

УДК 628.4.045:351.777.61

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.42289

«ХОЛОДНОЕ СЖИГАНИЕ» – НОВЫЙ МЕТОД ДЕСТРУКЦИИ ТОКСИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

© Е. Ю. Ткаченко, О. А. Варзацкий, М. А. Лозовой

В статье описан новый перспективный метод для деструкции токсических промышленных отходов, просроченных пестицидов, военных отравляющих и взрывчатых веществ. Предлагаемый метод может быть использован при создании передвижных модульных устройств, что позволит производить деструкцию «на местах», подвергать очистке почвы и воды, содержащие невысокие концентрации загрязнителя, решить вопрос утилизации ВВ, уничтожение которых часто сопровождается неконтролируемой детонацией. Предлагаемый метод является экологически безопасным, используя лёд в качестве рабочего тела

Ключевые слова: лёд, токсические вещества, деструкция, взрывчатые вещества, модульная установка, СОЗ, коронный разряд

This article describes a promising new method for the destruction of toxic industrial waste, obsolete pesticides and military poisons and explosives. The proposed method can be used to create mobile modular units that will produce the destruction of the "field", to clean the soil and water containing low concentrations of a pollutant, to solve the problem of disposal of explosives, which is often accompanied by the destruction of uncontrolled detonation. The proposed method is environmentally friendly, using ice as the working body

Keywords: ice, toxic waste, destruction, explosives, mobile modular plant, POPs, corona discharge

1. Введение

На настоящий момент на складских помещениях накоплено достаточно большое количество веществ, срок возможного использования которых истек, а уничтожение или утилизация являются сложной задачей. Такими веществами являются токсичные промышленные отходы, просроченные пестициды (в том числе, из числа СОЗ), военные отравляющие вещества, взрывчатые вещества (ВВ), в т. ч. гептил, и др., опасные отходы химических производств, продукты переработки твердых бытовых отходов. Нарушение правил хранения этих веществ ведет к отравлению объектов, на которых происходило хранение, поверхностного слоя почв на этих площадках, а попадание и распространение этих веществ в окружающей среде может стать причиной ЧС.

2. Постановка проблемы

Как правило, существующие установки для уничтожения СОЗ и других загрязнителей – это оборудование, имеющее высокую стоимость и требующее развитой производственной и транспортной инфраструктуры, высокого технического уровня персонала. В результате, в тех из развивающихся стран, где отсутствуют такие мощности и финансирование для их создания, отходы транспортируются в страны Европы, где такие процессы утилизации отходов налажены. Тем не менее, создание недорогих, но эф-

фективных передвижных установок, способных производить уничтожение СОЗ и других загрязнителей *in situ* (в местах их локального накопления) является очень актуальной задачей, объявленной приоритетной для разработки в рамках программ GEF (Global Environmental facility) [1]. Продолжается активный поиск новых методов деструкции загрязняющих веществ, проводится анализ существующих методов с целью определить и поддержать наиболее перспективные направления [2].

Также следует отметить, что активно используемые на данный момент методы сжигания СОЗ и других загрязнителей приводят к загрязнению окружающей среды диоксинами, а в случае ВВ – продуктами неполного их сгорания [3], что противоречит требованиям, провозглашенным Стокгольмской конвенцией [4]. Неустойчивость процесса горения ВВ часто приводит к неконтролируемой детонации, что повышает опасность работы персонала.

Недостатком применяемых в настоящее время методов, основанных не на сжигании, а на химической деструкции загрязнителей, являются достаточно агрессивные реакционные среды, создаваемые в результате применения щелочных и щелочноземельных металлов (такие методы как GPCR (Gas phase chemical reduction) [5], BCD (Base Catalysed Decomposition) [6], SCWO (Super-Critical Water Oxidation) [7], и др.), что противоречит современным подходам «зеленой

химии». Таким образом, представляется актуальной разработка новых подходов и улучшение существующих методик с целью создания мобильных установок для деструкции отравляющих веществ «на местах» – эффективных, простых и относительно безопасных в эксплуатации, с максимально низким уровнем выбросов и отходов. В качестве одного из вариантов подобных разработок служит предлагаемая нами установка, принцип действия которой приведен ниже.

3. Процессы протекающие в снежном покрове полярных регионов как прообраз «снежновихревого генератора» (литературный обзор)

Идея такого рода установки стала результатом наших исследований химических процессов, которые протекают на поверхности снега/льда в условиях полярных регионов. Авторы обратили внимание на особую роль ветра в ускорении протекания химических реакций в снежном покрове и высказали предположение, что ключевую роль при этом играет трибохимический фактор [9]. Трение снежных гранул в снежном потоке приводит к значительным увеличениям электрического потенциала (до 30 кВ/м [10]), коронированию [11], и, как результат, образованию активных частиц, запускающих цикл свободнорадикальных превращений. Кроме того, при отсутствии возможности заземления, накопленный заряд может «стекать по примесям», т. е. примеси в снегу разрушаются в результате протекания редокс процессов. Проводником электрического тока, возникающего в процессе диссипации электрической энергии являет-

ся квазижидкий слой на поверхности снежной гранулы [12], в котором происходит концентрирование всех присутствующих в снегу примесей [13]. Есть данные полевых исследований об увеличении скорости деструкции CO₂, присутствующих в снегу, под воздействием ветра [14] и результаты лабораторных испытаний, свидетельствующие о протекании редокс-процессов в процессе роста ледяных кристаллов [15].

Для экспериментального исследования процессов миграции, деградации и массопереноса загрязнителей в снежном покрове полярных регионов авторы пришли к идее создания модельной установки, имитирующей в лабораторных условиях процессы, протекающие на снегу под воздействием различных факторов. Такой «снежновихревой генератор» кажется авторам очень перспективным в качестве установки для экологически безопасной деструкции особо опасных органических веществ.

4. Принцип действия, возможности оснащения и преимущества установки для проведения экологически безопасных процессов холодной деградации («холодного сжигания») опасных токсических веществ в псевдооживленной фазе снега

4.1. Принцип действия установки

В рамках настоящей работы для создания мобильной установки для деструкции просроченных CO₂, ВВ и других токсических отходов предложено использовать технологию, которую можно условно обозначить, как «холодное сжигание». Схема предлагаемой установки показана на рис. 1.

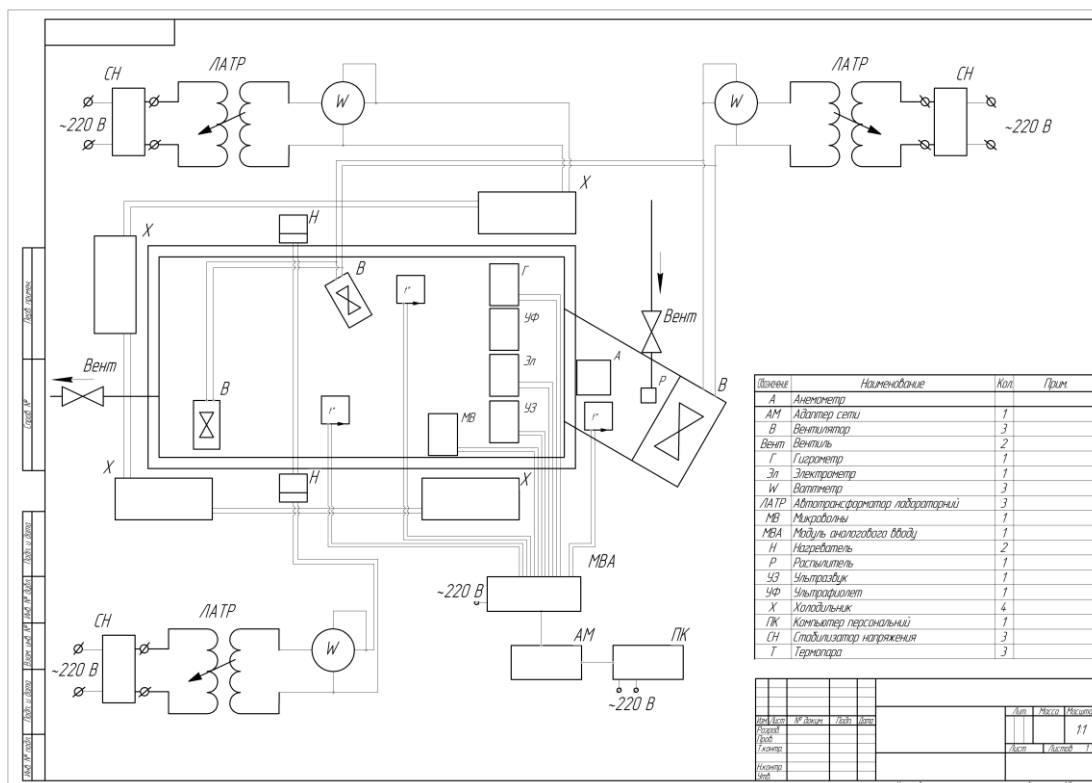


Рис. 1. Схема установки для «холодного сжигания» токсических веществ

Деструкция загрязнителя проходит в термостатированной рабочей камере, устроенной по прин-

ципу циклона. В снеговоздушном вихре, подаваемом в камеру, носителем является охлаждаемый теплооб-

менником воздух или инертный газ, а рабочим телом – ледяная пыль/снег.

На первый взгляд кажется, что такая установка является аналогом метода DMCR (dehalogenation by mechanochemical reaction), в котором деструкция CO₂ проводится с использованием шаровых мельниц [8]. В этих установках, энергия, генерируемая при трении шаров в рабочем пространстве мельницы, приводит к иницированию радикальных реакций и разрушению загрязнителя. Добавление натрия смещает равновесие в сторону восстановительных условий, что препятствует образованию диоксинов. В процессе реакции происходит сильный разогрев шаров, что делает невозможным применение этого метода для деструкции ВВ.

В предлагаемом нами методе в качестве носителя используется лед/снег. Загрязнитель вводится в состав снега в момент его образования. Реакционная масса внутри установки перемешивается с помощью вентиляторов. Токсичные вещества распределяются по поверхности снежных гранул, что благоприятствует процессам их окисления. В результате трибохимических процессов снег электризуется. Соотношение параметров температуры и влажности подбирается таким образом, чтобы препятствовать слипанию снега. После достижения определенного порогового значения электрического поля (напряжения зажигания тихого разряда) инициируются реакции деструкции. Значение электрического поля можно усиливать с помощью дополнительных источников (см. раздел 4 данной статьи).

Преимущества метода:

- 1) Реакционная масса более экологически безопасна;
- 2) Постоянное охлаждение и использование льда позволит проводить деструкцию просроченных ВВ.

4. 2. Дополнительные средства воздействия, которыми может быть оснащена камера «снежно-вихревого генератора»

1. Естественные механо-химические, такие как ультразвуковой свисток, т. е. превращение в ультразвуковую камеру.

2. Источники видимого и УФ света, стимулирующие фотохимическое разложение CO₂.

3. Разрядники, источники тлеющего искрового разряда (моделирование атмосферных процессов, связанных с генерированием электричества), генерация озона и других атмосферных частиц для холодного сжигания CO₂.

4. СВЧ поля.

5. Ионизирующее излучение.

6. Химические воздействия:

6. 1. Сопряженное окисление различной природы (трибоэлектрической, фотохимической и т. д.), т.е. введение легко окисляемых веществ для создания активных окислительно-восстановительных систем для разрушения CO₂.

6. 2. Введение в рабочее тело (лед/снег) сенсibilизаторов – источников синглетного кислорода: например, красителей и пигментов, таких как бенгальская роза, TiO₂, создание реакторов Фентона в

псевдооживленном слое частиц льда и снега (введением в рабочую фазу солей Fe²⁺, Ti³⁺).

Условия подбираются для каждой практической задачи, т. е. для ликвидации конкретных токсических веществ используются только 1–2 из приведенных выше дополнительных опций.

4. 3. Оснащение камеры. Измерительное оборудование

1) 2–3 термометра для измерения температуры воздушного потока до/после теплообменника и внутри камеры, связанные с терморегулятором и холодильной установкой;

2) Измеритель/регулятор скорости потока;

3) Акустический датчик – выделение акустического спектра разрушения снега, льда – позволяет судить об интенсивности происходящих трибопроцессов

4) Электрометрический датчик позволяет исследовать трибоэлектрические, электроаэрозольные (возрастание потенциала при коагуляции заряженных частиц дождя и снега) процессы.

5) Оптический датчик для изучения трибо- и хемолюминисценции.

6) Электромагнитный датчик. Поскольку электрические разряды в аэрозоле создают шумовое электромагнитное излучение, измерение спектра интенсивности количественно характеризует трибоэлектрические процессы.

7) Возможно оснащение камеры сенсорными газовыми датчиками для измерения концентрации O₂, NO, CO, CO₂, SO₂, NO₂, C₂H₄, алканов.

После завершения реакции отключения охлаждения образующийся образовавшийся водный раствор анализируется хроматографически. Теоретически возможно оснащение камеры ИК, ЭСП детекторами, масс- и хроматомасс спектрометрами.

5. Перспективы использования льда в химической технологии

В настоящий момент лед/снег как носитель и среда является практически неизученным. Новая активная фаза исследований в этом направлении началась в 2000 г., когда ученые обнаружили что, что снежный покров полярных регионов – это гигантский «химический реактор» [16], определяющий состав полярной атмосферы и тем самым влияющий на климат планеты в целом.

Роль льда, как среды, в химических технологических процессах кажется нам очень перспективной. Вода, так или иначе – как растворитель, среда, экстрагент или примесь участвует во всех процессах химической технологии. В то же время ее вторая фазовая модификация лед – практически не применяется. Его применение ограничено физическими процессами вымораживания в целях концентрирования и лиофильной сушки.

Можно предполагать, что будущее «зеленой химии» будет связано с использованием льда и газогидрата в химической технологии в качестве среды, носителя, экстрагента, катализатора в химических и технологических процессах. Возможность проведе-

ния экологически безопасных процессов холодной деградации («холодного сжигания») опасных субстанций (токсичных промышленных отходов, пестицидов, CO₂, военных ОВ, взрывчатых веществ, гептила и т. д.) по энергосберегающим технологиям в псевдооживленной фазе снега, т. е. в снежновихревом генераторе, кажется нам очень перспективной.

6. Выводы

Идея предлагаемой установки стала результатом исследований авторами химических процессов, которые протекают на поверхности снега/льда в условиях полярных регионов, и роли трибоэлектрического фактора (усиливающегося в полярных условиях под действием ветра) в инициировании этих процессов, в том числе реакций разложения CO₂, присутствующих в снежном покрове. Предложена схема установки для деструкции токсических промышленных отходов, просроченных пестицидов, военных отравляющих и взрывчатых веществ. Предлагаемый метод «холодного сжигания» опасных субстанций является экологически безопасным, используя лёд в качестве рабочего тела снежновихревого генератора и различные физические методы воздействия.

На данный момент наиболее распространенными методами уничтожения токсических отходов различной природы являются методы высокотемпературного сжигания, которые требуют высокотехнологического оборудования и развитой производственной инфраструктуры. Предлагаемый нами метод может быть использован при создании передвижных модульных устройств, что позволит производить деструкцию «на местах», подвергать очистке почвы и воды, содержащие невысокие концентрации загрязнителя, решить вопрос утилизации ВВ, уничтожение которых часто сопровождается неконтролируемой детонацией.

Предлагаемый метод соответствует требованиям «зеленой химии» – в процессе переработки не используются растворители и другие токсичные химические вещества, вредные побочные продукты не образуются, количество стадий в процессе минимально, реакционная масса взрыво- и пожаробезопасна.

Литература

1. Официальная страница Глобального экологического фонда [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://www.thegef.org/gef/Chemicals>
2. McDowall, R. Review of emerging, innovative technologies for destruction and decontamination of POPs and identification of promising technologies for use in developing countries [Text] / R. McDowall, C. Boyle, B. Graham // United Nations: GF/8000-02-02-2205, 2004. – 138 p. – Available at: <http://www.unep.org/stapgel>
3. Колмаков, К. М. Химическая утилизация гексоген содержащих ВВ [Текст] / К. М. Колмаков, В. К. Колмаков, Г. В. Козлов // Труды международного симпозиума «Надежность и качество». – 2010. – Т. 2.
4. Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі [Текст] / Київ: Спд “Вальд”, 2004. – 48 с. – Режим доступа: http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf

5. Официальная страница компании ELI Ecologic International [Электронный ресурс] / Канада. – Режим доступа: <http://www.eco-logic-intl.com>

6. Официальная страница компании BCD Group Inc. [Электронный ресурс] / США. – Режим доступа: <http://www.bcdinternational.com>

7. Официальная страница компании General Atomics and Foster Wheeler [Электронный ресурс] / США. – Режим доступа: <http://www.ga.com/atg/aps/scwo.html>

8. Официальная страница компании Tribochem [Электронный ресурс] / Германия. – Режим доступа: <http://tribochem.com/>

9. Tkachenko, E. Y. Possible contribution of triboelectricity to snow-air interactions [Text] / E. Y. Tkachenko, S. G. Kozachkov // Environmental Chemistry. – 2012. – Vol. 9, Issue 2. – P. 109. doi: 10.1071/en10074

10. Schmidt, D. S. Electrostatic force in blowing snow [Text] / D. S. Schmidt, R. A. Schmidt, and J. D. Dent // Boundary-Layer Meteorology. – 1999. – Vol. 93. – P. 29–45.

11. Schmidt, D. S. A Theoretical Prediction of the Effects of Electrostatic Forces on Saltating Snow Particles [Text] / D. S. Schmidt, J. D. Dent // Ann. Glaciol. – 1993. – Vol. 18. – P. 234–238.

12. Maeno, N. Measurements of surface and volume conductivities of single ice crystals [Text] / N. Maeno; E. Whalley, S. J. Jones, L. W. Gold (Eds.). – In Physics and Chemistry of Ice. – Ottawa: Roy. Soc. Canada, 1973. – P. 140–145.

13. Petrenko, V. F. Physics of Ice [Text] / V. F. Petrenko, R. W. Whitworth, // Oxford: University Press, 1999. – 390 p.

14. Herbert, B. M. J. Rapid changes in PCB and OC pesticide concentrations in Arctic snow [Text] / B. M. J. Herbert, C. J. Halsall, S. Villa, K. C. Jones, R. Kallenborn // Environmental Science & Technology. – 2005. – Vol. 39, Issue 9. – P. 2998–3005. doi: 10.1021/es040076l

15. Finnegan, W. Preliminary study of coupled oxidation-reduction reactions of included ions in growing ice crystals [Text] / W. Finnegan, R. Pitter, L. Young // Atmospheric Environment. Part A. General Topics. – 1991. – Vol. 25, Issue 11. – P. 2531–2534. doi: 10.1016/0960-1686(91)90169-8

16. Mauldin III, R. L. Measurements of OH, H₂SO₄, MSA at the South Pole during ISCAT [Text] / R. L. Mauldin III, F. L. Eisele, D. J. Tanner, E. Kosciuch, R. Shetter, B. Lefer, S. R. Hall, J. B. Nowak, M. Buhr, G. Chen, P. Wang, D. Davis // Geophysical Research Letters. – 2001. – Vol. 28, Issue 19. – P.3629–3632. doi: 10.1029/2000gl012711

References

1. Official'naja stranica Global'nogo jekologicheskogo fonda. Available at: <http://www.thegef.org/gef/Chemicals>
2. McDowall, R., Boyle, C., and Graham, B. (2004). Review of emerging, innovative technologies for destruction and decontamination of POPs and identification of promising technologies for use in developing countries, United Nations: GF/8000-02-02-2205, 138. Available at: <http://www.unep.org/stapgel>
3. Kolmakov, K. M., Kolmakov, V. K., Kozlov, G. V. (2010). Himicheskaja utilizacija geksozen sodержashhiih VV. Trudy mezhdunarodnogo simpoziuma «Nadezhnost' i kachestvo», 2.
4. Stokgol'ms'ka konvencija pro stijki organichni zabrudnyuvachi (2004). Kiiv: Spd “Val'd”, 48. Available at: http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf
5. Official'naja stranica kompanii ELI Ecologic International. Kanada. Available at: <http://www.eco-logic-intl.com>
6. Official'naja stranica kompanii BCD Group Inc. SShA. Available at: <http://www.bcdinternational.com>
7. Official'naja stranica kompanii General Atomics and Foster Wheeler. SShA. Available at: <http://www.ga.com/atg/aps/scwo.html>

8. Official'naja stranica kompanii Tribochem. Germanija. Available at: <http://tribochem.com/>
9. Tkachenko, E. Y., Kozachkov, S. G. (2012). Possible contribution of triboelectricity to snow – air interactions. *Environmental Chemistry*, 9 (2), 109. doi: 10.1071/en10074
10. Schmidt, D. S., Schmidt, R. A., Dent, J. D. (1999). Electrostatic force in blowing snow. *Boundary-Layer Meteorology*, 93, 29–45.
11. Schmidt, D. S., Dent, J. D. (1993). A Theoretical Prediction of the Effects of Electrostatic Forces on Saltating Snow Particles. *Ann. Glaciol*, 18, 234–238.
12. Maeno, N.; Whalley, E., Jones, S. J., Gold, L. W. (Eds.) (1973). Measurements of surface and volume conductivities of single ice crystals. In *Physics and Chemistry of Ice*. Ottawa: Roy. Soc. Canada, 140–145.
13. Petrenko, V. F., Whitworth R. W. (1999). *Physics of Ice*, Oxford: University Press, 390.
14. Herbert, B. M. J., Halsall, C. J., Villa, S., Jones, K. C., Kallenborn, R. (2005). Rapid changes in PCB and OC pesticide concentrations in Arctic snow. *Environmental Science & Technology*, 39 (9), 2998–3005. doi: 10.1021/es040076l
15. Finnegan, W., Pitter, R., Young, L. (1991). Preliminary study of coupled oxidation-reduction reactions of included ions in growing ice crystals. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25 (11), 2531–2534. doi: 10.1016/0960-1686(91)90169-8
16. Mauldin, R. L., Eisele, F. L., Tanner, D. J., Kosciuch, E., Shetter, R., Lefer, B., Davis, D. (2001). Measurements of OH, H₂SO₄, and MSA at the South Pole during ISCAT. *Geophysical Research Letters*, 28 (19), 3629–3632. doi: 10.1029/2000gl012711

Дата надходження рукопису 21.04.2015

Ткаченко Екатерина Юрьевна, кандидат химических наук, Отдел геологии и геоэкологии Антарктики, Институт геологических наук НАН Украины, ул. Гончара 55-Б, г. Киев, Украина, 01054
E-mail: tkachenko.katya@gmail.com

Варзацкий Олег Анатольевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Лаборатория макроциклических соединений, Институт неорганической химии НАН Украины, пр. Палладина, 32/34, г. Киев, Украина, 03142

Лозовой Максим Алексеевич, кафедра атомных электрических станций и инженерной теплофизики, Национальный Технический Университет Украины «Киевский политехнический институт», пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056