

**УДК 628.4.04**

**Д.В. СТАЛИНСКИЙ**, д.т.н., генеральный директор, **А.М. КАСИМОВ**, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь» (УкрГНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков  
**И.В. ВАРНАВСКАЯ**, старший преподаватель Национальный университет водного хозяйства и природопользования (НУВХиП), г. Ровно

**ТЕХНОЛОГИЯ УНИЧТОЖЕНИЯ ОСОБО ОПАСНЫХ ОТХОДОВ**

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

**химические средства защиты растений, математическая модель, высокотемпературное термическое уничтожение**

Накопление пестицидов на территории Украины началось в 50-х гг. XX в., когда их количество, поставляемое на сельхозпредприятия, стало значительно превышать объемы использования.

Химические средства защиты растений (ХСЗР) разделяют на две группы: некондиционные (непригодные к применению и/или запрещенные) и используемые [1–3]. Особого внимания требуют некондиционные ХСЗР, относящиеся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ), которые должны быть уничтожены в соответствии со Стокгольмской Конвенцией о СОЗ, ратифицированной Украиной.

По данным Министерства охраны окружающей природной среды Украины, на территории страны накоплено 19383 т некондиционных ХСЗР, хранение которых на разрушенных станциях защиты растений и бесхозных складах практически во всех областях наносит серьезный ущерб окружающей природной среде и здоровью населения (рис. 1).

Анализ научно-технической литературы, патентов на изобретения, мирового и отечественного опыта показывает, что термическое уничтожение сложных галогенсодержащих органических веществ (в т.ч. некондиционных ХСЗР) при  $T = 600\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$  сопровождается образованием твердых отходов – в объеме до 25–30 % от исходного, содержащих высокотоксичные вещества и требующих обезвреживания или специального режима захоронения, – а также значительного количества высокотоксичных диоксино-фураноподобных промежуточных газообразных соединений.

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



Рисунок 1 – Характерное состояние мест размещения некондиционных ХСЗР в регионах Украины

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

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



- образование сажи и синтез газа при более высокой температуре:



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



- синтез диоксиноподобных соединений, их сорбция на поверхности частиц сажи.

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

- температура термического уничтожения – более 1000 °С;
- согласно Нормативам ЕС, геометрия горячей зоны печи для сжигания ХСЗР должна обеспечить пребывание газов в зоне с температурой  $T > 850$  °С в течение времени  $\tau > 2$  с («правило 2 секунд») при необходимом содержании кислорода в зоне реакций  $C_{O_2} > 6$  %.

При этих условиях (4) происходит полное разложение сложных галогенсодержащих соединений в газах и основных обжигаемых материалах и не создаются



предпосылки для их регенерации в процессе охлаждения в газах, отходящих из термической установки. Выполнение комплекса этих условий на практике весьма затруднительно.

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

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

Авторы в течение ряда лет проводят работы по созданию технологий уничтожения некондиционных ХСЗР. Теоретические предположения авторов по разработке нового способа термического уничтожения некондиционных ХСЗР [10–14], обеспечивающего комплекс указанных выше оптимальных условий, заключаются в следующем:

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

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

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

4. Ввод уничтожаемых некондиционных ХСЗР в факел может быть обеспечен путем их вдувания с помощью вторичного воздуха, подаваемого в топливную горелку печи.

5. Пневмотранспортный ввод уничтожаемых некондиционных ХСЗР в факел топливной горелки противоточной обжиговой печи с помощью соответствующего объема вторичного воздуха и наличия первичного воздушного дутья обеспечит в реакционной зоне содержание O<sub>2</sub> в требуемом количестве >6 %.

В целом выполнение перечисленных выше предположений обеспечивает при термическом уничтожении некондиционных ХСЗР полное разложение всех первичных и вторичных токсичных диоксино- и фураноподобных соединений до неорганических компонентов без их регенерации при снижении температуры отходящих из печи газов.

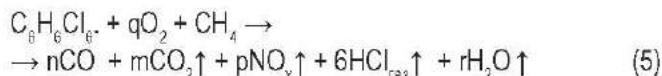
Для практического подтверждения высказанных теоретических предположений были выполнены лабораторные исследования и проведены опытно-промышленные испытания созданной технологии высокотемпературного уничтожения некондиционных ХСЗР с утилизацией химического тепла твердых и жидких ХСЗР, вводимых в горелочные устройства промышленных вращающихся обжигowych печей [10–14]. Технология защищена патентами Российской Федерации и Украины [15, 16], является ноу-хау и успешно прошла опытно-промышленные испытания на Харьковском опытном цементном заводе.

Контроль полноты уничтожения токсичных первичных и вторичных хлорорганических соединений в высокотемпературном факеле горелки и реакционной зоне печи выполнен с использованием приборного парка Харьковской городской СЭС, областной СЭС и Харьковского национального медицинского университета. В исследованиях и опытно-промышленных испытаниях проводилось термическое уничтожение ХСЗР – линдана (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, 1, 2, 3, 4, 5, 6-гексахлорциклопексан) и более сложных полихлорциклодиенов – алдана и хлордана, с образованием неорганических продуктов, в т.ч. СО, СО<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O и пыли основного обжигаемого материала (топливо – природный газ). Остаточных хлорорганических соединений после процесса уничтожения ХСЗР на хроматограммах не обнаружено.

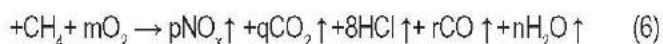
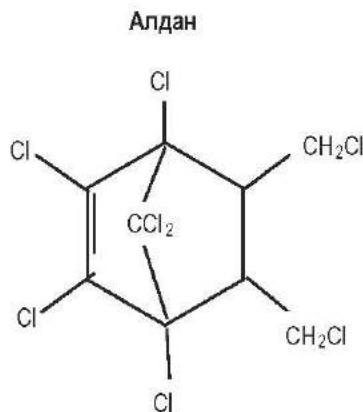


**Линдан:**

$T=1600-1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau > 2\text{ с}$ ,  $C_{O_2} > 6\%$



**Полихлорциклодиены:**



$T=1600-2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau > 2\text{ с}$ ,  $C_{O_2} > 6\%$

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

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

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

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

Решение этого уравнения:

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

После интегрирования уравнения (8) слева и справа получаем:

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

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

Константа  $C$  определяется, исходя из начального условия:

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

где  $N$  – начальный объем уничтожаемого некондиционного ХСЗР.

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

Константу  $k$  находим из конечного условия:

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

Отсюда:

$$e^{-kt_0} = \epsilon/N; \quad -kt_0 = \ln \epsilon/N; \quad k = -\ln \epsilon/N = \ln N/\epsilon. \quad (14)$$

Окончательно получаем:

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

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

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

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами / А.М. Касимов, В.Т. Семенов, Н.Г. Щербань, В.В. Мясоедов. – Х. : ХНАГХ, 2009. – 512 с.
2. **Крайнов, И.П.** Технологии уничтожения стойких органических загрязнителей (Обзор) / И.П. Крайнов,

- В.М. Скоробогатов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 4. – С. 45–57.
3. **Бухтев, Б.А.** Комбинированный метод окислительной деградации хлорсодержащих органических веществ с использованием содорегенерационных топочных агрегатов. Технология переработки и уничтожения ПХБ и устаревших пестицидов / Б.А. Бухтев, В.К. Грудинин, С.Д. Юфит // Матер. субрегионального совещания экспертов. – М.: Центр международных проектов, 1999. – 6–9 июля. – С. 227–230.
  4. Destruction and decontamination technologies FRO PCBs and other POPs wastes under the Basel convention. A Training Manual for Hazardous Waste Projecy Managers. Volume C – Annexes. Secretariat of the Basel convention [Электронный ресурс] / John Vijgen, International HCN & Pesticides Associatson, Dr. Ir. Ron Mc. Dowall for Secretariat of the Basel Convention. – Режим доступа : <http://www.basel.int/meetings/sbc/workdoc/TM-C%20Annexes.pdf>.
  5. Integrated Pollution prevention & Control–Guidance for the Cement & Lime sector [Электронный ресурс] // Environment Agency, SEPA & Environment & Hertage Service, Bristol, UK, Apr. 2001.
  6. National Emissions Standards of Hazardous Air Pollutants-US EPA [Электронный ресурс]: Federal Register, 1999. – Final Rule. Part II, 40 CFR Part 60, September 30, 52827–53077.
  7. Practical Guide: Trial Burns for Hazardous Waste Incinerators [Электронный ресурс] / P. Gorman, R. Hathaway, D. Wallace, A. Tronholm. – US EPA, Cincinnati, Ohio, 1986. (EPA/625/6-86/012).
  8. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries [Электронный ресурс]. – European Commission, December 2001. – 127 p. – Режим доступа: <http://www.jrs.es/pub/english.cqi/>.
  9. **Karstensen, К.Н.** 1994. Burning of Hazardous Wastes as Co-Fuel in a Cement Kiln-Does it Affect the Environmental Quality of Cement? [Электронный ресурс] / К.Н. Karstensen. – Leaching from Cement Based Materials. Studies in Environmental Science 60, “Environmental Aspects of Construction with Waste Materials”, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
  10. **Варнавська, І.В.** Заборонені та непридатні до використання пестициди і агрохімікати: стан та проблеми / І.В. Варнавська // Вісник НУВГП : зб. наук. пр. – Рівне, 2007. – Вип. 3 (39). – С. 34–40.
  11. **Варнавская, И.В.** К вопросу о системах обращения с непригодными и запрещенными к применению средствами защиты растений / И.В. Варнавская // Проблемы охорони навколишнього природного середовища та екологічна безпека : зб. наук. пр. – Х. : УкрНДІЕП, 2007. – С. 260–265.
  12. **Варнавская, И.В.** Проблемы Украины при обращении с непригодными пестицидами и агрохимикатами / И.В. Варнавская // Вісн. НУВГП: зб. наук. пр. – Рівне: 2007. – Вип. 4 (40). – С. 32–37.
  13. **Сталинский, Д.В.** Разработка и эколого-гигиеническая оценка технологии обезвреживания химических средств защиты растений в горелочном устройстве цементной печи / Д.В. Сталинский, А.М. Касимов, Н.Г. Щербань, И.В. Варнавская // Экология и промышленность. – 2008. – № 4. – С. 33–39.
  14. Новая технология обезвреживания некондиционных химических средств защиты растений и токсичного фильтра полигонов ТБО в цементных печах / А.М. Касимов, И.В. Варнавская, В.А. Ботштейн и др. // КАЗАНТИП–ЭКО-2009. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сб. науч. ст. XVII Междунар. науч.-практ. конф: в 2 т. Т. 2. – Щелкино – Х. : Сага, 2009. – 1–5 июня. – С. 430–435.
  15. **Заявка 2008142222 Російська Федерація, МПК8 F23G7/00.** Способ сжигания стойких органических загрязнителей / Сталинский Д.В., Касимов А.М., Яцков Н.В., Варнавская И.В. (Україна); заявители и владельцы патента УкрГНТЦ «Енергосталь», Национальный университет водного хозяйства и природопользования. – № 2008142222; заявл. 23.10.08; опубл. 27.04.10, Бюл. № 12. – 12 с. : іл.
  16. **Пат. 30485 Украина.** Способ сжигания стойких органических загрязнителей / Сталинский Д.В., Касимов А.М., Варнавская И.В. и др. F 23 G 7/00, A 62 D 3/00. № и 2007 12847, опубл. 25.02.08. Бюл. № 3. – 6 с.

*Поступила в редакцию 15.04.2010*

Викладено результати досліджень щодо високотемпературного термічного знешкодження некондиційних хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР), запропоновано математичну модель для визначення граничної продуктивності струминних диспергаторів, що застосовуються для вдунання призначених для знешкодження ХЗЗР у пальник печі, з гарантованим досягненням залишкових слідових чи нульових концентрацій хлорорганічних сполук у відхідних газах поза пічю та у матеріалі, що випадає.

Research results on high-temperature thermal destruction of unconditioned pesticides are stated, the mathematical model for determining the limit productivity of jet dispersators, applied for blowing pesticides into furnace torch, with guaranteed achievement of residual trace or zero concentrations of chlorineorganic compounds in waste gases behind the furnace and in burnt material is proposed.