій. На жаль, сучасний світ несе людству не лише велику «насолоду власною працею перетворювати світ на краще», але і повний спектр наслідків таких дій. Однак, Україна, як центральна європейська держава з перехідною економікою, повинна і у щоденній праці дотримуватись найбільш сприятливих умов ведення господарської діяльності. Ось тут і постає питання вибору технічних рішень, технологій, які б давали не тільки сьогочасний прибуток чи вирішення проблеми, а гарантували відсутність негативних наслідків такого рішення. Саме для цього і повинні проводитись розрахунки надійності, які неможливі без урахування значень ДХУ, ЗЕТХЗ, ЗДХУ тощо. В табл.1.3 наведені основні показники оцінки екоотоксикологічної обстановки за результатами модельного дослідження. Отже, проведені екоотоксикологічні дослідження використання термічних методів знешкодження непридатних пестицидів переконують у їх недосконалості і суперечать міжнародним вимогам до знешкодження отруйних речовин, що укладені у Конвенції про заборону розробки, виробництва, накопичення та використання хімічної зброї та її знищення (1993 р.). Для України, яка знаходиться у центрі Європи і підлягає впливу переміщення великих об'ємів повітряних мас, масове використання спалення непридатних пестицидів має надзвичайно несприятливі умови, що можуть мати як екологічні, так і політичні наслідки.

Таблиця 1.3 – Розрахункова оцінка екоотоксикологічної обстановки можливих наслідків аварії при неконтрольованому виході токсикантів

	Вінілфосфат	Піридин	ДДТ	Аміак
Джерело екоотоксикологічного ураження	Піроліз токсиканта відкритим способом з частковою відгонкою			Розгерметизовано ємність
Вірогідна кількість токсиканту, тонн	10,0	10,0	10,0	10,0
Глибина зони забруднення, км	1,5	1,03	2,1	2,02
Загальна площа забруднення, км ²	0,09	0,03	0,06	0,8

Площа можливого вторинного джерела хімічного ураження, км ²	Можлива До 0,01	Можлива До 0,05	Можлива До 0,01	Немає
Можливі людські втрати, чоловік	Віддалена (до року), 11	Віддалена (до року), 71	Віддалена (до року), 12	17
Можливі втрати свійських тварин, голів	До 36	До 23	До 39	До 56
Можливі втрати диких тварин, голів	До 45	До 29	До 49	До 70
Відсоток втрат рослинності у джерелі ураження	9,35	5,95	10,2	14,45

Тому при використанні термічного методу знешкодження непридатних пестицидів необхідно передбачити забезпечення високої очистки утворених ГАС та проведення комплексу токсикологічних, санітарно-гігієнічних досліджень, які б підтвердили екологічну безпеку знешкодження.

1.12 Термічне знешкодження рідких пестицидів

Пальні рідкі пестициди являють собою суміш забруднених різними механічними, мінеральними й органічними домішками мазуту, олій, нафтопродуктів, що не підлягають регенерації, і відпрацьованих розчинників. У відходах нафтопродуктів міститься у середньому 20%, шламу з мінеральними домішками 10–15%. Кількість прийнятих нафтовмісних відходів 20 тис. т/рік.

Нафтовмісні відходи передбачено знешкоджувати на спеціальній ділянці в такий спосіб. З автоцистерн нафтовмісні стоки по лотку зливають у бетоновані відстійні траншеї. Легкі пальні фракції, що спливали на поверхню, зливають у резервуар, воду з розчиненими в ній органічними домішками (середній шар) для додаткового відстоювання перекачують у котлован, а потім з дозволу обласної СЕС – за межі території полігона. Осілі на дно механічні домішки видаляють для поховання в котлован. Відстояні нафтопродукти відповідно до проекту варто передавати підприємствам для використання в котельнях. Однак, як паливо в котельнях нафтовмісні відходи не застосовуються, тому що вони являють собою суміш різних олій, мазуту, розчинників, містять усілякі хімічні домішки і мають непостійний склад. Регенерувати

їх практично неможливо. Постійне нагромадження їх у резервуарах являє собою велику пожежну небезпеку, тому їх необхідно надійно знешкоджувати в умовах полігона.

Основна маса відходів – вода. Навіть після тривалого відстоювання вода забруднена розчиненими в ній органічними домішками. Тому середній водяний шар з відстійних траншів видаляють на поховання в котловани для прийому рідких органічних відходів на ділянку термічного знешкодження. З цих причин на полігоні змінений метод знешкодження відходів. Практика показала, що у відстійних траншеях відбувається досить повне розшарування стоків при якій спливаючі наверх пальні нафтопродукти вільні від механічних домішок і практично не містять води, а середній водяний шар цілком звільнений від грубих механічних домішок і шламів. Тому токсичні відходи стали приймати в котловани, відриті в товщі глини. Шлами і механічні домішки випадають на дно котловану і, в міру нагромадження, їх засипають глиною. Нафтопродукти, що містяться у верхньому шарі рідких відходів, знешкоджують термічним методом на спеціальних установках, розроблених і впроваджених на полігоні. Середній водяний шар спочатку перекачували в котловани для поховання рідких відходів, а потім, у міру удосконалювання установок термічного знешкодження, стали подавати для знешкодження на ці установки.

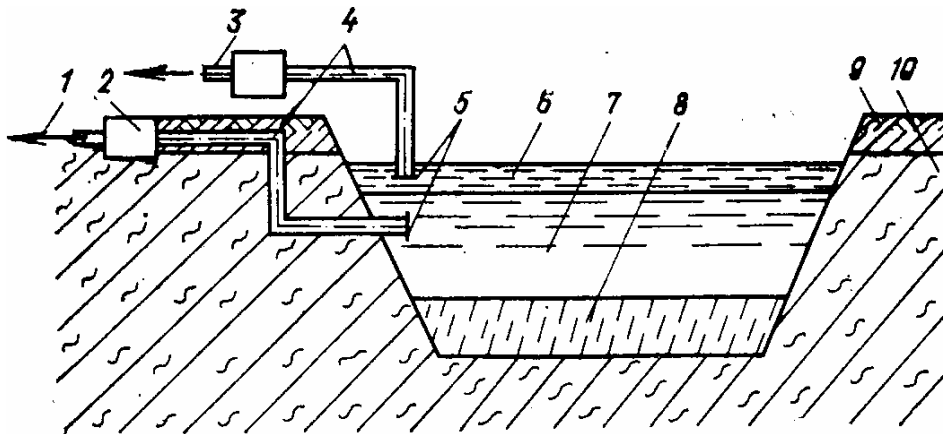


Рисунок 1.27 – Система подачі рідких промислових відходів в установки термічного знешкодження:

1 – подача середнього (водяного) шару в установку; 2 – електронасоси; 3 – подача нафтопродуктів в установки; 4 – трубопроводи; 5 – сітчасті фільтри; 6 – шар нафтопродуктів; 7 – середній (водяний) шар; 8

– механічні домішки і шлами; 9 – поверхневий водоносний шар ґрунту; 10 – глина

В даний час котловани для прийому токсичних відходів відриваються в безпосередній близькості від ділянки термічного знешкодження рідких відходів. Ці котловани з'єднані з установками термічного знешкодження системою трубопроводів і насосів для подачі верхнього пального і середнього водяного шару. Трубопровід і насоси для перекачування середнього водяного шару заглиблені, щоб запобігти замерзанню узимку і забезпечити постійну роботу ділянки термічного знешкодження протягом усього року.

Відпрацьовані розчинники, спирти, ефіри та інші речовини, що не містять грубодисперсні домішки і мають у своєму складі не більш 10% води, приймають через систему фільтрів у спеціальні залізобетонні чи металеві ємності, з яких їх перекачують в установки термічного знешкодження.

Спирти, ефіри й інші розчинники проектом передбачалося спалювати на спеціальній ділянці, обладнаній заглибленими відкритими резервуарами місткістю 3 м³ з дистанційним підпалом.

Відкрите спалювання виявилось неефективним. У продуктах згорання міститься 2,27–30,54% (по об'єму) незгорілих токсичних сполук, їхня концентрація коливається в, залежності від погодних умов, на дні резервуара залишається 21–76% початкового об'єму рідини, що містить 0,97–57,2% органічних речовин і 0,58–2,1% мінеральних домішок. Руйнується футеровка резервуара навіть після разового спалювання відходів. Крім того задимлюється повітряне середовище і різко погіршується санітарний стан полігона і прилеглих територій. Тому в 1971 році СЕС заборонила відкрите спалювання пальних відходів.

Термічний метод знешкодження рідких пальних відходів у спеціальних установках розповсюджений як у нашій країні, так і за кордоном. Для термічного знешкодження застосовують різні печі з псевдозрідженим шаром, циклонні, барабанні і багатоподові поверхневого (надшарового) спалювання і барботажного пальника. Найпростішими пристроями є камерні печі. В залежності від складу пальних відходів ці печі можуть бути однокамерними і двокамерними. В останньому випадку крім камери згорання є золовловлююча камера. До камерних печей відносяться звичайні топки парових казанів. Нерегенеруючі токсичні відходи настільки засмічені і обводнені, що перед спалюванням у камерних печах, обладнаних форсунками, потрібна трудомістка

попередня підготовка. Спалювання в камерних печах суміші пестицидів з великим вмістом відпрацьованих пожежо- і вибухонебезпечних розчинників. Тому камерні печі для спалювання рідких пестицидів не знаходять широке застосування.

У США запатентована установка поверхневого (шарового) спалювання. Ці установки прості, не вимагають попередньої підготовки відходів до спалювання. До їхніх недоліків відносяться низька питома продуктивність, великий об'єм, відсутність автоматизації процесу горіння, вивантаження золи і коксу. Конструкційно подібна установка, розроблена в Японії, має механічне вивантаження золи і коксу і забезпечена автоматикою – фотоелементами, що контролюють розмір полум'я в камері згорання. До недоліків конструкції відносяться наявність у зоні високих температур обертових металевих частин, необхідності спеціальних ущільнювачів, недостатня турбулізація повітря, подаваного в камеру згорання.

Печі з псевдозрідженим шаром дуже поширені в нашій країні і за кордоном – це є одним з нових типів печей для спалювання рідких відходів.

Піч являє собою металевий циліндричний реактор з псевдозрідженим шаром інертного матеріалу, головним чином кварцового піску. З середини реактор футерований вогнетривким матеріалом. Нижня частина реактора є камерою, у яку подається повітря. Над повітряною камерою знаходиться газорозподільний пристрій, зроблений у вигляді футерованої плити з трубками, через які проходить повітря, псевдозріджений пісок, який лежить на плиті. Об'єм, що займає пісок, є топкою, тому що в ній відбувається горіння відходів. Над топкою знаходиться сепараційний простір. Для розігріву реактора слугує пальник. Відходи подають через форсунки безпосередньо в топку. Димові гази виходять через верхній патрубок.

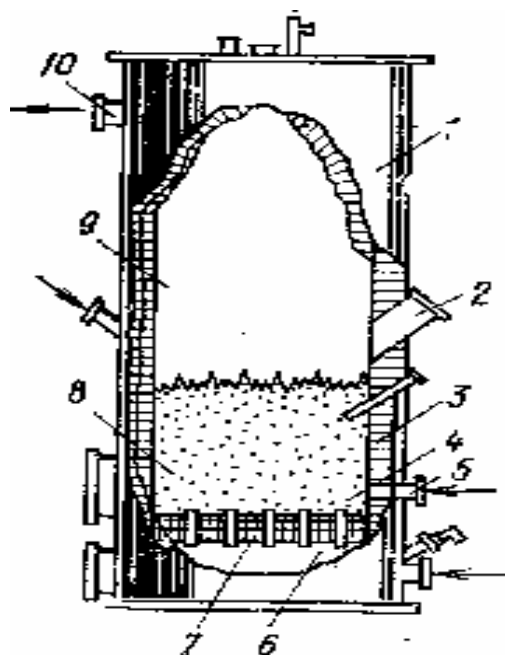


Рисунок 1.28 – Схема печі з псевдозрідженим шаром інертного матеріалу

Є й інші модифікації печей цього типу. Відходи, наприклад, подають зверху на псевдозріджений шар, повітря для зрідження може бути нагрітим чи холодним. В деяких випадках для доспалювання фракцій, які не догоріли, у верхню частину реактора направляють вторинне повітря.

Головна перевага печей із псевдозрідженим шаром – велика ефективність теплопередачі. Високорозвинена поверхня нагрівання, що являє собою сумарну поверхню розпилених піщин, дозволяє в 4 рази підвищити коефіцієнт теплопередачі в порівнянні зі спалюванням у нерухомому шарі й у 13 разів у порівнянні з коефіцієнтом теплопередачі у вільному газовому потоці. Головний недолік печей – відносно невисока температура в топці (700–800°C). З цієї причини неможливо спалювати відходи, повнота згорання яких забезпечується при температурі 800 – 1100°C.

Для спалювання рідких паливних відходів широко застосовуються циклонні печі. Однак останнім часом їх частіше застосовують для вогневого знешкодження промислових стічних вод.

До нових способів спалювання рідких паливних відходів відносяться: термічне розкладання по системі "Пренко Супер Е", барботажний спосіб, турбобарботажний спосіб в установках типу "Вихор", спалювання в установці Інституту термофізики і електрофізики АН

Естонії. У США і Європі найбільш ефективним і вдалим вважається термічне розкладання висококонцентрованих рідких і напіврідких відходів по системі “Пренко Супер Е”.

Піч для термічного розкладання являє собою вертикальний сталевий корпус у вигляді реторти, футерованої зсередини вогнетривким матеріалом, а зовні обгороджений металевим кожухом. У нижню частину, що є камерою згорання, подаються роздільно через вузол пальників з відділенням для подачі повітря відходи і додаткове паливо. Тут знаходиться пристрій, що створює турбулентний рух суміші відходів і палива. Повітря у відділення турбулізації руху і для аерації відходів засмоктується через верх установки, нагріваючись від металевих стінок кожуха і печі. Спалюванням додаткового палива печі попередньо нагрівають до температури розкладання (~900°C), потім у піч турбулентним потоком подають аеровані відходи, і температура підвищується до 900–1700° С. В печі відбувається термічне розкладання відходів у результаті молекулярного розпаду, окислювання й іонізації. У верхній частині печі знаходиться секція догорання, в яку вентилятором подається необхідна кількість повітря.

Продуктивність установок "Пренко Супер Е" 5,6 м³/год, робота може бути безупинною і періодичною. Установки вибухобезпечні і цілком автоматизовані. Замовникам установки поставляються у вигляді окремих вузлів; на монтаж установки потрібно не більше 8 год. Основними недоліками установок цього типу є складність конструкції і висока вартість.

Установка барботажного типу розроблена Мосводоканал НДІ-проектотом та Івановським енергетичним інститутом. Барботажник застосовується для спалювання обводнених і забруднених паливних рідких відходів. У шар рідкого палива через перфорований повітропровід подають первинне повітря, що дроблячись на пухирці, спінює паливо. Паливно-повітряна суміш, що утвориться, згорає в надшаровому просторі, у якому подають вторинне повітря.

Барботування збільшує швидкість тепло- і масопередачі, тому що при цьому відбувається турбулізація газозрідженої суміші з безупинним руйнуванням і зміною пінної структури.

Розпалювання барботажного пальника, а також спалювання сильно обводнених відходів (більш 65% води) виробляються подачею через шар разом з повітрям рідкого палива. У барботажному пальнику утворення суміші і горіння проходять такі ж стадії, як і в будь-якій камері згорання: надходження відходів, їхнє розпилення, перетворен-

ня в пару, змішування з повітрям, запалення і горіння. При барботажному способі роль пристрою, що розпилює, виконує пінний шар. Швидкість первинного повітря встановлюють такою, щоб краплі не виносилися з зони горіння. Співвідношенням первинного і вторинного повітря, а також пальної і водної частин домагаються найбільш ефективної роботи барботажного пальника.

Для усунення недоліків барботажних пальників Мосводоканал НДІ-проект розробив турбобарботажний спосіб спалювання рідких відходів в установках "Вихор", що має такі особливості:

- горіння відбувається в порівняно вузькій кільцевій чи циліндричній камері будь-якого діаметра;
- відходи газифікуються в тонкому шарі для поліпшення прогріву, перемішування і скипання шару;
- розосереджено подачу в шар первинного повітря і рідких відходів по площі днища, що значно полегшує очищення пальника від шламу і механічних домішок.

Нижче приведені порівняльні дані барботажного і турбобарботажного способів спалювання відходів.

Таблиця 1.4 – Характеристики барботажного і турбобарботажного способів спалювання відходів

	Барботажний	Турбобарботажний
Висота шару, мм	150-180 (мінімум 40-50)	До 20
Кількість первинного повітря, % заг. витрат	20-30 (не більше 40)	5-10
Швидкість виходу повітря із барботажних отворів, м/с	До 20	Більше 100
Сумарний перетин барботажних отворів, % заг. площі дна	20-35	Менше 0,1
Форма камери спалювання в плані	Прямокутна чи циліндрична	Кільцева
Характер подачі вторинного повітря	Зустрічний чи з закруткою	Закрутка із внутрішньої і зовн. сторін кільцевої камери
Розвантажування золи і коксу	Ручна	Автоматична із використанням первинного повітря
Коефіцієнт надлишку повітря	1,1-1,2	Більше 1,5

Розроблено три варіанти установок «Вихор»: пересувна (продуктивністю до 200 кг/год), стаціонарна і плаваюча (продуктивністю від-

повідно до 10 і 3 т/год). Продовжуються роботи з підвищення питомої продуктивності поверхні барботажу, зменшення габаритних розмірів камери згорання і забезпеченню надійності й економічності роботи пальників і установок.

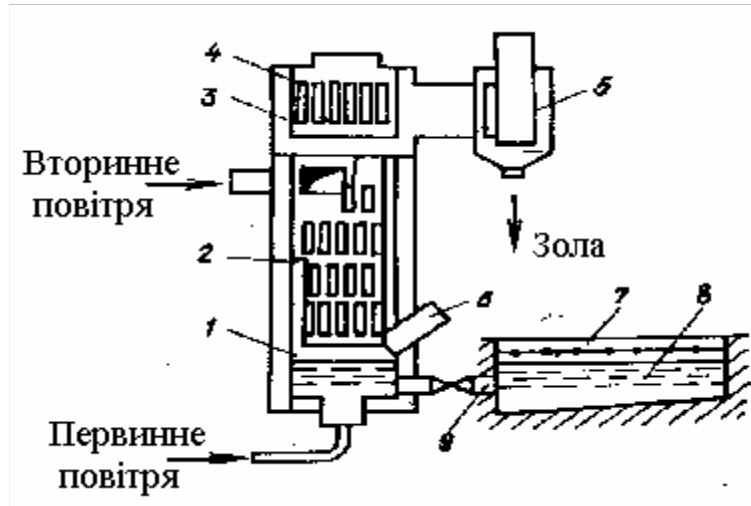


Рисунок 1.29 – Установка Інституту термофізики і електрофізики АН колишнього СРСР для знищення рідких пестицидів:

1 – камера згорання; 2 – оболонка; 3 – камера догорання; 4 – перфорована судина для виловлювання твердих частинок із газу; 5 – циклон; 6 – розпалювальний палик; 7 – фільтруюча сітка; 8 – ємність для рідких пестицидів; 9 – трубопровід

В Інституті термофізики і електрофізики АН Естонії створена установка для спалювання палих відходів, що містять велику кількість води і забруднених твердими механічними включеннями. Рідкими відходами через сітку наповняють ємність. По трубопроводу самопливом відходи подаються в камеру згорання. У нижню частину камери нагнітається первинне повітря, яке барботує через шар відходів. Для розпалювання є розпалювальний палик. Горіння відбувається у всій порожнині обичайки від поверхні шару. Вторинне повітря надходить у порожнину обичайки через тангенціальне введення. Температура газів у камері досягає 1500°C . Продукти згорання з обичайки попадають на допалювання в камеру, постачену перфорованою судиною, де знешкоджуються тверді включення. У циклоні гази очищаються від золи і пилу та викидаються в атмосферу. Продуктивність установки з діаметром камери згорання 1000 кг/год відходів, до скла-

ду яких входить до 75 % води і 20 % твердих відходів у вигляді складових.

На полігоні за участі Державного інституту прикладної хімії була виготовлена установка для спалювання рідких пестицидів. Установка складається з металевої циліндричної печі, насоса для подачі рідких горючих відходів, повітродувки, ємності для горючих відходів, системи трубопроводів і повітропроводів. Піч зсередини футерована вогнетривкою цеглою. Повітря подається в три зони, що для збільшення турбулізації газового потоку виконані у вигляді трьох тангенціальних входів. Пальні відходи подають у повітряне сопло на вході в піч, де вони диспергуються на дрібні краплі повітряним потоком, що переміщується зі швидкістю 70–80 м/с. Додаткова турбулізація і рециркуляція газового потоку забезпечуються подачею повітря в печі через третє введення протилежно напрямку повітряних потоків у перших двох введеннях. У результаті такої організації подачі повітря і пальних відходів вміст шкідливих речовин у газах, що відходять, не перевищує гранично припустимих концентрацій.

При температурі газів, що відходять, 1100° С, коефіцієнт надлишку повітря $a = 1,06-1,2$, об'ємній частці окису вуглецю у відхідних газах менше 0,02%. Хімічне споживання кисню (ХПК) конденсату відхідних газів дорівнює нулю. Продуктивність установки по пальних відходах 500 л/год. Теплова напруга камери згорання до $6 \cdot 10^6$ ккал/м³·год).

З запровадженням у дію установки на полігоні була вирішена задача спалювання пальних рідких пестицидів без забруднення і задимлення повітря. Обласна санітарно-епідеміологічна станція дозволила спалювати пальні рідкі відходи на таких установках.

Термічне знешкодження рідких негорючих пестицидних препаратів виконують різними способами:

- каталітичним окислюванням органічних речовин при температурі 100-500°С і тиску до 360 атм чи при атмосферному тиску;
- рідкофазним окисненням;
- вогневим знешкодженням .

Широке застосування в практиці одержав вогневий метод як найбільш надійний і універсальний.

Вогневе знешкодження полягає в тому, що рідкі негорючі відходи в розпиленому стані подаються у високотемпературний (мазутний чи газовий) смолоскип, де відбувається випаровування води, розкладання й окислювання органічних речовин з утворенням нетоксичних сполук

(двоокису вуглецю, азоту, води). Мінеральні домішки виводяться з камери згорання у вигляді розплаву чи вносяться з димовими газами у вигляді пилу.

Вогневий метод застосовують, якщо він економічно вигідніший, ніж інші методи знешкодження при порівняно невеликих кількостях стічних вод, а також якщо попутно зі знешкодженням органічних домішок відокремлюються цінні мінеральні домішки.

Вогневе знешкодження вимагає великих витрат палива на випаровування води і на нагрівання пари до 850–1100 °С для повного вигорання токсичних домішок. У залежності від потужності установки і концентрації органічних складових у стічній воді палива витрачається 250–300 кг (у перерахуванні на умовне паливо) на 1 т стічної води. Значно знизити вартість вогневого знешкодження можна, якщо використовувати тепло газів, що відходять, наприклад для виробництва пари в казанах-утилізаторах.

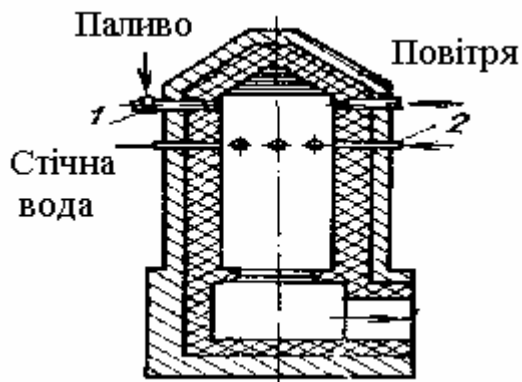


Рисунок 1.30 – Циклонний реактор з цегляним футеруванням:
1 – пальний пристрій; 2 – форсунки

Всебічні дослідження процесу вогневого знешкодження були проведені Московським енергетичним інститутом (МЕІ) і виробничим об'єднанням Техенергохімпром. Найефективніше вогневе знешкодження проходить у циклонних печах, чи циклонних реакторах, завдяки особливій аеродинамічній структурі газового потоку, який створює найбільш сприятливі умови для тепло- і масообміну між нагрітими газами і розпиленою рідиною.

Питомі навантаження знешкодження по стічній воді в циклонних реакторах на 1,5–2 порядки вище, ніж при вогневому знешкодженні в камерних і шахтних печах. Завдяки відцентровій сепарації в цик-

лонних реакторах уловлюють 80–90% мінеральних речовин і виводять їх з реактора у вигляді розплаву.

Циклонні реактори можуть бути вертикальними чи горизонтальними, з цегляним чи гарнісажним футеруванням, з подачею чи без подачі вторинного повітря.

Об'єднанням Техенергохімпром і МЕІ розроблено і випробувано кілька типів циклонних реакторів. Останні зразки – двоступінчасті циклонні реактори з двома камерами. У першій (головній) уловлюються легкоплавкі мінеральні речовини, у другій, більш нагрітій, окисляються органічні речовини.

Циклонний реактор, футерований вогнетривкою цеглою, використовують при знешкодженні стічних вод, забруднених органічними чи мінеральними домішками. Реактори з гарнісажним футеруванням застосовують для знешкодження стічних вод, мінеральні домішки яких утворюють розплав. Основні параметри знешкодження стічних вод з мінеральними домішками, що утворюють розплав, трохи вище, ніж стічних вод, мінеральні домішки яких не розплавляються (табл. 1.5).

На багатьох великих хімічних комбінатах в останні роки вогневе знешкодження стічних вод роблять в установках з циклонним реактором. На виробничому об'єднанні "Хімволокно" більше 10 років працює установка вогневого знешкодження промислових стоків, що має такі показники: продуктивність по стічних водах – 2,5 м³/год, витрата природного газу – 600 м³/год, питома витрата газу – 240 м³/м³, питома навантаження циклона по стічних водах – 1,18 т/(м³·год.), тепла напруга об'єму циклона – 2,46 МВт/м³, температура продуктів згорання на виході з циклона – 900-1000 °С.

Параметри вогневого знешкодження, що рекомендуються, стічних вод з мінеральними домішками в циклонних реакторах.

Однак, вогневий метод знешкодження в умовах полігону здійснити важко. Основна складність полягає в очищенні рідких відходів перед розпилюванням форсунками. У результаті централізованого тривалого прийому до котловану відходи декількох сотень підприємств забруднюються шламом і іншими механічними домішками різного розміру. Узимку відходи у відкритих котлованах густіють, навіть частково замерзають, і їхнє ретельне очищення перед форсунками взагалі нездійсненне. Стосовно до умов полігону варто створити установку

термічного знешкодження, що не потребує попереднього складного очищення рідких відходів.

Термічне знешкодження рідких пестицидних препаратів на полігоні.

Лабораторними дослідженнями було встановлено, що рідкі пальні відходи мають велику теплоту згорання. Тому співробітники полігона і ДПХ вирішили утилізувати тепло, що виділяється при спалюванні палих відходів, тобто використовувати його для термічного знешкодження рідких негорючих відходів, що містять до 96% води. З цією метою була побудована дослідна установка, у якій поряд зі спалюванням палих відходів знешкоджувалися рідкі негорючі відходи, що містять органічні і мінеральні домішки. Пальні відходи разом з повітрям надходять у камеру згорання. Продукти згорання охолоджуються в рекуператорі і викидаються в атмосферу. Рідкі негорючі відходи надходять у рекуператор, де нагріваються газами, що відходять. Пари летких органічних сполук і азеотропних сумішей поступають в камеру згорання, де знезаражуються.

Таблиця 1.5 – Основні параметри знешкодження стічних вод з різними домішками

Параметр	Домішки, які не утворюють розплаву			Домішки, які утворюють розплав		
	Діаметр циклонного реактора, м					
	<1	1-2	>2	<1	1-2	>2
Швидкість паливно-повітряної суміші на виході з паличників, м/с	20-40	40-60	60-80	40-60	60-80	80-100
Кореневий кут розпилювання стічної води, а°	70-75	75-85	85-95	80-95	85-95	95-105
Середній медіанний діаметр крапель при розпилі стічної води в нерухомому повітрі, мкм	<300	300-400	400-500	300-400	400-600	600-800

Питоме навантаження циклічного реактора, т/(м ³ ·год)	1,5-2,5	1-1,5	0,75-1	1-1,5	0,75-1	0,5-0,75
Температура газів, що відходять, °С	850-1020			970-1050		
Коефіцієнт витрат повітря за циклоном	1,05-1,12			1,08-1,1		

Якщо упарений розчин насичений мінеральними домішками, він виводиться з рекуператора для подальшої обробки.

У результаті знешкодження відходів різного складу була відпрацьована конструкція окремих вузлів установки і визначені оптимальні параметри процесу. Отримані дані були використані в розробці промислової установки. І камера згорання і рекуператор тепла газів, що відходять, є єдиним апаратом, що являє собою металеву циліндричну трубу, закриту з торців.

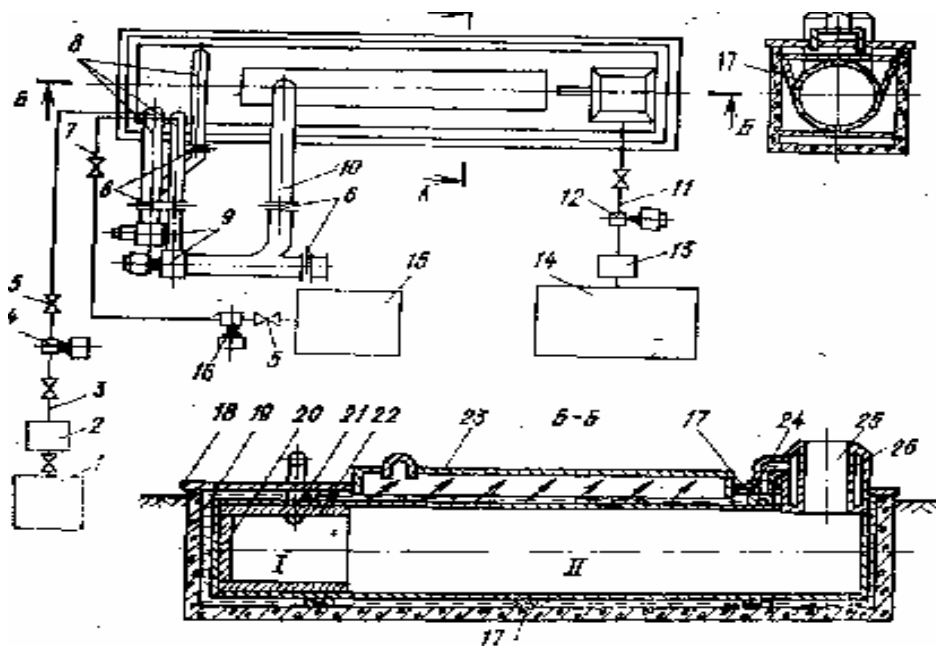


Рисунок 1.31 – Установка термічного знешкодження рідких пестицидів:

I – камера згорання; II – рекуператор тепла газів, що відходять: 1 – емність для відходів і паливних рідин; 2 – сітчастий фільтр; 3 – трубо-

провід пальних відходів; 4 – насос; 5 – вентиль; 6 – шибери; 7 – вентиль; 8 – повітрохід; 9 – вентилятор; 10 – паропровід; 11 – трубопровід до сорочки відводу газів; 12 – відцентровий насос; 13 – фільтр; 14 – ємність з непальними рідкими промисловими відходами, що містять органічні і мінеральні домішки; 15 – ємність з непальними рідкими відходами, що містять органічні сполуки; 16 – насос; 17– елемент кріплення труби у резервуарі; 18 – кришка резервуара; 19 – залізобетонний резервуар; 20 – футерований торець; 21 – циліндрична металева труба; 22 – цегельна футерівка; 23 – парозбірник; 24 – штуцер; 25 – канал для відводу газів, що відходять; 26 – “сорочка” каналу

Один кінець труби футерований на 1/5 частину довжини, до нього тангенціально підведені повітро- і паропроводи. На протилежному кінці труби перпендикулярно осі розташований відвід газів, що відходять, з охолоджуючою сорочкою. У сорочку по трубопроводу надходять рідкі промислові негорючі відходи, що нагріваються теплом газів, що відходять, і надходять через штуцер у резервуар для упарювання. Труба горизонтально закріплена на дні резервуара елементами кріплення. Резервуар закритий кришкою і парозбірником, що слугує для відводу пари промислових відходів і з'єднаний паропроводом з камерою згорання.

У представленій конструкції установки як камера згорання і рекуператор тепла газів, що відходять, застосована металева циліндрична труба (ЧМТУ-3-225-69), виконана зі сталі звичайних марок, що значно спрощує конструкцію, значно знижує трудомісткість виготовлення і матеріальні витрати. Діаметр труби 1-1,42 м, довжина 12-50 м.

Тривалість експлуатації установки при великих питомих теплонапругах [$3,4 \cdot 10^6$ ккал/м³·год], а також мала товщина футерування забезпечені інтенсивним відведенням тепла рідкими негорючими промисловими відходами, в які металева труба цілком занурена. Максимальний добір і утилізація тепла, яке виділяється при спалюванні, досягаються співвідношенням футерованої (зона спалювання) і нефутерованої частин труби (теплообмінник) 1:5–1:8, а також тим, що труба закріплена на дні резервуара, заповненого рідкими негорючими промисловими відходами. Енерговитрати на випаровування промислових відходів у резервуарі знижуються в результаті попереднього нагрівання їхнім залишковим теплом газів, що відходять.

В установці знешкоджують пальні, а також негорючі промислові відходи, що містять органічні і неорганічні домішки, при питомій ви-

траті 0,14–0,33 кг пальних відходів на 1 кг негорючих. Пальні відходи спалюють у футерованій частині камери при тангенціальній подачі повітря в три зони з визначеним співвідношенням витрат, причому в останню, розташовану біля виходу з камери згорання, повітря подається в протилежному двом іншим напрямку.

Завдяки взаємно протилежному обертанню газових потоків відбувається їхня турбулізація, поліпшується тепломасообмін, прискорюються процеси горіння, що приводить до різкої інтенсифікації окислювання продуктів неповного згорання. Температура в центрі зони горіння 1200–1300° С. Продукти згорання, виходячи з зони горіння, передають тепло з інтенсивністю $1,095 \cdot 10^5$ ккал/(м²·год.) промисловим відходам, нагріваючи і випаровуючи їх.

Пари примусово направляються в зону горіння для знешкодження. Температура газів на виході з установки 400–600° С. Завдяки великій поверхні нагрівання в рекуператорі і відсутності футерування на металевій поверхні, що гріє, відбуваються ефективна передача тепла і глибока утилізація тепла продуктів згорання в процесі знешкодження, температура продуктів згорання при цьому знижується в 2–3 рази.

При обраних режимах на одній установці щодоби в середньому спалюється до 10 т пальних відходів і термічно знешкоджується до 60 т рідких негорючих відходів. Улітку на одній установці щодоби термічним методом знешкоджується до 130 т. Узимку, особливо при низьких температурах і несприятливих погодних умовах (снігопад, завірюха), рідкі пальні відходи, що знаходяться у відкритому котловані, густіють, перемішуються зі снігом, і кількість термічно знешкоджуваних рідких відходів зменшується. Однак, ділянка термічного знешкодження працює весь рік за графіком. Установки термічного знешкодження обслуговує тільки один апаратник, тому що всі процеси цілком механізовані.

Організація процесу термічного знешкодження рідких промислових відходів полягає в наступному. Поблизу ділянки термічного знешкодження для прийому рідких відходів реють два котловани. У перший, відповідно до технологічного паспорта, приймають рідкі промислові відходи з органічними і неорганічними домішками, у другий – нафтовмісні відходи, спирти, ефіри, інші розчинники і рідкі негорючі відходи з органічними сполуками. Обидва котловани з'єднані трубопроводами з установками термічного знешкодження. По трубопроводах рідкі негорючі відходи подають насосами на установки для термічного знешкодження. Рідкі пальні відходи, що накопичуються в ко-

тловані, насосом перекачують у проміжну ємність, з якої по трубопроводах також подають на установки термічного знешкодження. Тепло, що виділяється при спалюванні, використовують в установках для термічного знешкодження рідких негорючих відходів. Таким чином, рідкі горючі відходи застосовують як паливо для знешкодження рідких негорючих відходів.

Приклад 1. Знешкодження рідких пестицидів, що містять органічні і мінеральні сполуки. У резервуар через відвід з ємності накачують рідкі промислові відходи, що містять мінеральні й органічні домішки. У камеру згорання вентилятором подають у першу зону горіння 1000–1500 м³/год повітря. Вносять запальник, насосом з ємності через фільтр назустріч повітряному потоку під тиском 2–3 атм у повітропровід подають через спеціальний штуцер горючі відходи 100–150 кг/год. Зустрічним потоком повітря паливо розпорошується на дрібні краплі. При нагріванні до 800 – 850° С кількість подаваного в піч повітря доводять до 12 000 м³/год. Одночасно збільшують подачу горючих відходів до 900-1100 кг/год. Під впливом тепла, переданого через металеву стінку труби, відбувається випаровування рідких відходів. Пари води, органічних речовин і азеотропних сумішей збираються в парозбірнику і через паропровід вентилятором подаються в другу зону горіння, де окисляються органічні сполуки. Витрати повітря в другій зоні регулюють шиббером. В міру збільшення концентрації висококиплячих продуктів у резервуарі, періодично рідкі відходи через штуцер у повітропроводі подають у третю зону горіння, де вони знешкоджуються. Поступово накопичується на дні резервуара суміш механічних і мінеральних домішок, які періодично видаляють для поховання.

Вихідні матеріали

1. Горючі відходи: густина 950 кг/м³, Q=8000 ккал/кг.
2. Рідкі промислові відходи: вода 94–96%; органічні розчинені домішки 3–4%; механічні і мінеральні домішки до 2%; Q=300–400 ккал/кг.

Аналіз продуктів згорання

Об'ємна частка, %:

двоокису вуглецю 8–12

окси вуглецю відсутність

кисню до 4%

невизначених вуглеводнів. відсутність

Температура вихідних в атмосферу газів 400–600° С. Теплове навантаження на об'єм камери спалювання 3,4·10⁶ ккал/м³·год., на пере-

тин – 8,9 т/(м²·год.). Питома витрата горючих матеріалів – 0,175 кг/кг стічних вод. Питома витрата стічних вод – 5,7 кг на 1 кг палива.

Відсутність у газах, що відходять, окису вуглецю побічно вказує на повноту окислювання всіх органічних домішок.

Приклад 2. Знешкодження рідких хлормістких пестицидів. У резервуар з ємності накачують стічні води, що містять органічні і мінеральні домішки. Розпалюють піч так само, як у прикладі 1. Коли температура в печі досягне 1100 – 1200 °С, у другу зону камери згорання з ємності подають під тиском 4 – 6 атм через спеціальний штуцер рідкі відходи, що містять органічні домішки.

Потоком зустрічного повітря, що рухається зі швидкістю до 80 м/с, рідкі відходи розпорошуються. Під впливом високої температури і кисню повітря в камері згорання відбувається повне окислювання органічних сполук.

Вихідні матеріали

1. Пальні відходи (густина 950 кг/м³, Q =8000 ккал/кг).

2. Рідкі промислові відходи: вода 96%; мінеральні домішки 2%; органічні домішки 2%; рН=6,5–7,5.

3. Промислові рідкі відходи, що містять органічні домішки: вода 94–95%; органічні домішки 5–6%; Q= 400–500 ккал/кг.

Аналіз продуктів згорання

Об'ємна частка, %:

двоокису вуглецю 8–12

окису вуглецю відсутність

кисню 4

ненасичених вуглеводнів відсутність

Температура вихідних в атмосферу газів 400 – 500°С. Теплове навантаження на об'єм камери спалювання 3,14·10¹¹ккал/(м³·год). Питома витрата знешкоджених негорючих рідких відходів на одиницю рідких паливних відходів 7,72 кг/кг. Однак відходів, що містять тільки органічні домішки, привозять на полігон дуже мало.

У 1979 р. термічним методом на полігоні було знешкоджено 42% усіх прийнятих відходів. Надалі термічному знешкодженню буде надаватися все більша кількість відходів. Термічний метод знешкодження промислових відходів в умовах полігона, тобто при централізованому прийомі, найефективніший, тому що більшість прийнятих рідких відходів має органічні і мінеральні домішки. При тривалому прийомі їх в один котлован утвориться складна суміш. Хімічні речовини, що відносяться до різних класів сполук, повністю знешкодити відо-

ними (хімічними, біологічними, сорбційними, механічними і т.п.) методами не вдається. Знешкодження шляхом поховання – процес дуже трудомісткий і дорогий. При постійному збільшенні загального об'єму прийнятих полігоном відходів необхідно максимально розвивати потужності по термічному знешкодженню, тому що як паливо можна використовувати рідкі пальні промислові відходи.

1.13 Скорочення емісії діоксинів при термічному знезараженні небезпечних пестицидів

Оптимальними параметрами для високотемпературного процесу термічної деструкції являються температура 1100 – 1250°C і час перебування газів, що відходять, при зазначеній температурі не менше 1 с. Необхідно також забезпечити якісне горіння вуглецевмісних компонентів відходів (без утворення продуктів неповного горіння, сажистих часток, поліароматичних вуглеводнів, що являються попередниками утворення діоксинів), що досягається за рахунок інтенсивного змішування відходів з окисником при надлишку кисню безпосередньо в зоні горіння (>5 %).

Блокування "нового" синтезу діоксинів.

Відомо, що процес "нового" синтезу діоксинів особливо інтенсивно протікає в діапазоні температур 250 – 450 °C за наявності в димових газах продуктів неповного горіння і часток золи. Каталізатором даного процесу виступають насамперед хлориди металів, що можуть знаходитися в золі. Найбільш ефективним методом придушення "нового" синтезу діоксинів є швидке охолодження (загартування) димових газів. Становлять інтерес дані про інгібування процесу утворення діоксинів по механізму "нового" синтезу в діапазоні співвідношення S/C1 від 0 до 2, тобто спільне спалювання хлор- і сіркомісних відходів сприяє скороченню емісії діоксинів. Введення в зону горіння ТПВ вапняку також сприяє зниженню емісії діоксинів, при цьому повинно зберігатися оптимальне молярне співвідношення Ca/C1>4. Введення вапна забезпечує зв'язування HCl і Cl₂, до CaCl₂. Емісія діоксинів скорочується і при введенні аміаку, сечовини, триетиленаміна і триетаноламіна як присадки селективного відновлення оксидів азоту при температурах 700 – 1000°C. В зоні низьких температур (200 – 400 °C) залишки відновників інгібують процес "нового" синтезу діоксинів. Уловлювання діоксинів здійснюється шляхом очищення димових газів сорбентами з коксу, активованого вугілля з питомою поверхнею не

менш 275 м/м вапна. Сорбенти вводяться в гази, що відходять, у кількості, що забезпечує їхню питому поверхню не менш $275 \text{ м}^2/\text{м}^3$ і вапна, на рівні 70 мг коксу/м³ і 170 мг Са(ОН)₂/м³. Сорбенти надалі знешкоджуються методами травлення (“склування”) у спеціальних печах. Є відомості про низькотемпературне знешкодження сорбентів з каталітичною нейтралізацією токсичних газових викидів, що утворюються. В останні роки виконано багато робіт з дослідження ефективності терموкаталітичного методу нейтралізації діоксинів. Також досить ефективно здійснюється процес нейтралізації діоксинів в установках терموкаталітичного відновлення селективним відновником. Для роботи пересувних і локальних установок знешкодження небезпечних відходів з перерахованих вище способів скорочення емісії діоксинів необхідно вибрати найбільш прості, ефективні, надійні й економічно доцільні способи, що дозволять проводити процес з високими екологічними показниками. Такими способами, на наш погляд, можуть бути: створення оптимальних умов термічної деструкції відходів в об’ємі печі (реактора); швидке охолодження газів, що відходять, у діапазоні температур 450 – 250°C й введення вапна в зону горіння відходів.

У малих установках недоцільно застосовувати додаткові способи зниження емісії діоксинів, зв’язані з їх уловлюванням і нейтралізацією в системах газоочистки, які необхідно використовувати в тих випадках, коли не застосовується "загартування" газів, що відходять.

Експериментальна апробація ефективності застосування сукупності обраних способів при знешкодженні небезпечних відходів проводилася на пілотній установці, реактора обертального киплячого шару (РОКШ). Як відходи, використовувався пестицид "Радокор", який містить 10,5 % хлору. Швидке охолодження газів, що відходять, (загартування) проводиться у випарному скрубєрі. Час охолодження газів, що відходять, з температури 1140°C до 200 °C складає не більш 0,43 с. Аналіз вмісту діоксинів у газах, що відходять, виконувався в спеціалізованій лабораторії НВО “Тайфун”.

Таблиця 1.6 – Термічне знешкодження пестицидів в установці РОКШ

Параметр	Режим 1	Режим 2
Температура в киплячому шарі, °C	750 - 850	750– 850
Температура газів у камері доспалювання, °C	960	1140
Час перебування газів у камері до опалювання, с	3,5	3

Вміст діоксинів, мг(ТЕ)/м ³	0,2126	0,029
--	--------	-------

З ростом температури газів, що відходять, підвищується повнота знешкодження відходів. При цьому ефективність нейтралізації кислих газів знижується, а концентрація HCl зростає майже в 3 рази. Однак, емісія діоксинів нижче встановленого нормативу майже в 4 рази. Отже, наявність чи відсутність продуктів неповного горіння в газах, що відходять, впливає більше на емісію діоксинів, ніж наявність HCl. Експериментально доведено, що обрана сукупність способів зменшення емісії діоксинів дозволяє проводити термічне знешкодження небезпечних відходів за таких умов:

- температура газів з камери доспалювання вище 1150°C;
- вміст кисню O₂ у газах, що відходять, складає 6%;
- час перебування газів у камері доспалювання 3-3,5 с;
- час охолодження відхідних газів з температури 1150 до 200°C, 3–0,43 с;
- надлишок вапна (CaO) не нижче 2,5.