

**УДК 621.694.2; 501.75****Д.В. СТАЛИНСКИЙ**, д.т.н., генеральный директор

Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь» (УкрГНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

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

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем (УкрНИИЭП), г. Харьков

Н.Г. ЩЕРБАНЬ, д.м.н., профессор

Харьковский медицинский университет, г. Харьков

И.В. ВАРНАВСКАЯ, аспирант

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

РАЗРАБОТКА И ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ В ГОРЕЛОЧНОМ УСТРОЙСТВЕ ЦЕМЕНТНОЙ ПЕЧИ

В статье рассмотрены теоретические аспекты работы и расчет пневмотранспортного аппарата для уничтожения некондиционных химических средств защиты растений путем вдувания их в горелочное устройство цементной печи, в соответствии с разработанной новой технологией исследованы в лабораторных условиях процессы обезвреживания некондиционных и запрещенных ХСЗР.

теория и расчет струйных аппаратов, пневмотранспорт, обезвреживание, непригодные химические средства защиты растений, форсунка, высокотемпературное сжигание, хроматографический анализ токсичных компонентов

После анализа способов обезвреживания некондиционных и запрещенных химических средств защиты растений (ХСЗР), используемых в настоящее время в мировой практике, УкрГНТЦ «Энергосталь» совместно с УкрНИИЭП и НУВХиП разработал новую эколого-экономически эффективную технологию уничтожения жидких и твердых ХСЗР путем дозированного вдувания их в факельную зону горелок цементных печей [1–7].

Данная технология предусматривает предварительную подготовку твердых ХСЗР посредством их измельчения до 300 мкм с последующим дозированием и смешиванием с вторичным воздухом для подачи в горелку цементной печи. Подготовка жидких ХСЗР осуществляется путем дозирования и создания воздушно-капельной смеси с размером капель до 400 мкм. Дисперсная смесь «воздух–ХСЗР» одновременно с образованием подается сжатым воздухом на подогрев в теплообменный аппарат, использующий тепло отходящих от печи газов, и впоследствии вдувается в цементную печь. Нагретый воздух дутья с нагретой дисперсной смесью «воздух – ХСЗР» подается в печь при массовом соотношении от 1:0,01 до 1:0,1. Смесь сжигается в факеле газов, выходящем из горелочного устройства печи, при $t = 1300\text{--}1600$ °С. В зависимости от длины факела ХСЗР находятся в зоне высо-

ких температур около 10–17 с, что обеспечивает полное разложение всех токсичных диоксино- и фураноподобных соединений [8, 9]. Затем продукты сгорания пропускаются через теплообменные аппараты для нагревания дисперсной смеси «воздух – ХСЗР» и воздуха дутья и направляются на традиционную газоочистку.

Разработанный способ позволяет без использования дополнительной каталитической обработки обеспечить полное разложение токсичных компонентов ХСЗР с утилизацией химического тепла, вносимого ими в печной агрегат, что экономит первичное топливо.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА СТРУЙНОГО АППАРАТА

Рассмотрим теоретические основы расчета основного агрегата новой технологии – струйного аппарата для ввода обезвреживаемых ХСЗР в струю вторичного воздуха, подаваемого в горелку цементной печи.

В ряде отраслей промышленности применяют струйные аппараты, в которых в качестве рабочей среды используется упругая среда – газ, а инжектируемой средой является неупругая среда – сыпучие твердотельные частицы или жидкость. Такие аппараты применяются для

пневмотранспорта, перекачки воды из резервуаров и колодцев и для других целей. Принципиальная схема струйного аппарата для приготовления пылевоздушной (капельно-воздушной) смеси обезвреживаемого ХСЗР с вторичным воздухом показана на рис. 1; схема подачи смеси в горелочное устройство цементной печи представлена на рис. 2.

В приемную камеру 2 (рис. 1) аппарата через воронку поступает сыпучий материал. Струя воздуха с давлением p_p , выходящая с большой скоростью из рабочего сопла 1, увлекает за собой сыпучий материал и передает ему часть своей кинетической энергии. Смесь воздуха и сыпучего материала поступает в камеру смешения 3, где происходит выравнивание поля скоростей движущегося потока и частичное повышение давления. Затем эта смесь поступает в диффузор 4, где происходит дальнейшее повышение давления движущегося потока.

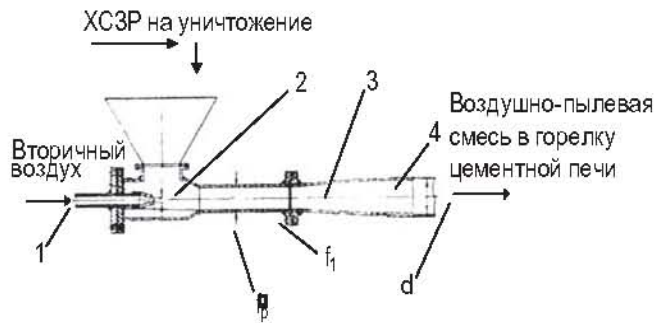


Рисунок 1 – Схема струйного аппарата для пневмотранспорта:
1 – рабочее сопло; 2 – приемная камера;
3 – камера смешения; 4 – диффузор

Из диффузора поток под некоторым избыточным давлением $\Delta p_c = p_p - p_n$ поступает в трубопровод для дальнейшего транспорта (здесь p_p и p_n , соответственно, давления рабочего и инжектируемого потоков). Твердый материал поступает в приемную камеру струйного аппарата в смеси с воздухом.

Специфической особенностью расчета многофазных струйных аппаратов является определение удельных объемов инжектируемой и смешанной сред (V_n и V_c), которые зависят от массовой концентрации инжектируемого твердого тела или жидкости в потоке инжектируемого сжатого газа.

Под массовой концентрацией понимается отношение массового расхода твердого тела или жидкости к массовому расходу газа.

Если инжектируемая среда является смесью твердого тела или жидкости с газом, то удельный объем инжектируемой среды определяется по формуле

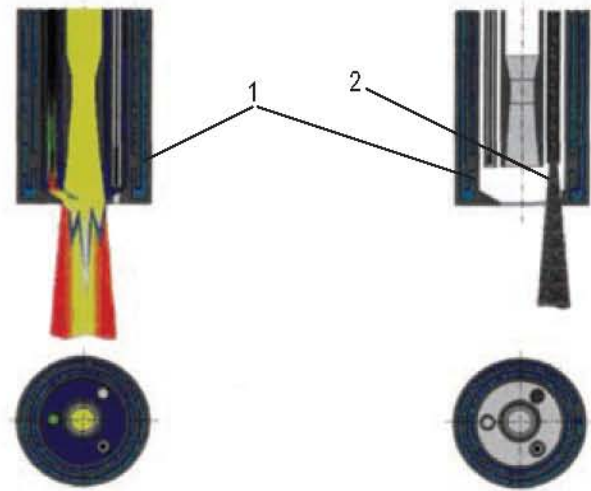


Рисунок 2 – Схема подачи сжигаемого ХСЗР в горелку печи:

1 – горелочное устройство; 2 – смесь обезвреживаемого ХСЗР с вторичным воздухом

$$V_n = V_{nr} U_r / U_r + U_t + V_t U_t / U_r + U_t, \text{ м}^3/\text{кг}, \quad (1)$$

где

- $U_r = G_{nr} / G_p$ – коэффициент инжекции по газу;
- $U_t = G_t / G_p$ – коэффициент инжекции твердого тела (жидкости);
- G_{nr} – расход (кг/с) и удельный объем инжектируемого газа V_{nr} (м³/кг);
- G_t – расход (кг/с) и удельный объем V_t (м³/кг) инжектируемого твердого тела (жидкости);
- G_p – расход рабочего газа (кг/с).

В том случае, когда $V_t U_t / U_r + U_t$ – величина малая по сравнению с первым членом уравнения (1), ею можно пренебречь, тогда

$$V_n = V_{nr} U_r / U_r + U_t$$

Удельный объем смешанного потока на выходе из струйного аппарата

$$V_c = V_{cr} (1 + U_r) / (1 + U_r + U_t) + V_t U_t / (1 + U_r + U_t), \quad (2)$$

где

V_{cr} – удельный объем сжатого газа на выходе из аппарата, м³/кг;

$$\text{при } U_r = 0 \quad V_c = V_{cr} / (1 + U_t) + V_t U_t / (1 + U_t); \quad (3)$$

$$\text{при } U_t = 0 \quad V_c = V_{cr}$$

В случае, когда $V_t U_t / (1 + U_r + U_t)$ – величина малая по сравнению с первым членом уравнения (2), ею можно пренебречь, тогда



$$V_c = V_{cr} (1 + U_r) / (1 + U_r + U_r) \quad (4)$$

Суммарный коэффициент инжекции

$$U = U_r + U_r \quad (5)$$

На основе результатов проведенного Всероссийским теплотехническим институтом (г. Москва) экспериментального исследования могут приниматься следующие расчетные значения коэффициентов скорости в проточной части струйного аппарата: $\phi_1 = 0,95$; $\phi_2 = 0,875$; $\phi_3 = 0,81$; $\phi_4 = 0,83$, чему соответствуют $K_1 = \phi_1 \phi_2 \phi_3 = 0,674$ и $K_2 = \phi_2 \phi_3 \phi_4 = 0,587$.

При расчете струйных аппаратов для пневмотранспорта жидкости могут приниматься следующие расчетные значения коэффициентов скорости:

$\phi_1 = 0,95$; $\phi_2 = 0,975$; $\phi_3 = 0,83$; $\phi_4 = 0,925$, чему соответствуют $K_1 = \phi_1 \phi_2 \phi_3 = 0,765$ и $K_2 = \phi_2 \phi_3 \phi_4 = 0,75$. Испарением жидкости при этом можно пренебречь.

Вид уравнения, характеризующего работу струйного аппарата, зависит от степени расширения рабочего потока и типа аппарата. В данном случае при поступлении в приемную камеру струйного аппарата инжектируемых твердых частиц или жидкости без примеси газа, т.е. при $U_r = 0$ и $U = U_r$; и при упрощении $U_r V_r = 0$ уравнение характеристики приводится к виду [10]

$$(f_1/f_p)_{opt} = 2\gamma(1/\phi_3 - 0,5)V_{cr}(1+U_r)/V_{нр} \phi_1 \phi_2, \quad (6)$$

где

f_1 – выходное сечение камеры смешения аппарата;
 f_p – входное сечение камеры смешения аппарата;
 γ – относительная плотность неупругой рабочей среды (в соответствии с (3) принимается $\gamma = 1$).

Расчет $(f_1/f_p)_{opt}$ для струйных аппаратов может быть также произведен по уравнению

$$(f_1/f_p)_{opt} = -b + (b^2 - 4ac)^{1/2} / 2a, \quad (7)$$

где $a = \phi_1 \phi_2 q$;

q – приведенная массовая скорость неупругой рабочей среды;

$b = \{\phi_1 \phi_2 + 2\gamma[(1/\phi_3 - 0,5)(1+U)^2 V_{cr} / V_p - (\phi_2 \phi_3 - 0,5)U^2 V_{нр} / V_p]\}$;

V_p – удельный объем неупругой рабочей среды;

$$c = 2(1+U)^2 \gamma V_{cr} (1/\phi_3 - 0,5) / q V_p.$$

Расход рабочего потока через сопло при докритической степени расширения определяется по формуле

$$G_p = k_p A_p \rho_p \gamma f_1 / a, \quad (\text{кг/с}), \quad (8)$$

где

ρ_p – Н/м²; a – м/с; f_1 – м².

Ниже приведен расчет основных параметров струйного аппарата для пневмотранспорта мелкодисперсного некондиционного пестицида, вдуваемого в горелочное устройство цементной печи, используемой в данном случае для уничтожения ХСЗР. Необходимо выбрать основное отношение сечений f_1/f_p и построить характеристику аппарата $\Delta p_c / p_n = f(U_r)$. Расход обезвреживаемого пестицида $G_r = 50 \text{ кг/час} = 0,0139 \text{ кг/с}$. Параметры рабочего воздуха перед струйным аппаратом $p_p = 294 \text{ 300 Н/м}^2$; $T_p = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Коэффициент инжекции по воздуху $U_r = 0,5$. Смесь пестицида и воздуха поступает в струйный аппарат при давлении $p_n = 98100 \text{ Н/м}^2$. На выходе смешанной среды из аппарата должно быть создано давление при расчетном режиме: $p_c = 107910 \text{ Н/м}^2$; $\Delta p_c = p_c - p_n = 9810 \text{ Н/м}^2$, $\Delta p_c / p_n = 0,1$. Удельный объем $V_r = 0,0006 \text{ м}^3/\text{кг}$. По газодинамическим таблицам [10] находим

$$q = 0,916.$$

Оптимальное отношение сечений, найденное по формуле (7):

$(f_1/f_p)_{opt} = 12$; удельный объем рабочего воздуха перед струйным аппаратом $V_p = RT_p / p_p = 0,46 \text{ м}^3/\text{кг}$; $V_r / V_p = 0,0013$. Достижимый коэффициент инжекции U в соответствии с выражениями (7) и (8) составляет 2,2.

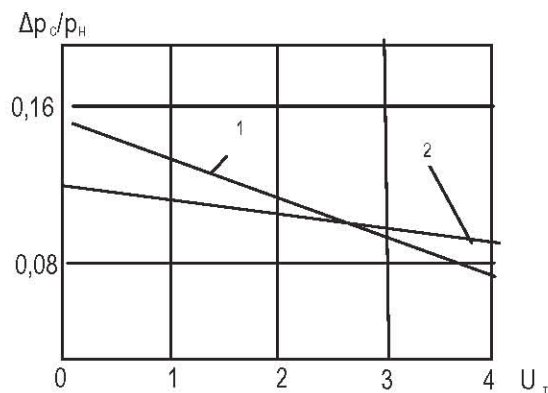


Рисунок 3 – Расчетные характеристики струйного аппарата при $p_p/p_n=3$ и значениях коэффициента инжекции $U=0,5$ (зависимость 1) и $U=1$ (зависимость 2)

На рис. 3 приведены результаты расчета характеристики струйного аппарата по вышеприведенным уравнениям при значениях $f_1/f_p = 8$ и $f_1/f_p = 12$. Характеристики струйного аппарата представляют собой прямые линии с разным угловым коэффициентом. Чем меньше отно-

шение f_p/f_p , тем круче проходит характеристика струйно-го аппарата (больше угол, образуемый с осью абсцисс) $dp_p/p_n = f(U_p)$.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Рассмотрим процессы, происходящие при сжигании ХСЗР в пламени горелочного устройства печи для обжига клинкера, и результаты оценки экологической эффективности описываемой технологии.

На рис. 4 показана схема факела горелочного устройства печи для обжига клинкера: наглядно видна конфигурация различных зон факела, в которых сгорают частицы ХСЗР.

Для оценки экологической эффективности разработанной технологии проведены комплексные исследования (серия модельных экспериментов) по определению оптимальных параметров в процессе сжигания непригодных и запрещенных ХСЗР и остаточного содержания токсичных компонентов после сжигания хлорсодержащих некондиционных ХСЗР в высокотемпературной муфельной печи в интервале температур 1180–1250 °С. В исследованиях использован некондиционный хлорорганический пестицид γ -гексахлорциклогексан и цемент марки 400.

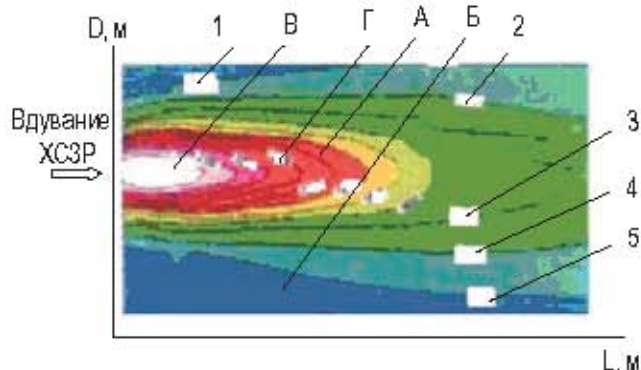


Рисунок 4 – Схема различных зон факела цементной печи при сжигании некондиционных ХСЗР:

А – факел газовой горелки, Б – слой обжигаемого клинкера, В – высокотемпературная зона факела, Г – частицы обжариваемого ХСЗР, 1 – 4 точки замера температуры и отбора проб газовой фазы, 5 – точка замера температуры и отбора проб твердой фазы (клинкера)

Специалисты Института экологии и токсикологии им. Л.И.Медведа считают [11], что выбор оптимальной технологии обезвреживания опасных отходов должен осуществляться в соответствии с принципом минимального риска для окружающей природной среды и здоровья человека. Многолетние санитарно-гигиенические исследова-

ния и научная экспертиза внедряемых в Украине проектов термического обезвреживания опасных отходов позволяют утверждать, что высокотемпературное термообезвреживание непригодных ХСЗР представляется на данном этапе наиболее эколого-гигиенически целесообразным.

Авторы статьи (с привлечением Харьковской ГорСЭС) определяли содержание органических составляющих в контрольной пробе цемента марки 400 до обжига совместно с пробой обезвреживаемого ХСЗР; содержание токсичных компонентов в пробе цемента после сжигания в печи пробы ХСЗР и в газовой фазе на выходе из печи после процесса обезвреживания. В исследованиях использованы хроматограф типа «Кристал Люкс-4000» и методики приготовления и исследования проб твердой фазы [12, 13].



Рисунок 5 – Схема лабораторной установки по определению остаточного содержания токсичных компонентов в твердой и газовой фазах после сжигания хлорсодержащих некондиционных ХСЗР в высокотемпературной муфельной печи:

1 – водосохлаждаемая газо-пылезаборная трубка; 2 – патрондержатель с фильтром; 3 – стеклянная диафрагма; 4 – реометр; 5 – термометр; 6 – вакуум-насос; 7 – муфельная печь; 8 – измеритель температуры ИТ-4 с термопарой ТВР



Схема лабораторной установки УкрНИИЭП приведена на рис. 5. Для измерения температуры в печи использованы термопары типа ТВР НСХ А-1 вольфрам-рениевые с диапазоном измеряемых температур 0–1800 °С; измеритель температуры типа ИТ-4 – параллельно с датчиком температуры на муфельной печи. На рис. 6–8 приведены хроматограммы исследуемых проб одного из серии модельных экспериментов по определению степени обезвреживания высокотоксичных ХСЗР по предлагаемой технологии.

В качестве обезвреживаемого ХСЗР избран высокотоксичный хлорорганический пестицид γ -гексахлорциклогексан (техническое наименование – линдан). Пробу для внесения в исходный клинкер готовили растворением линдана в гексане марки ХЧ с концентрациями линдана в гексане в диапазоне 0,001–0,002 мг/см³. В результате показано, что при сжигании пробы хлорорганического некондиционного γ -гексахлорциклогексана в течение 7–10 с в высокотемпературной зоне печи ($t=1200$ – 1250 °С) в обжигаемом клинкере остаточное содержание токсичных органических компонентов при использовании высокоточного аналитического приборного парка (предел детектирования 5×10^{-14} г/с) не регистрируется; хроматограммы исходного (рис. 6, проба 1) и конечного (рис. 8, проба 3) клинкера после завершения процесса практически идентичны; пики, соответствующие органическим веществам, отсутствуют. Пик, соответствующий линдану, отчетливо виден на хроматограмме контрольной пробы 2 (рис. 7) до обжига.

Необходимо отметить, что в процессе отбора проб твердой фазы при снижении температуры не происходит

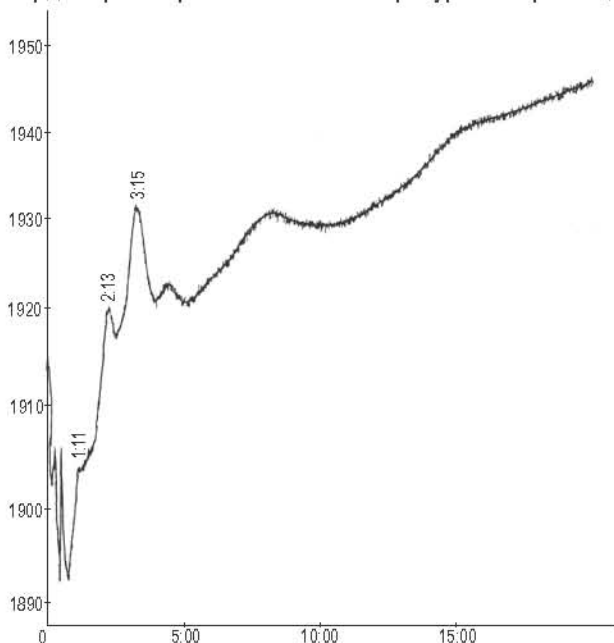


Рисунок 6 – Хроматограмма контрольной пробы исходного клинкера – цемент марки 400 (проба 1)

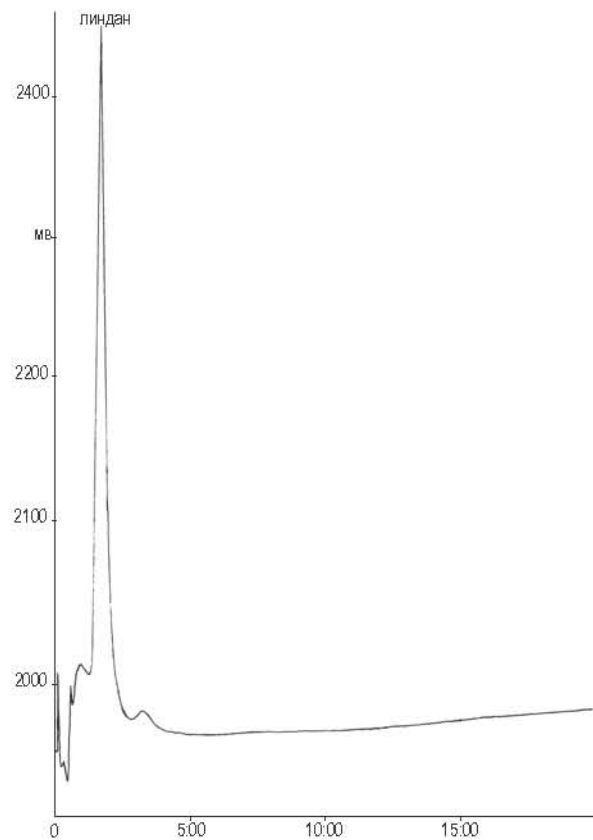


Рисунок 7 – Хроматограмма пробы клинкера, загрязненного линданом (цемент-500 г+100 мл раствора линдана в гексане), концентрация 0,001 мг/см³ до обжига (проба 2)

регенерация токсичных компонентов, что фиксировали многие исследователи, оценивая существующие способы термического разложения большинства СОЗ. Это явление подчеркивает эффективность разработанной технологии.

В настоящее время проводятся исследования остаточного содержания токсичных компонентов в газовой фазе при сжигании хлорорганических некондиционных пестицидов в высокотемпературной зоне муфельной печи на лабораторной установке УкрНИИЭП с использованием приборного парка ХНМУ и ОблСЭС, результаты этих исследований будут приведены в следующих публикациях авторов по этой теме.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен расчет основных газодинамических параметров струйного аппарата для введения обезвреживаемых ХСЗР в горелку цементной печи;
2. Установлена высокая эффективность разработанной технологии на лабораторном уровне в модельных экспериментах;
3. При сжигании пробы хлорорганического некондиционного γ -гексахлорциклогексана в течение 7–10 с

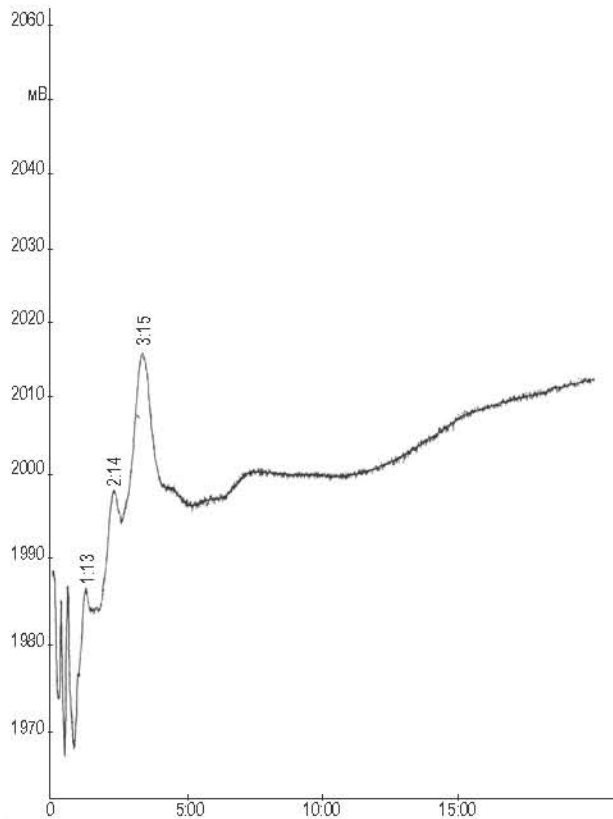


Рисунок 8 – Хроматограмма пробы клинкера после обезвреживания линдана в высокотемпературной зоне печи при $t=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (проба 3).

в высокотемпературной зоне печи ($t=1200\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$) в обжигаемом клинкере остаточное содержание токсичных органических компонентов при использовании высокоточного аналитического приборного парка (предел детектирования $5 \times 10^{-14}\text{ г/с}$) не обнаруживается (не регистрируется).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сталинський, Д. В. Сучасні проблеми поводження з непридатними пестицидами і агрохімікатами [Текст] / Сталинський Д. В., Касімов О. М., Варнавська І. В. // *Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов*: сб. науч. статей XV Междунар. науч.-практ. конф. / УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Издательство «Сага», 2007. – Т. 2. – С. 259–262.
2. Сталинский, Д. В. Участие Украины в международном сотрудничестве по СОЗ [Текст] / Д. В. Сталинский, А. М. Касимов, И. В. Варнавская // *Чистота довкілля в нашому місті: праці та повідомлення III Міжнар. конф.* – Севастополь: ХрОУ, 2007. – С. 87–91.
3. Сталинский, Д. В. Участие Украины в сотрудничестве со странами ЕС по СОЗ [Текст] / Д. В. Сталинский, А. М. Касимов, И. В. Варнавская // *Рециклинг, переработка отходов и чистые технологи*: сб. материалов III междунар. науч.-практ. конф. – М.: ГНЦ РФ-ФГУП «Институт «Гинцветмет», 2007. – С. 55–57.
4. Касимов, А. М. Современные проблемы Украины при обращении с непригодными и запрещенными к применению средствами защиты растений [Текст] / А. М. Касимов, И. В. Варнавская // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: зб. наук. статей Міжнар. науч.-практ. конфер. Алушта, АР Крим. Т. II. – X.: УкрНДІЕП, 2007. – С. 40–44.
5. Касимов, А. М. Новая технология обезвреживания некондиционных и запрещенных средств защиты растений [Текст] / А. М. Касимов, И. В. Варнавская // *Экология и промышленность*. – 2008. – № 2. – С. 9–13.
6. Касимов, А. М. Проблема стойких органических загрязнителей (СОЗ) в условиях Украины [Текст] / А. М. Касимов, И. В. Варнавская // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: зб. наук. ст. Міжнар. науч.-практ. конфер. Алушта, АР Крим. Т. II. – X.: УкрНДІЕП, 2008. – С. 13–18.
7. Пат. 30485 Украина, МПК⁸ 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. – № и 2007 12847; заявл. 20.11.07; опубл. 25.02.08., Бюл. № 4. – 6 с.: ил.
8. Федоров, Л. А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы [Текст] / Л. А. Федоров. – М.: Наука, 1993. – 266 с.
9. Бернадинер, М. Н. Диоксины при термическом обезвреживании органических отходов [Текст] / М. Н. Бернадинер // *Экология и промышленность России*. – 2000. – № 3. – С. 13–16.
10. Соколов, Е. Я. Струйные аппараты [Текст] / Е. Я. Соколов, Н. М. Зингер. – М.: Энергия, 1970. – 288 с.
11. Повякель, Л. И. Государственная санитарно-эпидемиологическая экспертиза как один из регулирующих элементов безопасности при внедрении установок по термическому удалению опасных отходов [Текст] / Л. И. Повякель, С. В. Сноз, О. А. Бобылева // *Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов*: сб. науч. статей XVI междунар. науч.-практ. конф. / УкрГНТЦ «Энергосталь». В 2 т. Т. II. – Харьков: Изд-во «Сага», 2008. – С. 171–178.
12. Клисенко, М.А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде [Текст]: справочник / М.А. Клисенко, А.А. Калинина, К.Ф. Новикова [и др.]. – М.: Агропромиздат, 1992. – Т. 1. – 566 с. Т. 2. – 404 с.
13. Байерман, К. Определение следовых количеств органических веществ [Текст] / К. Байерман. – М.: Мир, 1987. – 429 с.



У статті розглянуто теоретичні аспекти роботи та розрахунок пневмотранспортного апарату для знешкодження некондиційних засобів захисту рослин шляхом вдування їх в полум'я цементної печі згідно з розробленою новою технологією; досліджено в лабораторних умовах процеси знешкодження некондиційних забронених ХЗЗР.

The article considers theoretical dependences and calculation of a pneumotransport device for destruction of substandard pesticides by their blowing into a burner device of a cement furnace according to the developed new technology. Processes of neutralizing substandard and forbidden pesticides were investigated in laboratory conditions.

Поступила в редакцію 03.11.2008