



УДК 628.4.045+628.474

А.М. КАСИМОВ, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией

«УкрНИИЭП», г. Харьков

И.В. ВАРНАВСКАЯ, аспирант

Национальный университет водного хозяйства и природопользования (НУВХиП), г. Ровно

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ НЕКОНДИЦИОННЫХ И ЗАПРЕЩЕННЫХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

Рассмотрены современные решения по экологически безопасному обезвреживанию стойких органических загрязнителей, в т.ч. химических средств защиты растений. Предложена новая перспективная экологически безопасная технология их обезвреживания.

стойкие органические загрязнители, диоксины, пестициды, химические средства защиты растений

Деятельность многих отраслей промышленности сопровождается образованием соединений, отличающихся особой опасностью для окружающей природной среды (ОПС) и здоровья человека. Эти вещества, характеризующиеся высокой химической стабильностью, являются стойкими органическими загрязнителями (СОЗ). К ним относятся некоторые соединения класса полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), полихлорированные дифенилы, дибензофураны и дибензо-*p*-диоксины, а также пестициды, в т.ч. ДДТ, гептахлор, гексахлорбензол, эндрин и др.

В Украине накоплены значительные объемы СОЗ со времен бывшего СССР [1–3]. СОЗ объединяют четыре общих свойства: высокая стойкость в ОПС (устойчивость к фотохимическому и микробиологическому окислению), способность к биоаккумуляции, обусловленная высокой липофильностью, позволяющей накапливаться в жировых тканях и продвигаться по пищевым цепям живых организмов, а также перемещение в ОПС на большие расстояния с воздушными и водными потоками и способность вызывать отдаленные эффекты (канцерогенные, мутагенные и др.).

Запрещенные и непригодные к применению после истечения срока годности химические средства защиты растений (ХСЗР) – это группа химических веществ, которые в случае их использования и/или хранения относятся к СОЗ. Результаты международных и отечественных исследований свидетельствуют о том, что указанные вещества являются в большинстве случаев суперэкотоксикантами.

В мировой практике нашли применение следующие технологии уничтожения СОЗ, в т.ч. ХСЗР:

- высокотемпературное сжигание в контейнерных установках (Дания);

- сжигание в цементных печах (корпорация «ELI Eсо», Канада);
- опытно-промышленные установки пиролитического обезвреживания СОЗ (действующие или испытываемые);
- уничтожение в передвижной установке методом термической деструкции в расплаве неорганических веществ (УкрГНТЦ «Энергосталь», Украина).

Исследования, проведенные в США, показали, что при сжигании 1 кг СОЗ в атмосферу выбрасывается до 40 мкг диоксинов, и этого количества достаточно, чтобы отравить почти 2 км³ воздуха.

Средняя стоимость специализированного завода по переработке некондиционных пестицидов составляет 20–50 млн долл. США. Оценка зарубежных технологий по критериям использования материалов, капиталовложений и эксплуатационных расходов (электроэнергия и др.), эффективности, количественному и качественному составу выбросов, сбросов, конечной продукции свидетельствует о значительных финансовых затратах на их реализацию, что ограничивает их применение на территории Украины.

Опыт сжигания некондиционных и запрещенных ХСЗР при температурах 900–1100 °С позволяет сделать следующие выводы:

- медленный нагрев ХСЗР и сжигание при температуре 600–900 °С и недостатке кислорода благоприятствуют интенсивному образованию сажистых аэрозолей и высокотоксичных органических соединений;
- температуры > 1400 °С, окислительная среда (>11 об. % O₂) и степень пиролиза до пирофорного состояния обеспечивают высокую скорость горения продуктов, что исключает образование сажистых частиц, ПАУ и диоксинов.

Суммарный состав отходящих газов при неполном сжигании некондиционных пестицидов и других СОЗ при-

веден на рентгенограмме (рис. 1) и соответствующей ему табл. 1 [3].

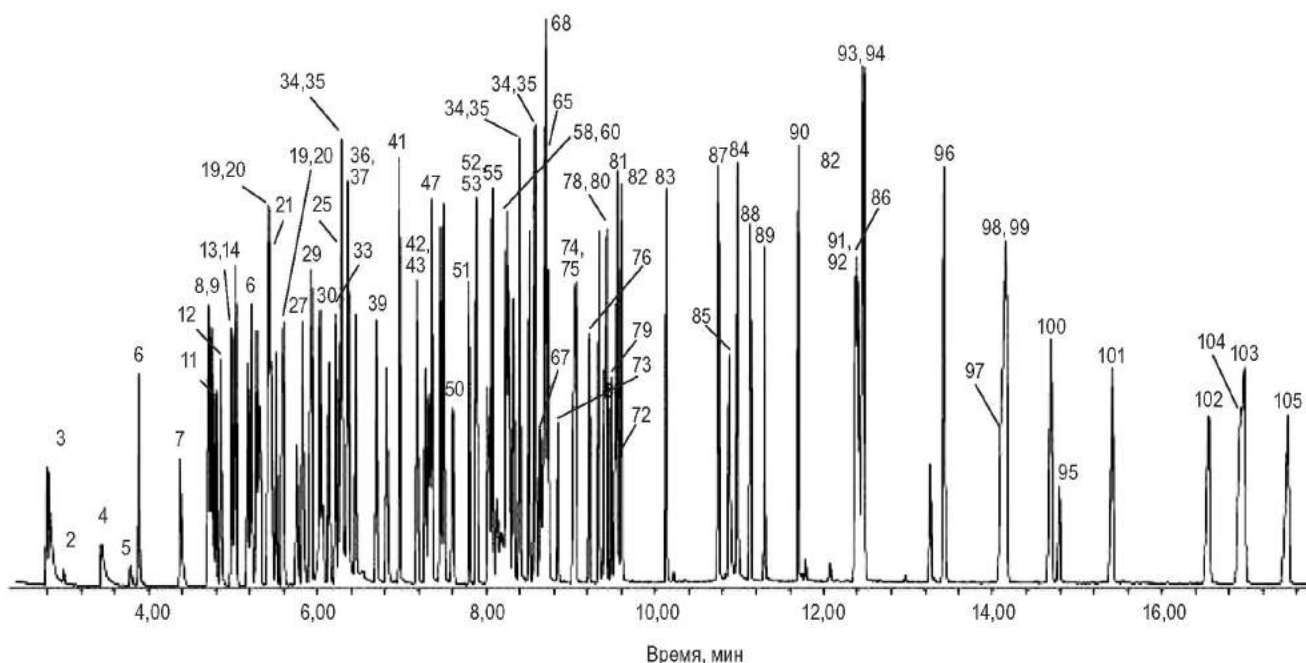


Рисунок 1 – Рентгенограмма типичного суммарного состава отходящих газов при неполном сжигании некондиционных пестицидов и других СОЗ

Таблица 1 – Расшифровка типичного суммарного состава отходящих газов при неполном сжигании некондиционных пестицидов и др. СОЗ (к рис. 1)

1	1,4-Дихлорбензол	36	4-Хлоранилин	71	4,6-Динитро-2-метилфенол
2	Пиридин	37	2,6-Дихлорфенол	72	Фенантрин d10
3	Нитрозодиметиламин	38	Гексахлорбутадиен	73	2,4,6 – Трибромфенол
4	2-Пиколин	39	N-Нитрозоди-н-бензиламин	74	4-Бромфенил-фенил эфир
5	Метилметансульфонат	40	4-Хлор-3-метилфенол	75	Фенантрен
6	2-Фторфенол	41	2-Метилнафталин	76	Гексахлорбензол
7	Этилметилсульфонат	42	1,2,4,5-Тетрахлорбензол	77	4-Аминобифенил
8	Фенол d5	43	Гексахлорциклопентадиен	78	Пентахлорофенол
9	Фенол	44	Аценафтен	79	Петнахлоронитробензол
10	Анилин	45	2,4,6-Трихлорфенол	80	Пронамид
11	Бис(2-хлорэтил)эфир	46	2,4,5-Трихлорфенол	81	Фенантрин
12	2-Хлорфенол	47	2-Фторбифенил	82	Антрацен
13	1,3-Дихлорбензол	48	2-Хлорнафталин	83	Ди-п-бутилфталин
14	1,4-Дихлорбензол	49	1-Хлорнафталин	84	Флорантрен
15	Бензиловый спирт	50	2-Нитроанилин	85	Бензидин
16	1,2-Дихлорбензол	51	Диметилфталат	86	Хризен
17	2-Метилфенол	52	Аценафтилен	87	Пирен
18	Бис(2-хлор-изопропиловый) эфир	53	2,6-Динитротолуол	88	Терфинил
19	4-Метилфенол	54	3-Нитроанилин	89	p-Диметиламиноазобензол
20	Ацетофенон	55	Аценафтен	90	Бутилбензилфталат
21	Нитрозоди-н-пропиламин	56	2,4-Динитрофенол	91	Бенз(а)антрацен
22	Гексахлорэтан	57	Дибензофуран	92	3,3-Дихлорбензидин
23	Нитробензол d5	58	Пентахлорбензол	93	Хризен
24	Нитробензол	59	4-Нитрофенол	94	Бис(2-Этилгексилфталат)



Таблица 1 – Продолжение

25	Нафталин d8	60	2,4-Динитротолуол	95	Перилен
26	Нитрозопиперидин	61	1-Нафтиламин	96	Ди-н-октилфталат
27	Изофорон	62	2-Нафтиламин	97	Бенз(b)флорантрен
28	2-Нитрофенол	63	2,3,4,5-Тетрахлорфенол	98	7,12-Диметилбенз(a)антрацен
29	2,4-Диметилфенол	64	Флуорен	99	Бенз(k)флорантрен
30	Бис(2-Хлорэтокси)метан	65	Диэтилфталат	100	Бенз(a)пирен
31	2,4-Дихлорфенол	66	4-Хлорфенил-фениловый эфир	101	3-Метилхолантрен
32	Бензойная кислота	67	4-Нитроанилин	102	Дибенз(a,j)акридин
33	1,2,4-Трихлорбензол	68	Дифениламин	103	Дибенз(a,h)антрацен
34	а-,а-Диметилфеноламин	69	н-Нитрозодифениламин	104	Инден(1,2,3-с,d)пирен
35	Нафталин	70	Дифенилгидразин	105	Бенз(j,h,i)перилен

Согласно нормативам ЕС, геометрия горячей зоны печи для сжигания ХСЗР должна обеспечить пребывание газов в зоне с $T \geq 85$ °С в течение более 2 с («правило 2 секунд») при концентрации кислорода ≥ 6 %. Это достаточно жесткое требование, поскольку особенно трудно добиться высокого содержания кислорода в зоне горения. При этом «правило 2 секунд» подразумевает, что концентрация диоксинов в отходящих газах должна быть допустимой для их очистки до регламентируемых $0,1$ нг/м³ (при 11 % кислорода в газах).

Предполагается, что степень очистки будет $\geq 99,9999$ %. Однако при этом не учитывается особое свойство диоксинов – способность к повторному синтезу в холодной зоне. Аналитический контроль содержания супертоксикантов в отходящих газах термических агрегатов весьма сложен и дорогостоящ.

Сотрудниками Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН разработан новый высокоэффективный скрининговый метод обнаружения диоксинов и родственных соединений в окружающей природной среде. Ряд разработок в данной области описан в работах отечественных и зарубежных авторов [4–7].

Реально снижают содержание диоксинов в охлаждающихся отходящих газах только угольные фильтры, на которых диоксины необратимо связываются, и специальные каталитические дожигатели. По технологиям сжигания некондиционных и запрещенных к использованию ХСЗР на колосниковых решетках при температуре 600–900 °С остается значительное количество вторичных соединений, загрязненных высокотоксичными веществами и требующих обезвреживания.

Сжигание ХСЗР при указанной температуре и медленном нагреве ведет к интенсивному образованию диоксинов и ПАУ как в процессе сжигания, так и при охлаждении отходящих от печного агрегата газов, где главную функцию синтеза и транспортировки токсичных компонентов выполняют аэрозоли сажи:

- образование синтезгаза $C + H_2O = CO + H_2$;

- гетерогенный каталитический синтез органических соединений на поверхности аэрозолей сажи;
- сорбция продуктов синтеза на поверхности аэрозолей сажи: $CO + H_2 + HCl = PAU$, диоксины и др.

На 1 см² сажистого аэрозоля могут разместиться около 10^3 молекул ПАУ и диоксинов. В 1 м³ отходящих газов находятся десятки миллионов частиц сажи с общей поверхностью более 100 м². На такой поверхности могут разместиться 10^{20} молекул ПАУ и диоксинов. Улавливание сажистых аэрозолей – сложная и дорогостоящая задача. При их поступлении в атмосферу происходит загрязнение ОПС на расстоянии до 30 км от места размещения термической установки.

Важнейшим направлением в решении проблемы СОЗ в Украине является поиск методов обезвреживания ХСЗР, поскольку в агропромышленном комплексе, по данным статистики, около 27 000 т запрещенных к применению и просроченных химических средств, большая часть которых относится к 1–2 классам опасности.

На территории Украины насчитывается 109 складов централизованного хранения ХСЗР и около 5000 складов в хозяйствах разных форм собственности. Условия их хранения не отвечают эколого-гигиеническим требованиям по обращению с веществами 1–2 классов опасности. Ситуация осложняется следующими факторами:

- отсутствуют полные сведения о состоянии хранящихся ХСЗР;
- многие места и емкости хранения ХСЗР не отвечают техническим требованиям (например, в Харьковской области этот показатель составляет $28,7$ %);
- значительная часть ХСЗР не опознана или находится в виде смесей (в Харьковской области – 82 %);
- хранящиеся ХСЗР часто смешаны с отходами строительных материалов разрушенных помещений складов и подстилающей поверхности;
- юридические лица и организации-владельцы ХСЗР или их правопреемники уклоняются от установленно-го законом порядка обращения с этими веществами.

Аналогичная ситуация наблюдается в других областях Украины. Выбирая тактику обращения с непригодными и запрещенными к применению ХСЗР, субъекты хозяйственной деятельности и органы государственного контроля и управления должны ориентироваться на следующие преимущества и недостатки существующих методов:

- долгосрочное хранение ХСЗР требует, помимо прямых расходов, затрат на изыскания и разработку проекта, его экспертизу, ремонт и строительство хранилищ, их идентификацию, транспортировку ХСЗР к местам хранения при объединении складов, организацию постоянного мониторинга территорий, прилегающих к району хранения. Обязательным условием является лицензирование операций в сфере указанной деятельности, в т.ч. хранения опасных отходов, декларирование и госрегистрация объекта повышенной опасности;

- захоронение требует разработки соответствующих технологий, участия лицензированных исполнителей, организации постоянного контроля процесса захоронения отходов собственного производства.

Ввиду того, что обезвреживание ХСЗР не приносит быстрой прибыли, новые отечественные предприятия в данной сфере деятельности не создаются. Существует одно действующее предприятие такого типа – ООО «Элга» (г. Шостка, Сумская обл.), где применяют низкотемпературный щелочной гидролиз с пиролизическим дожиганием образующихся продуктов.

Используемые сегодня варианты гидролиз/пиролиз перспективны, но дорогостоящи, так как требуют значительных средств на очистку и дожигание отходящих газов, контроль выбросов в атмосферу при чрезвычайно малых концентрациях токсичных галогендиоксинов, бензофуранов и других побочных продуктов большинства процессов пиролиза ХСЗР.

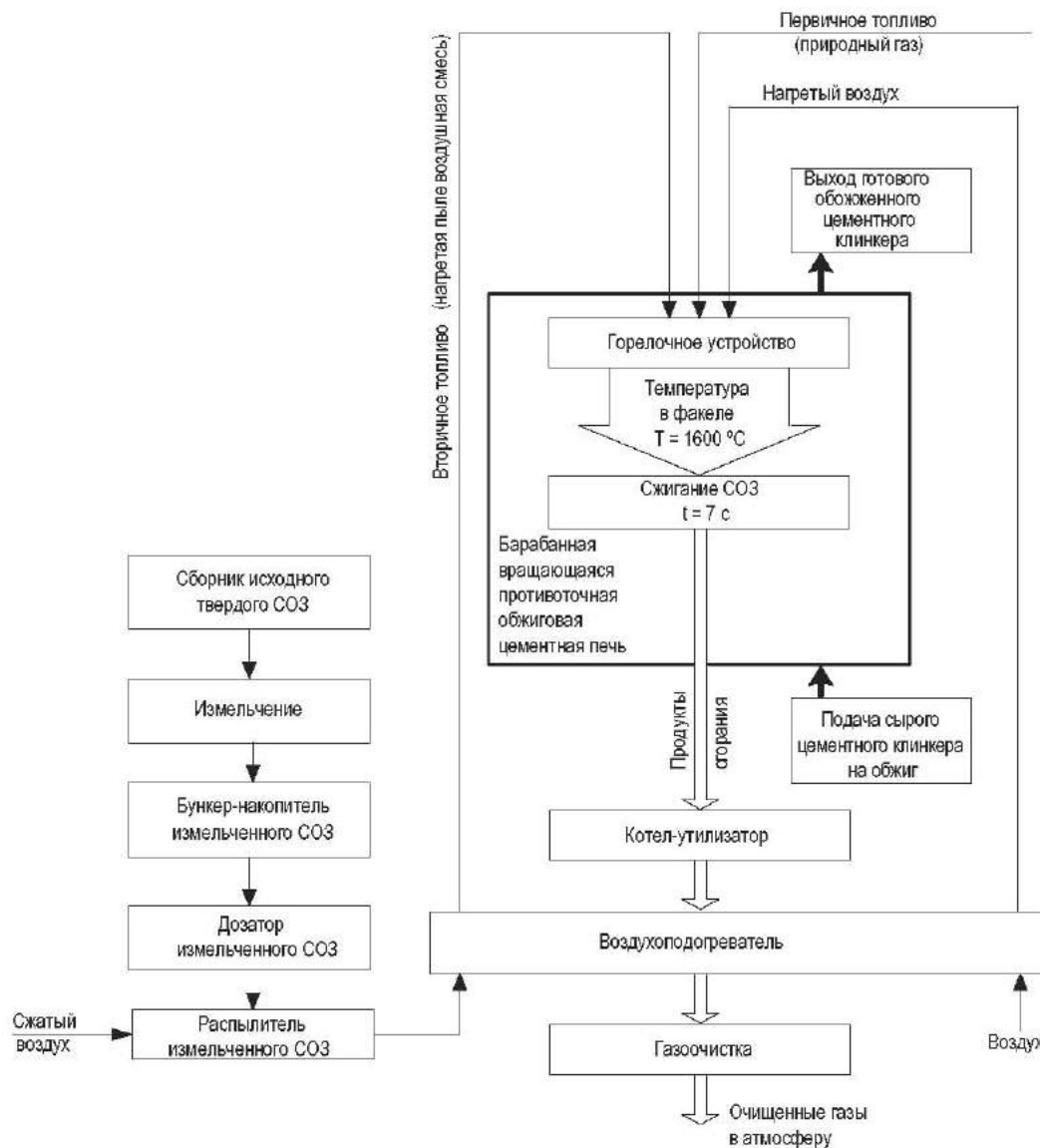


Рисунок 2 – Технологическая схема обезвреживания твердых ХСЗР



УкрГНТЦ «Энергосталь» совместно с УкрНИИЭП и НУВХиП разработал эколого-экономически целесообразную технологию уничтожения жидких и твердых ХСЗР путем дозированного вдувания их в факельную зону горелок цементных печей [8]. После анализа используемых в настоящее время в мировой практике способов обезвреживания некондиционных и запрещенных ХСЗР было избрано техническое решение, обеспечивающее ввод уничтожаемых ХСЗР в струю подаваемого в горелку цементной печи вторичного воздуха. Сначала осуществляли предварительную подготовку ХСЗР, находящихся в твердом состоянии, путем их измельчения до крупности частиц не более 300 мкм. Сжигание ХСЗР в жидком состоянии осуществляли с предварительной подготовкой путем их дозирования и распыления с образованием капель размером не более 400 мкм. Одновременно с образованием дисперсной смеси «воздух – ХСЗР» сжатым воздухом подают ее на подогрев в теплообменный аппарат, использующий тепло отходящих от печи газов, с последующим вдуванием нагретой дисперсной смеси в цементную печь. Нагретый воздух дутья и нагретую дисперсную смесь «воздух – ХСЗР» подают в печь при массовом соотношении от 1:0,01 до 1:0,1. Смесь сжигают в факеле газов, выходящем из горелочного устройства печи, при температуре 1400–1600 °С. С учетом длины факела ХСЗР находятся в зоне высоких температур около 7 с. Далее продукты сгорания пропускают через теплообменные аппараты для нагревания дисперсной смеси «воздух – ХСЗР» и воздуха дутья и направляют на традиционную газоочистку.

Разработанный способ позволяет без использования дополнительной каталитической обработки газов обеспечить полное разложение токсичных компонентов ХСЗР с утилизацией химического тепла, вносимого ими в печной агрегат, с экономией первичного топлива и защитой ОПС.

Технологическая схема процессов сжигания твердых СОЗ, в т.ч. ХСЗР, представлена на рис. 2.

В настоящее время проводятся исследования и организационно-технические мероприятия по подготовке опытно-промышленных испытаний данной технологии на одном из предприятий цементной промышленности Украины и оценке ее эколого-экономической эффективности.

Розглянуто сучасні рішення стосовно екологічно безпечного знешкодження стійких органічних забруднювачів, у т.ч. хімічних засобів захисту рослин та запропоновано нову перспективну екологічно безпечну технологію знешкодження.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Касимов, А.М.** Современные проблемы обращения с непригодными пестицидами и агрохимикатами. Проблемы охорони НПС та екологічної безпеки [Текст] / А.М. Касимов, О.М. Полищук // Зб. наук. пр. УкрНДІЕП.– Х.: Факт. 2004.
2. **Касимов, А.М.** Тактика и стратегия решения проблемы обезвреживания непригодных агрохимикатов [Текст] / А.Н. Александров, О.Р. Куденко // Эко-ИІ. – Х.: 2004. – С. 56–57.
3. **Касимов А.М.** Твердые бытовые отходы. Технологии и оборудование. Проблемы и решения [Текст] / А.М. Касимов, В.Т. Семенов, А.Н. Александров и др. – Х.: ХНАГХ. 2006. 403 с.
4. **Байерман, К.** Определение следовых количеств органических веществ [Текст]. – М.: Мир, 1987. 460 с.
5. **Герцюк, М.Н.** Химико-аналитические аспекты идентификации запрещенных и непригодных пестицидов // Сотрудничество для решения проблемы отходов. – Х.: 2004. – С. 226.
6. **Пат. 2070319 Российская Федерация, МПК⁶ G 01 N 31/00, G 01 N 33/00.** Способ определения в пробе групповой концентрации дибензо-п-диоксанов и групповой концентрации дибензофуранов [Текст] / Крашенинников А.А., Строганов А.А., Арапов О.В., Елисеенков Е.В.; заявители и патентообладатели Крашенинников А.А., Строганов А.А., Арапов О.В., Елисеенков Е.В. – № 93038977/04 ; заявл. 02.08.93 ; опубл. 10.12.96, Бюл. № 34. – 4 с.: ил.
7. **Operative control of dioxin xenobiotics (perchlorination reaction)** / V.S. Soyfer, D.B. Feshin, N.A. Klyuev, E.Ya. Mir-Kadyrova, N.V. Mourenets // 17th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related compounds "Dioxin-98". Indianapolis. Indiana USA. 1997. V. 31. P. 1.
8. **Пат. 30485 Украина, МПК⁶ F 23 G 7/00, A 62 D 3/00.** Способ сжигания стойких органических загрязнителей [Текст] / Сталинский Д.В., Касимов А.М., Яцков Н.В., Варнавская И.В.; заявители и патентообладатели УкрГНТЦ «Энергосталь», Национальный университет водного хозяйства и природопользования. – № u 2007 12847; заявл. 20.11.07 ; опубл. 25.02.08, Бюл. № 3. – 6 с.: ил.

Present-day decisions on environmentally friendly neutralization of resistant organic pollutants, including pesticides are considered and new perspective environmentally safe technology of their neutralization is proposed.

Поступила в редакцию 14.03.2008