

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

**ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТЕРМІЧНОГО
ЗНЕШКОДЖЕННЯ НЕПРИДАТНИХ
ОТРУТОХІМІКАТІВ**

Монографія

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 /Під ред. д.т.н., проф. Петрука В.Г.– Вінниця: «УНІВЕРСУМ – Вінниця», 2006. – 254 с.

ISBN

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

ISBN

© В. Петрук, 2006

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 зрост 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 підвищилася 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 – хімічний мутант з невідомими фізико-хімічними та токсикологічними характеристиками.

У світовій практиці не існує спеціально розроблених прийнятних методів утилізації заборонених пестицидних препаратів, відсутня та-

кож наукова методологія та розробка базових технологій для проведення таких робіт. Як правило, переробка зводиться до їх спалювання, контейнеризації або захороненням на спеціально відведеніх 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. Сєвєродонецьк), яким запропоновано та реалізовано нову методику проведення гетерогенно-каталітичних реакцій, що здійснюються аерозольним нанокatalізом у безградієнтному віброреакторі. При цьому автор стверджує, що на установці ACVB проведена значна частина робіт, пов'язаних із розв'язком складних екологічних проблем знешкодження промислових та побутових відходів. Але установка ACVB має ряд суттєвих недоліків:

- громіздкість нестандартизованого обладнання, трудоємність 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 сьогодення.

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: екологічно - 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: "структуря – 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, приведений 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 ротаційну трубчату 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 ротаційної 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, передбачається 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 °C, екструзія) та холодна іммобілізація (-20 °C, 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 ПЕСТИЦІДІВ

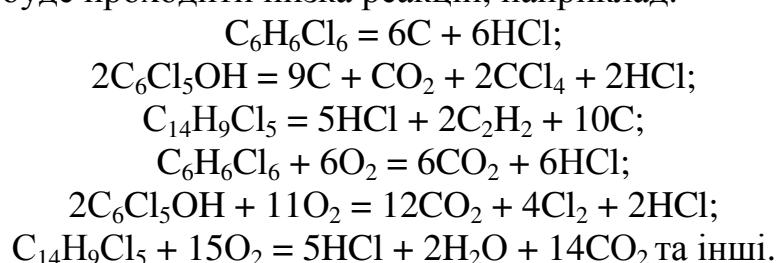
1.1 Наукове обґрунтування переваг сучасних термічних методів знезараження пестицидів

Результати проведеного аналізу фізико-хімічних характеристик термічного розкладання та знезараження пестицидів свідчать, що практично всі непридатні відходи отрутохімікатів в умовах високих температур (1100-1600 °C) 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 некондіційних 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 (CCl_4 , HCl , Cl_2 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 технологічних 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).

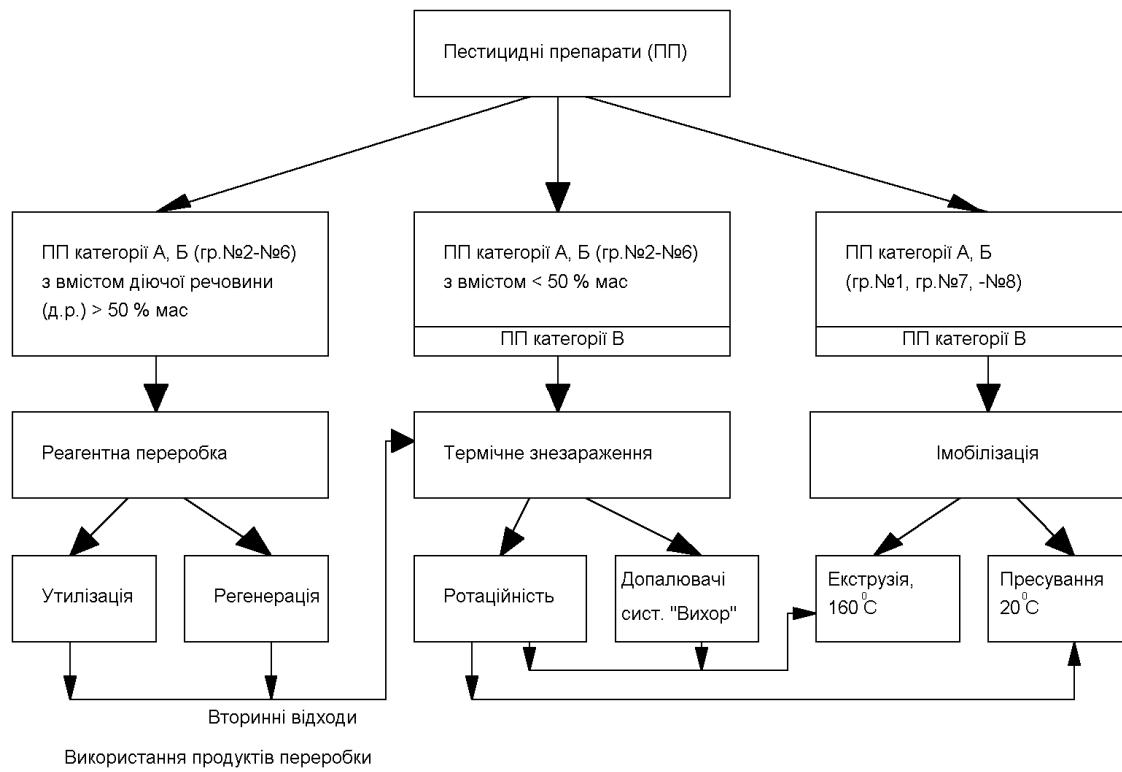


Рисунок 1.1 – Класифікація ПП за категоріями А, Б, В



Рисунок 1.2 – Схема імобілізації ПП

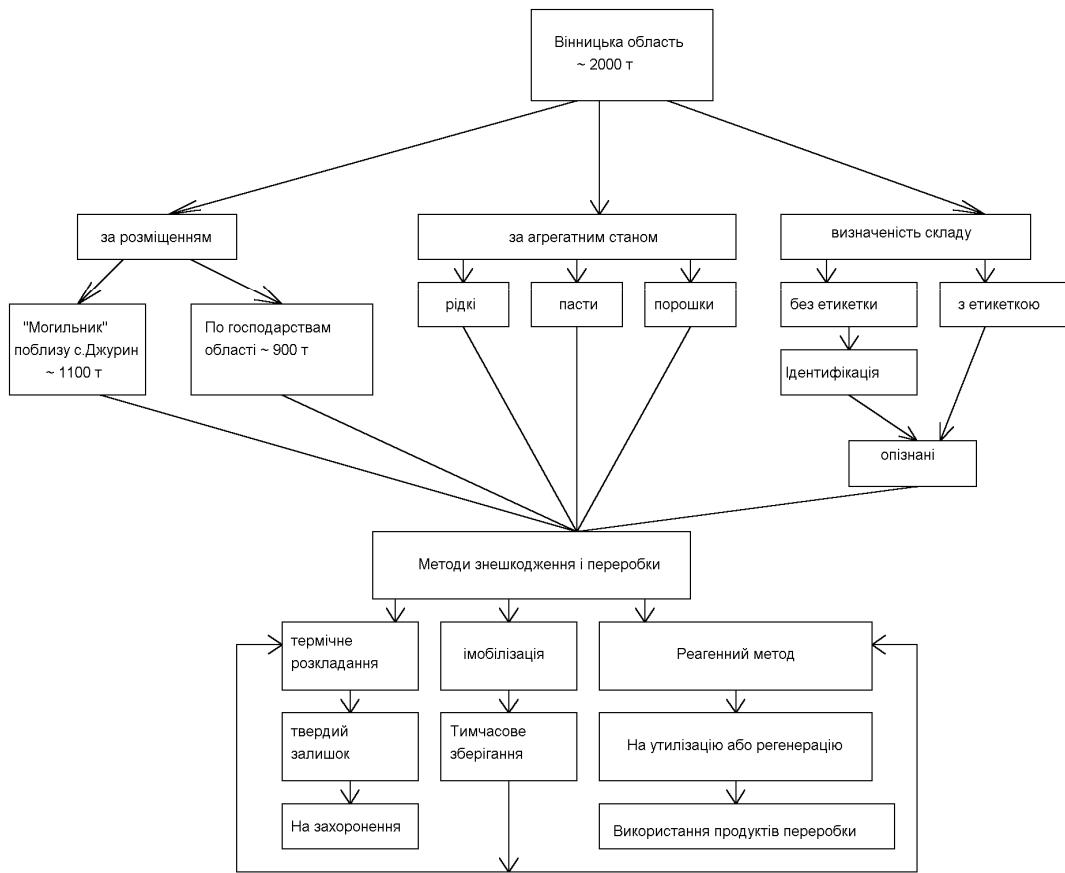


Рисунок 1.3 – Структурна схема застосування методів знешкодження непридатних ХЗЗР

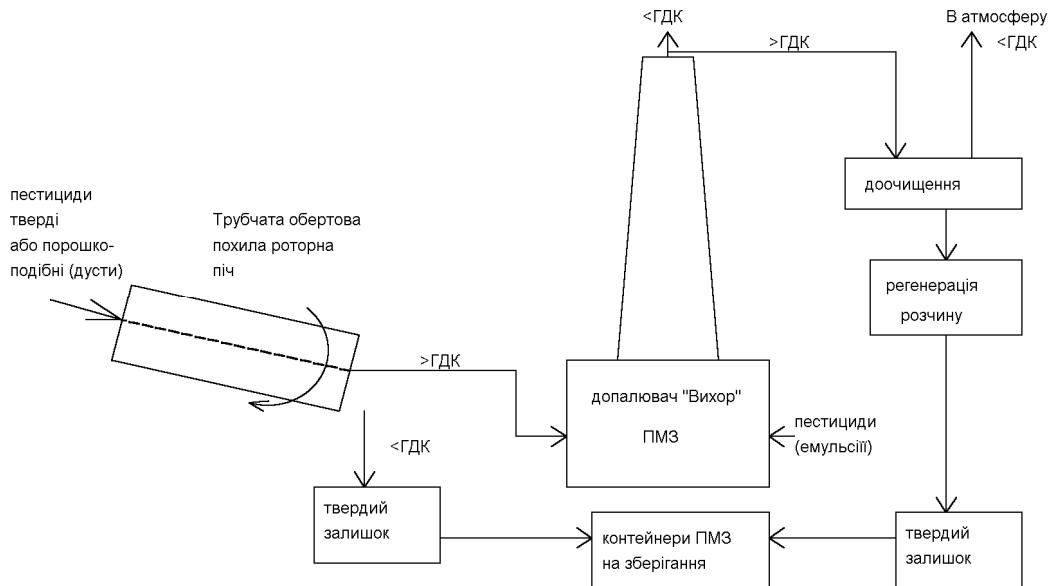


Рисунок 1.4 – Схема знешкодження ПП за допомогою трубчатої обертової похилої печі та допалювача типу "Вихор"

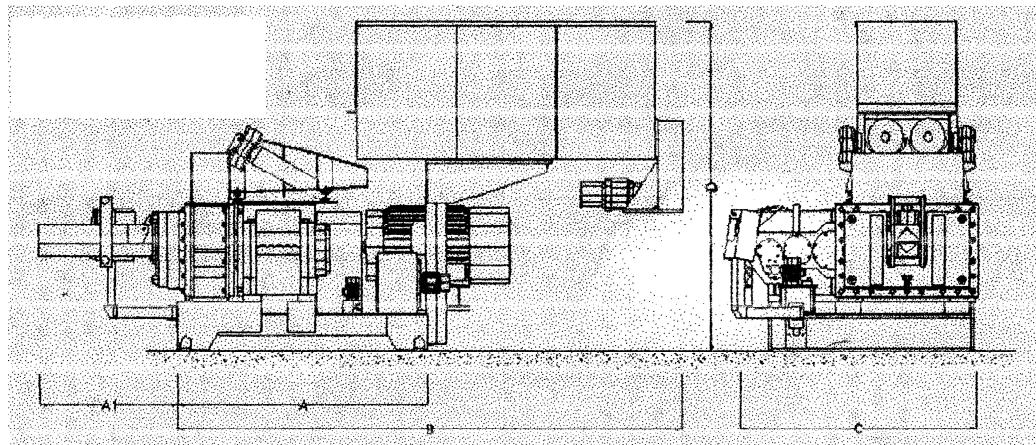


Рисунок 1.5 – Принципова схема установки для іммобілізації пестицидів у полімерній масі методом холодного пресування

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		
A	2,40	1,50
A1	1,00	1,20
B	3,60	4,60
C	1,80	2,40
D	2,40	3,30

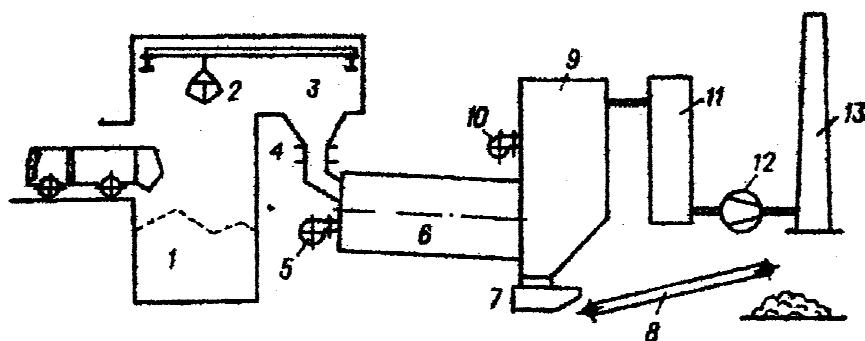


Рисунок 1.6 – Принципова технологічна схема термічного зневадження ПП в роторній печі:

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

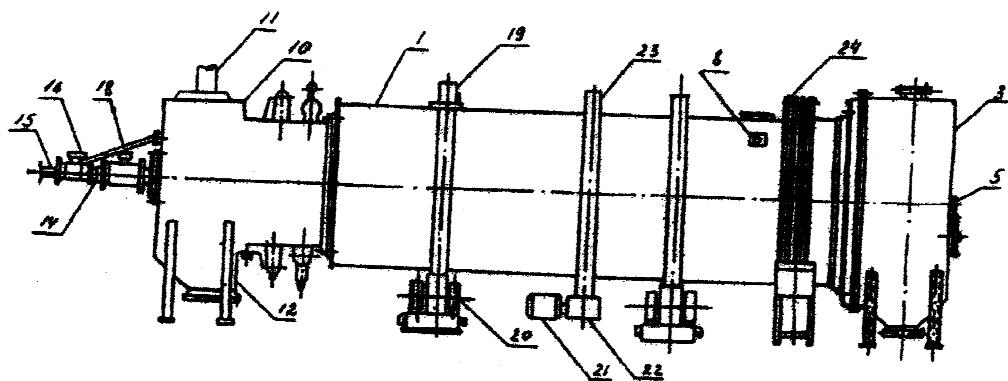


Рисунок 1.7 – Загальний вигляд циліндричної роторної печі (пристрою) для термічного знешкодження ПП:

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

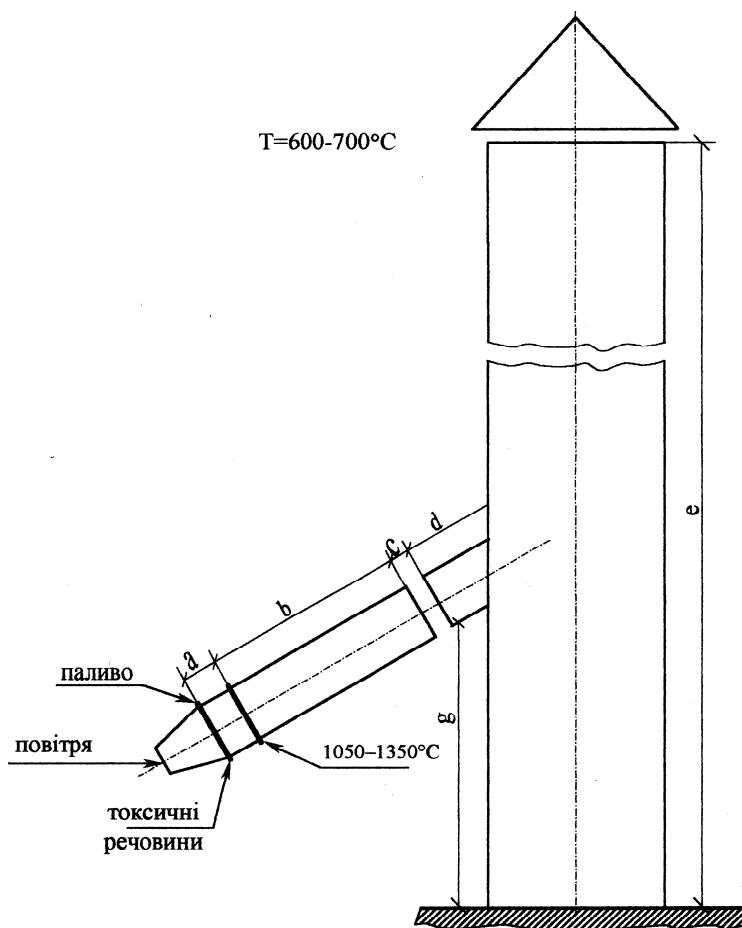


Рисунок 1.8 – Допалювач газів після ротаційної печі

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.

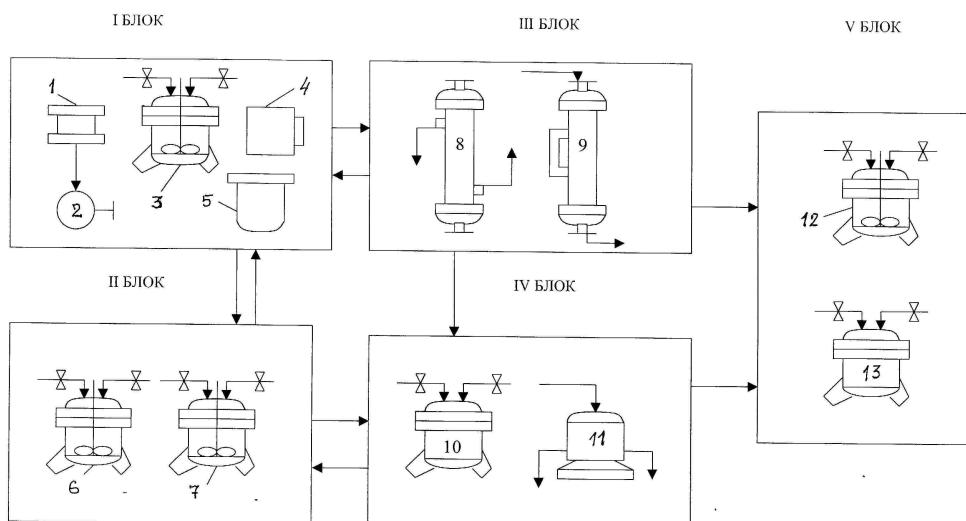


Рисунок 1.9 – Блочно-модульна технологічна схема реагентної переробки хлорвмісних пестицидних препаратів:

1 – ємність для пестициду; 2 – відцентровий насос; 3 – апарат для розчинення лугу; 4, 5 – лічильники води і лугу; 6 – реактор декарбоксилювання; 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. Кін-

цевий 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 санітарногігієнічними 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 °C, а для твердих хімічних відходів, в тому числі пестицидів, крім інтенсивного перемішування, температуру процесу необхідно підтримувати від 1000 до 1500 °C (в середньому 1200 ~ 1300 °C).

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 окислюально-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 розпилювальних 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 корпуса, 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 лопатки охолоджуються повітрям, яке подається знизу печі. Відходи по даються у верхню частину камери, переміщаються 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 скрубер, 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 багатополічкових 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 багатополічкових 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 пристройів, 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.

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

Для установок з обертовими 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, барботажний спосіб, турбобарботажний 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, після попередньо нагрівання до температури розкладу (блізько 900 °C), а потім в піч турбулізованим потоком подають відходи і температура підвищуються до 900–1700 °C. 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 розпиловальних печах

Останнім часом, особливо у США, Канаді та інших країнах набуло використання знезараження відходів осадів стічних вод промисловості методом атомарного сусpenзування або спалювання в печах з розпилованням 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 розпиловоальною форсункою. Продуктивність печі близько 150 кг осаду на годину. За рахунок високої температури у верхній частині печі (близько 800°C) 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 скрубер, 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 розпиловання 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 знаходитьться газорозподілючий пристрій, виконаний у формі футерованої плити з трубками, через які проходить повітря, псевдозріджений матеріал, який знаходитьться на плиті. Об'єм, де знаходитьться псевдозріджений матеріал є камерою згорання відходів. Над камерою згорання розташовано сепараційну камеру. Для розігрівання реактора застосовують пальник. 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 розпиловальних частинок, що дозволяє у 4 рази збільшити коефіцієнт теплопередачі порівняно із термічним знезараженням в нерухому 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 киплячо-

го 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 призначенні 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 пристрій розпилює відходи перед спалюванням, то ефективне 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 скруберів 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 хромвміс-

ного покриття, барвники, розчинники, сполуки додецилмеркаптана, гексахлорциклопентадієн, фторвмісні гербіциди та інші.

Багатополічкові 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 переміщування 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 переміщаються і розрихлюються, при цьому гарячі гази контактиують із свіжими частинками відходів.

Однак технологія з використанням багатополічкових 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 багатополічкових 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 багатополічковій 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 переміщування з тягою і вторинну камеру горіння. Тверді відходи подають в піч ручним або автоматичним способом через входний 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 аерозолю і кількість шлаку, що поступає в бункер залежить від співвідношення між потоками повітря (надполнум'яного і підполнум'яного).

Багатокамерні печі переважно застосовують для спалювання твердих відходів. Однак вони можуть виявитись практично непридатними для знезараження твердих хімічних відходів через недостатнє переміщування і недостатній температурний контроль. Цим способом

сьогодні переробляють лише непридатні фенольні смоли, полівініл-хлорид, 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, розплаву 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 обертових печей.

1.11 Схеми печей для знезараження непридатних пестицидів

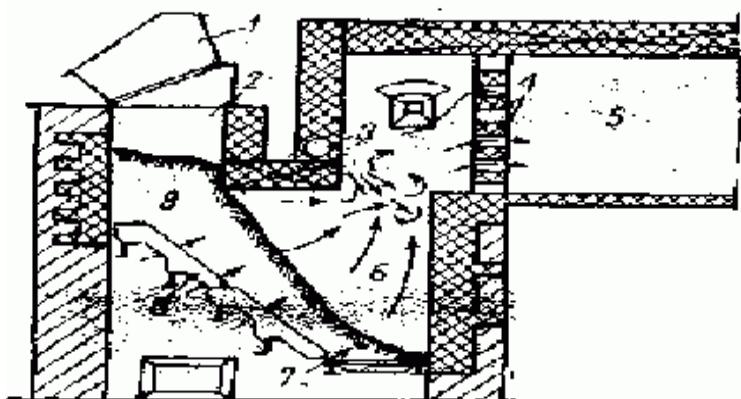


Рисунок 1.10 – Схема камерної печі з нерухомими колосниковими гратами:

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 гратеги; 9 – шар відходів

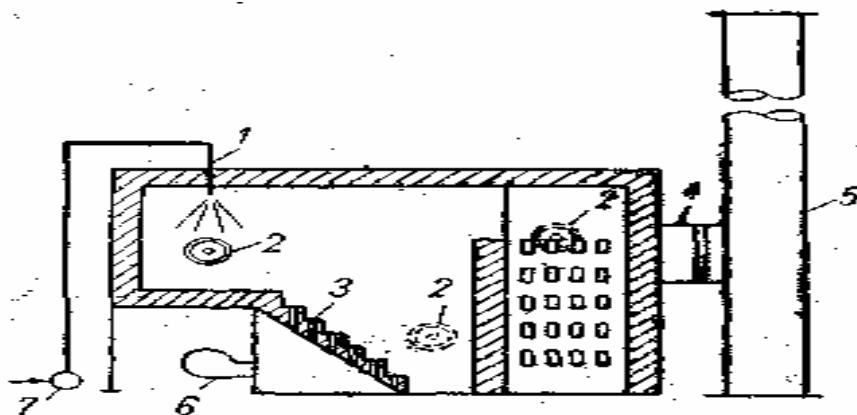


Рисунок 1.11 – Камерна піч для спалювання кірки, що утворюється на поверхні метантенків:

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

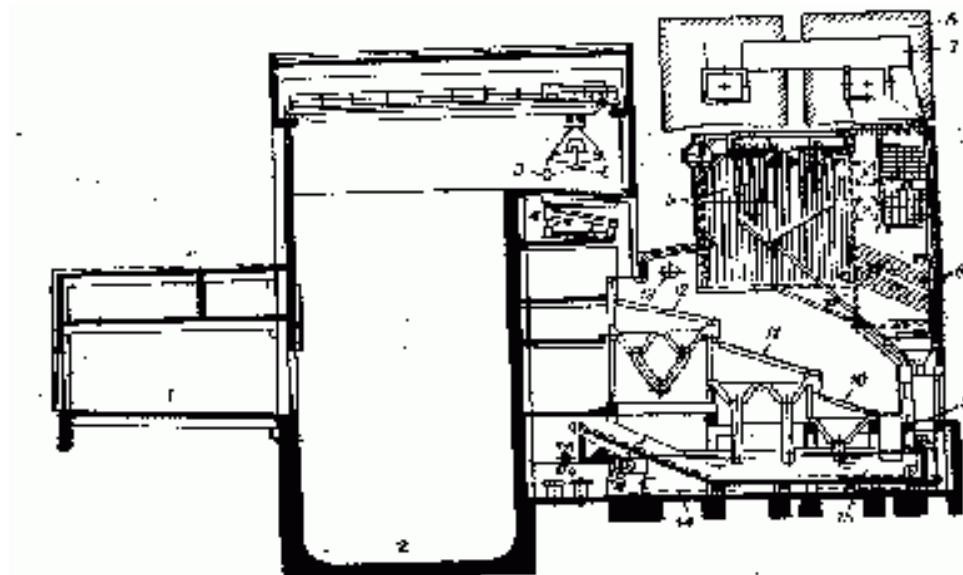


Рисунок 1.12 – Модифікація печі фірми "Фенролл":

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 гратеги; 11 – головні гратеги; 12 – гратеги для попереднього підсушування; 13 – нафтовий пальник; 14 – ланцюговий транспортер; 15 – канал для шлаку

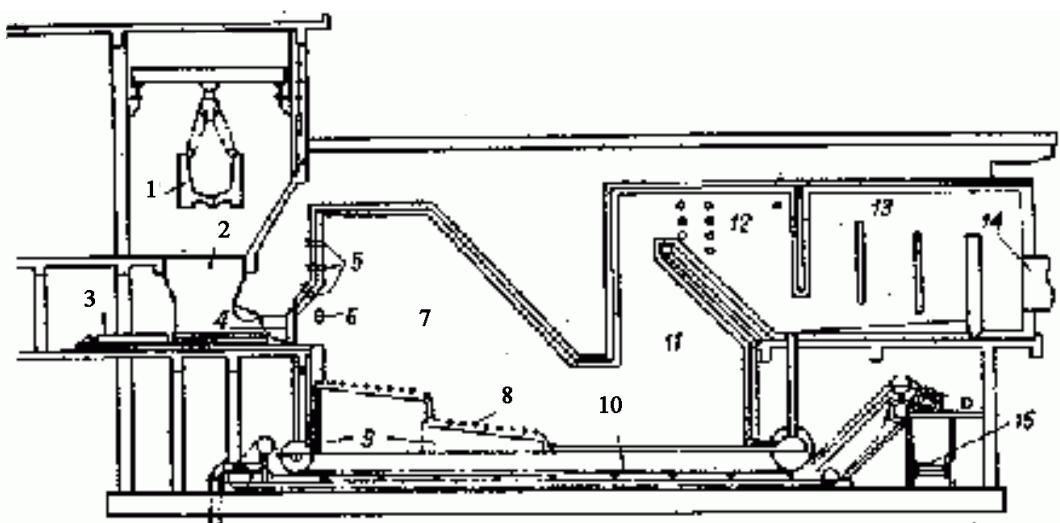


Рисунок 1.13 – Схема печі для спалювання твердих пестицидів:
 1 – піднімальний кран і абордажний гак; 2 – завантажувальний бункер;
 3 – плунжерний підживлювач; 4 – завантажувальний люк; 5 – лотки
 перегрітого повітря; 6 – пальник; 7 – камера згорання; 8 – стокер (ме-
 ханічна топка); 9 – форсунка для 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

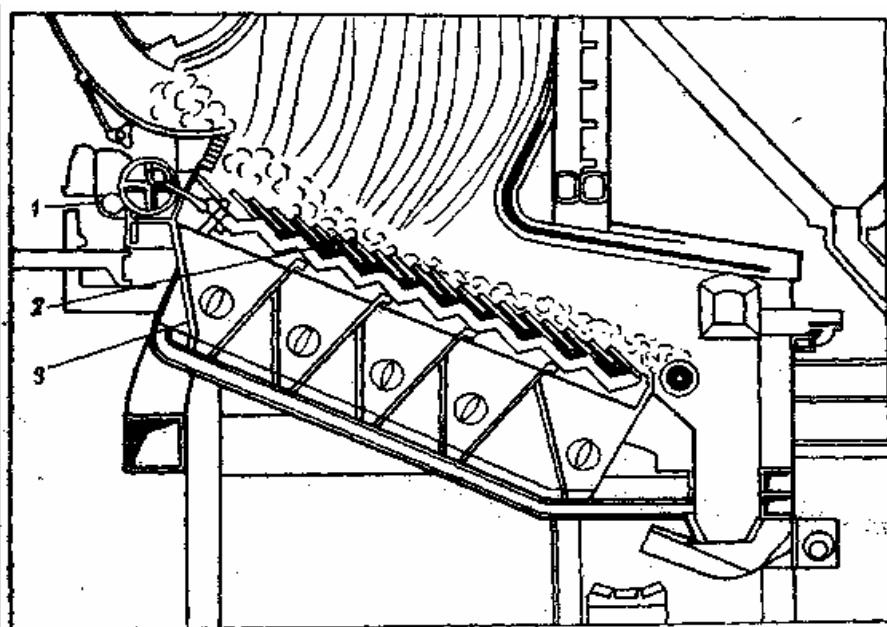


Рисунок 1.14 – Установка для спалювання твердих відходів фірми
 "Мартін":
 1 – привід гратки; 2 – колосники; 3 – зонне дуття

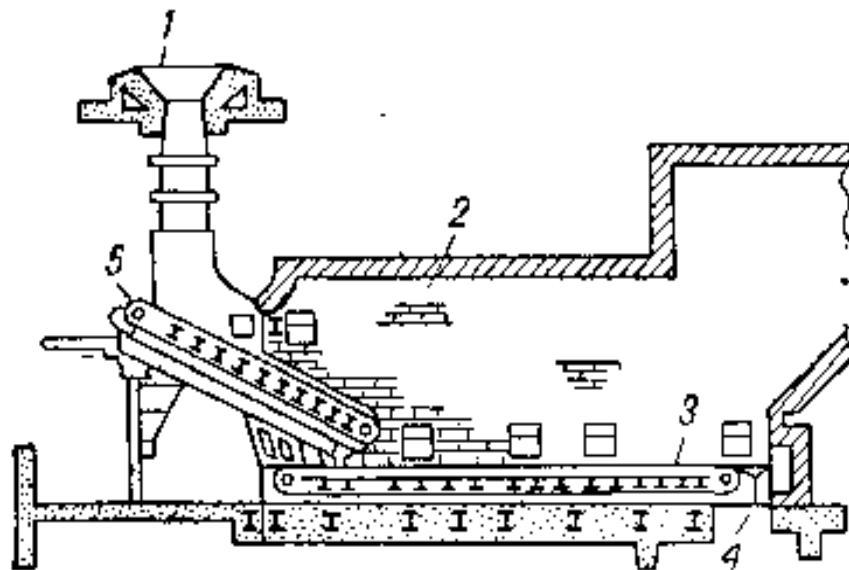
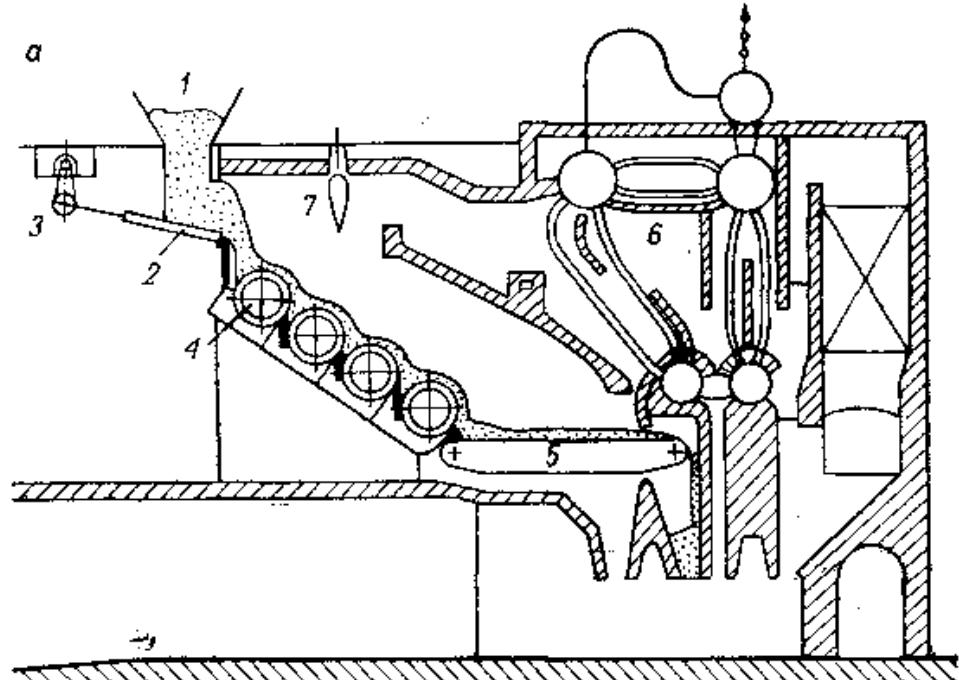


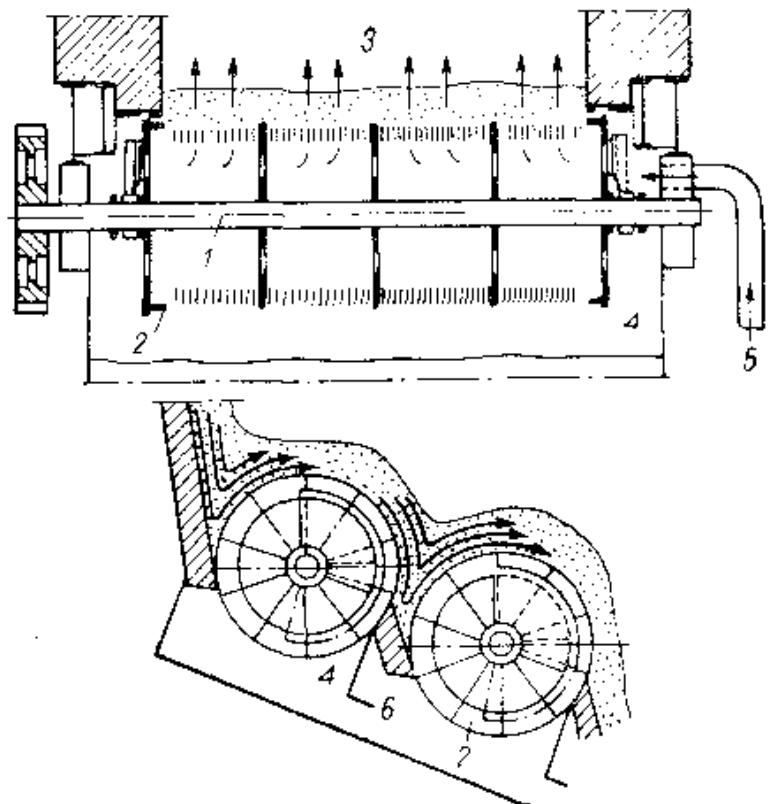
Рисунок 1.15 – Загальний вигляд установки з двома механічними топками (установка рекомендується для великих міст і великих підприємств):

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 гратах попередньо підсушуються на похилих гратах.



a)



б)

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 – казантилізатор; 7 – мазутний пальник; б) схема валця: 1 – вал; 2 – валець; 3 – топковий простір; 4 – кожух; 5 – труба для подачі повітря

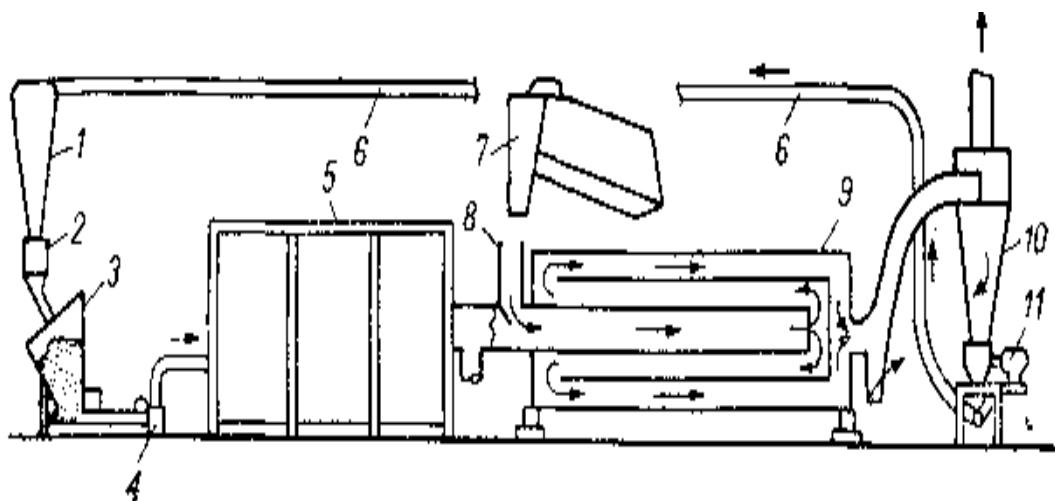


Рисунок 1.17 – Схема установки знешкодження твердих пестицидів з використанням тепла газів, що відходять:

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

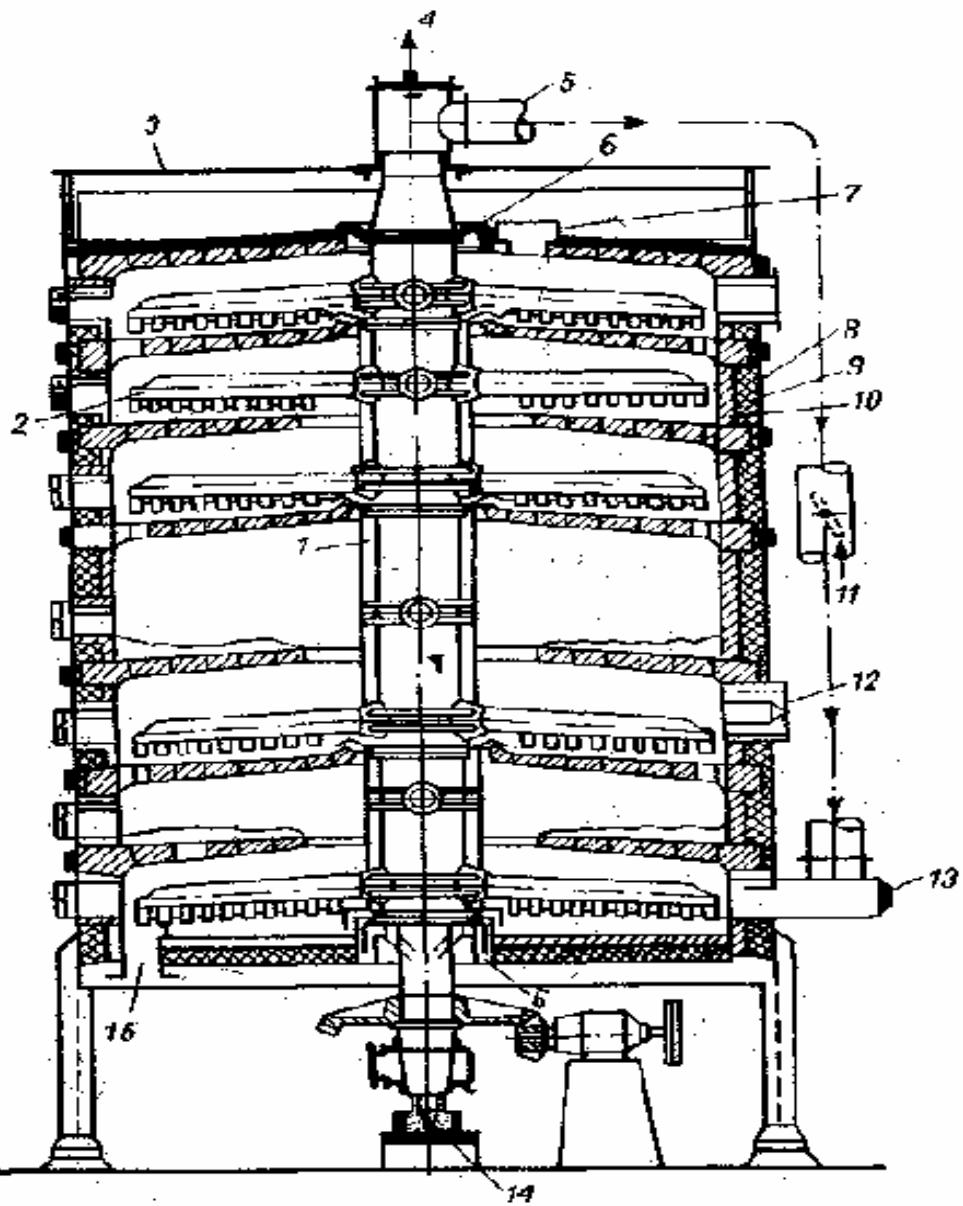


Рисунок 1.18 – Поперечний переріз багатоподової печі "Херешоф": 1 – ізоляція; 2 – лопасть; 3 – верхня рама; 4 – труба для виведення надлишку холодного повітря в атмосферу; 5 – патрубок для повернення в топку гарячого повітря; 6 – піщаний затвор; 7 – завантажувальний люк; 8 – сталева оболонка; 9 – ізоляційна 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

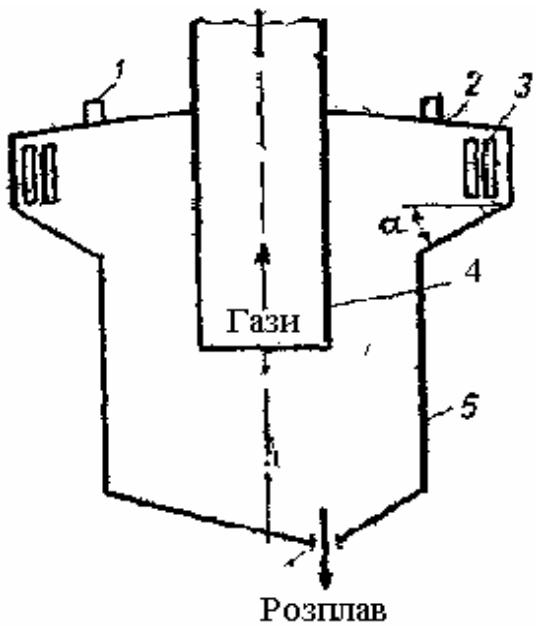


Рисунок 1.19 – Принципова конструкція циклонної печі з прямою подачею повітря і твердого пестициду:

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

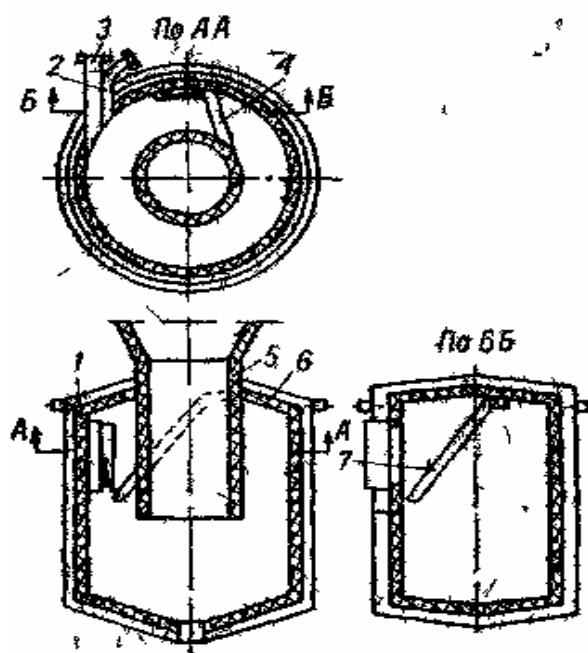


Рисунок 1.20 – Принципова конструкція циклонної печі з тангенціальним введенням повітря і твердого пестициду:

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

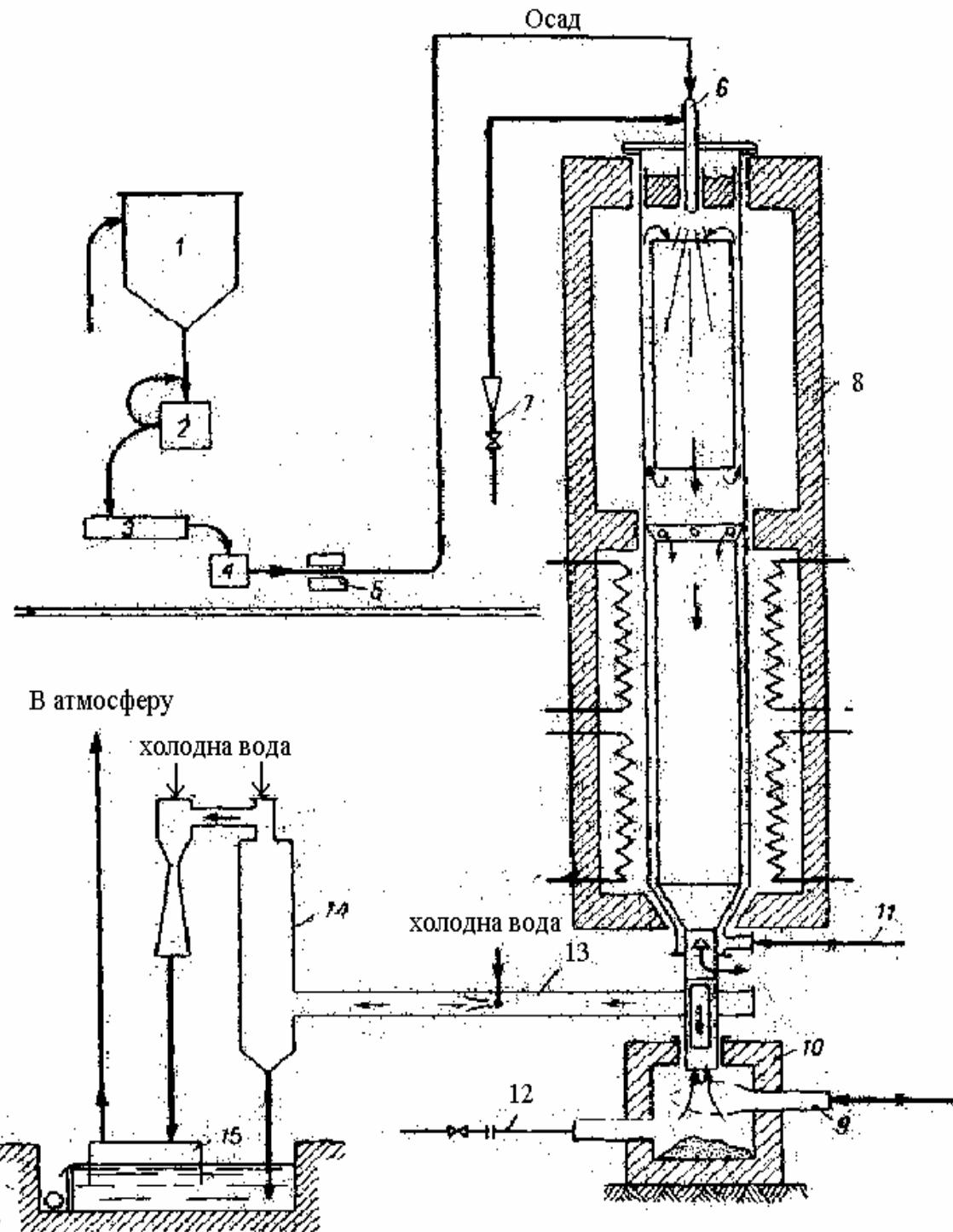


Рисунок 1.21 – Схема напівпілотної установки, що працює за методом атомарного сусpenдування (АТ) і спалювання пестицидів в печах:
 1 – бункер; 2, 4 – дезінтегратори; 3 – насос; 5 – магнітний витратомір;
 6 – форсунка; 7 – лінії стиснутого повітря; 8 – піч АТ;
 9 – відвідний трубопровід; 10 – вторинна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

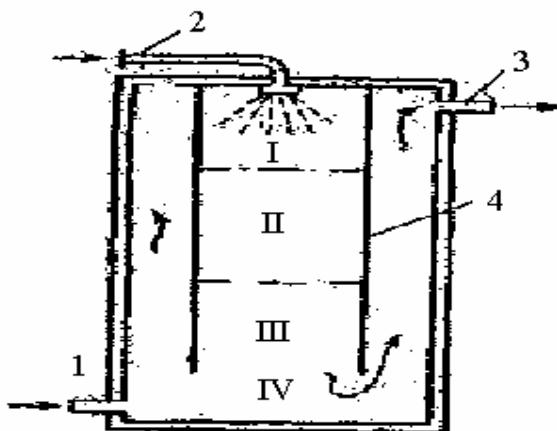
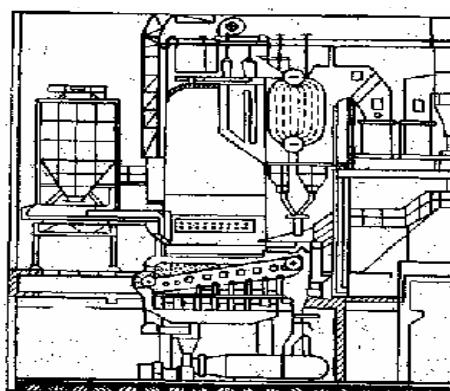
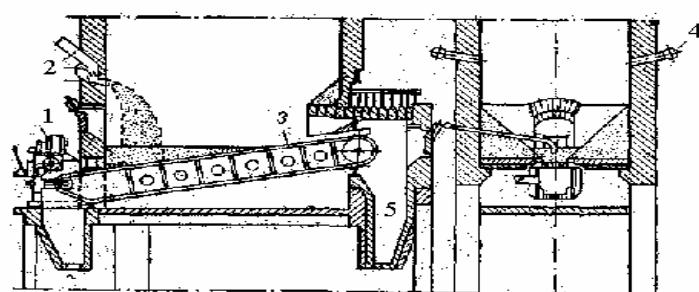


Рисунок 1.22 – Принципова конструктивна схема розпилювальної печі:

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 – грати; 4 – форсунки для введення вторинного повітря; 5 – бункер для золи

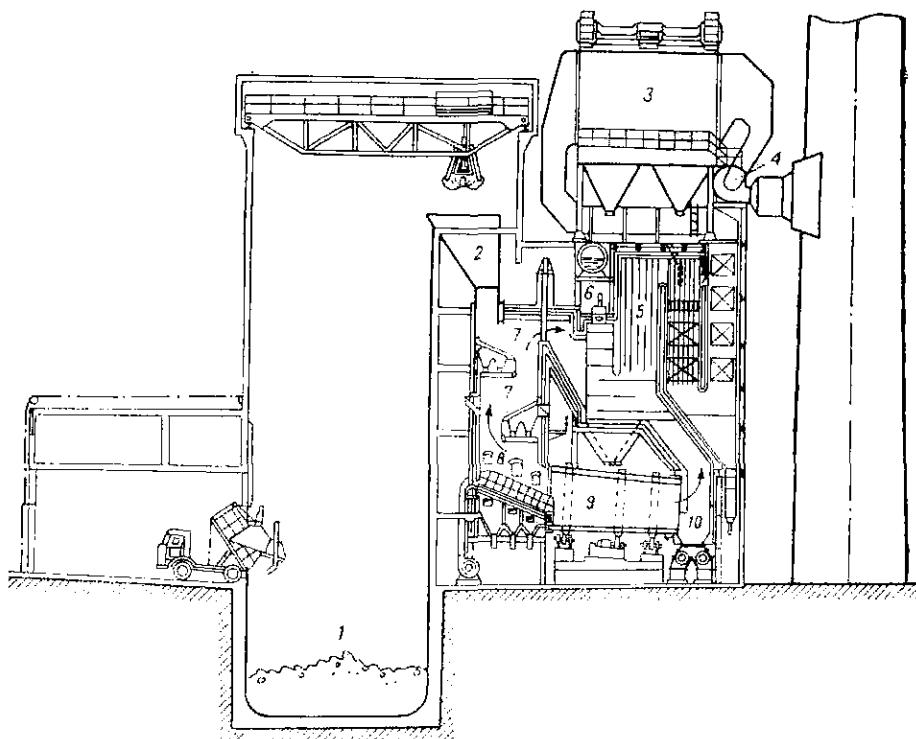


Рисунок 1.24 – Барабанна піч датської фірми “Волунд”:

1 – бункер; 2 – підживлювач; 3 – електрофільтр; 4 – димосос; 5 – казан; 6 – горілка; 7 – грати для підсушування; 8 – решітка для запалювання; 9 – обертовий барабан; 10 – люк для шламу

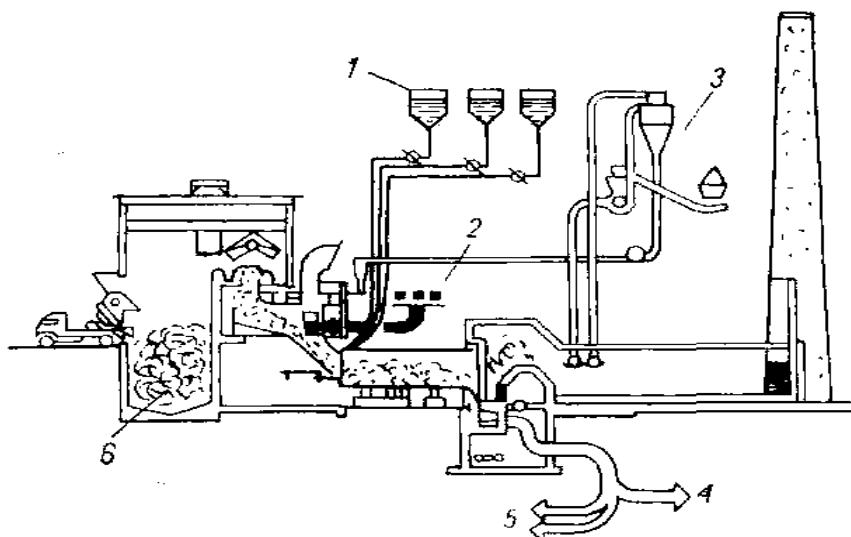


Рисунок 1.25 – Схема установки для спалювання пестицидів у барабанній печі:

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

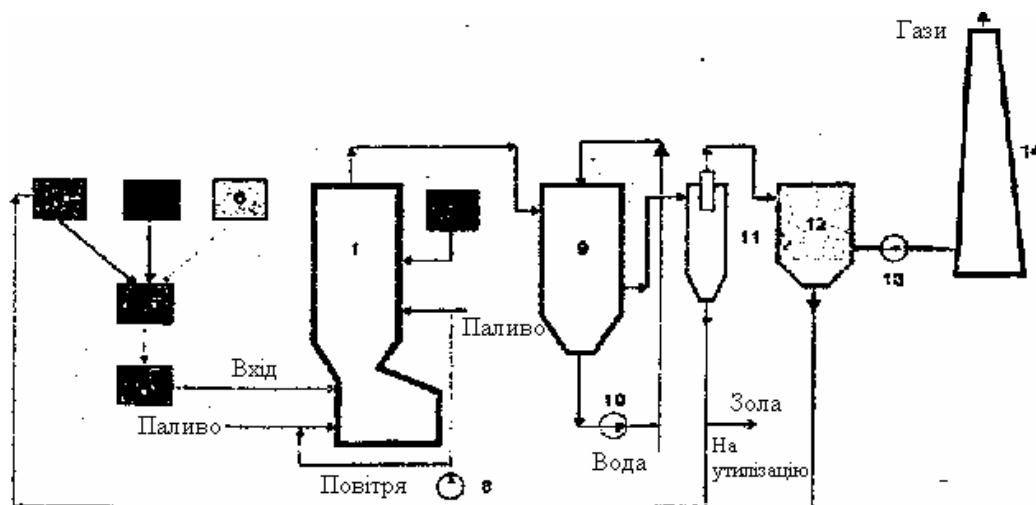


Рисунок 1.26 – Принципова схема установки термічного знешкодження сіркофосформістких пестицидів ОАО Плитспичпром (м.Балабаново, Росія):

1 – реактор обертового киплячого шару; 2 – підживлювач; 3 – змішувач; 4 – бункер відходів; 5 – бункер піску для підживлення; 6 – бункер; 7 – ємність для розчину соди; 8 – вентилятор; 9 – випарний скрубер; 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 найдоступнішим. При цьому, вибір засобів термічного знешкодження варіюється від спалювання при високих температурах в спеціальних печах для знешкодження токсичних відходів до спалювання в печах цементного виробництва. Вартість такої ліквідації становить приблизно 8000 \$US за тонну.

Одним з головних питань використання методу термічного знешкодження непридатних пестицидів є визначення його екотоксикологічної 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 °C) 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 зневаження 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, трепет, 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
Піridин	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 використанням термічного методу, входять частки розміром від 0,3 до 3 мкм, при чому на долю часток 0,5-2 мкм приходиться 60 відсотків концентрації.

Однією з головних проблем екологічної токсикології є достеменно складання прогнозу можливих наслідків надзвичайних подій, аварій, катастроф чи військових дій. На жаль, сучасний світ несе людству не лише велику «наслоду власною працею перетворювати світ на краще», але і повний спектр наслідків таких дій. Однак, Україна, як центральна європейська держава з переходною економікою, повинна і у щоденній праці дотримуватись найбільш сприятливих умов веден-

ня господарської діяльності. Ось тут і постає питання вибору технічних рішень, технологій, які б давали не тільки сьогоднішній 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 екотоксикологічної обстановки за результатами модельного досліду. Отже, проведені екотоксикологічні 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 неприятливі умови, що можуть мати як екологічні, так і політичні наслідки.

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

	Вінілфосфат	Піридин	ДДТ	Аміак
Джерело екотоксикологічного ураження	Піроліз токсиканта відкритим способом з частковою відгонкою			Розгерметизованоємність
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%, шlamu з мінеральними домішками 10–15%. Кількість прийнятих нафтovмісних відходів 20 тис. т/рік.

Нафтovмісні відходи передбачено знешкоджувати на спеціальній ділянці в такий спосіб. З автоцистерн нафтovмісні стоки по лотку зливають у бетоновані відстійні траншеї. Легкі пальні фракції, що спливли 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 котловані. Відстояні нафтопродукти відповідно до проекту варто передавати підприємствам для використання в котельнях. Однак, як паливо в котельнях нафтovмісні 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 котловані 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 який спливаючі наверх пальні нафтопродукти вільні від механічних домішок і практично не містять води, а середній водяний шар цілком звільнений від грубих механічних домішок і шlamu. Тому токсичні відходи стали приймати в котловані, 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.

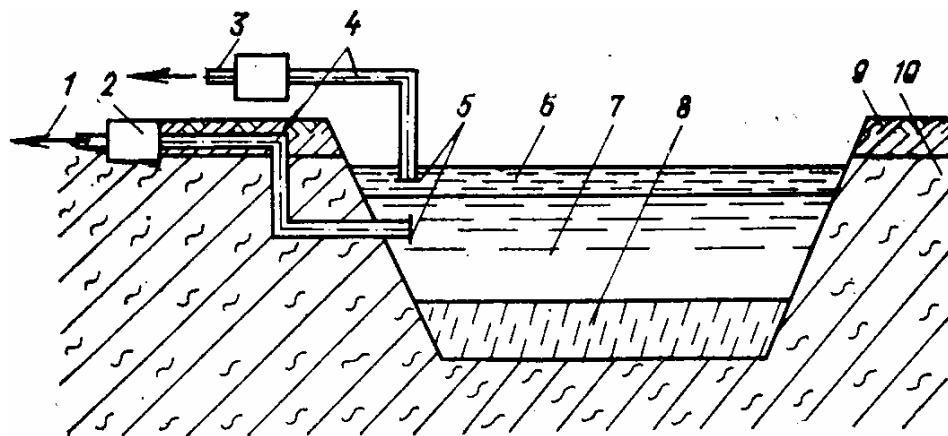


Рисунок 1.27 – Система подачі рідких промислових відходів в установки термічного знешкодження:

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 замерзання 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 більше 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 спа-лювати на спеціальній ділянці, обладнаній заглибленими відкритими резервуарами місткістю 3 м³ з дистанційним підпалом.

Відкрите спалювання виявилося 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 псевдо-зрідженим 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 золовлююча 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 псевдо-зрідженим 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 псевдо-зрідженим шаром інертного матеріалу, головним чином кварцового піску. З середини реактор футерований вогнетривким матеріалом. Нижня частина реактора є камерою, у яку подається повітря. Над повітряною

камeroю знаходиться газорозподільний пристрій, зроблений у вигляді футерованої плити з трубками, через які проходить повітря, псевдо-зріджений 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.

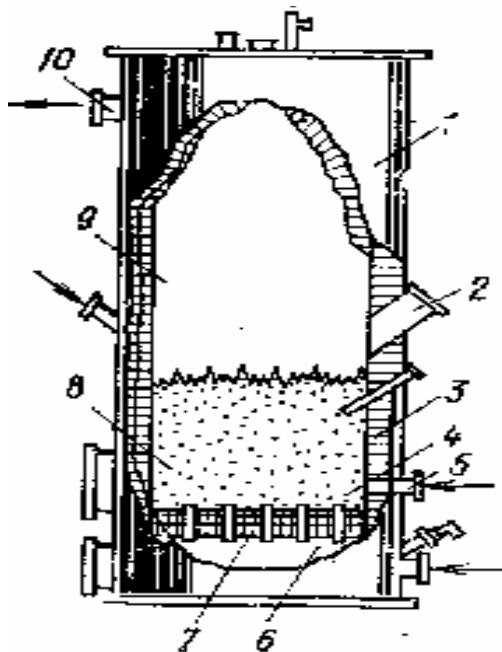


Рисунок 1.28 – Схема печі з псевдо-зрідженим шаром інертного матеріалу

Є й інші модифікації печей цього типу. Відходи, наприклад, подають зверху на псевдо-зріджений шар, повітря для зріження 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 псевдо-зрідженим шаром – велика ефективність тепlop передачі. Високорозвинена поверхня нагрівання, що являє собою сумарну поверхню розпилених піщин, дозволяє в 4 рази підвищити коефіцієнт тепlop передачі в порівнянні зі спалюванням у нерухому шарі й у 13 разів у порівнянні з коефіцієнтом тепlop передачі у вільному газовому потоці. Головний недолік печей – відносно невисока температура в топці ($700\text{--}800^{\circ}\text{C}$). З цієї причини неможливо спалювати відходи, повнота згорання яких забезпечується при температурі $800\text{--}1100^{\circ}\text{C}$.

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

До нових способів спалювання рідких пальних 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 камерию згорання, подаються роздільно через вузол пальніків з відділенням для подачі повітря відходи і додаткове паливо. Тут знаходитьсь 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 передньо нагрівають до температури розкладання ($\sim 900^{\circ}\text{C}$), потім у піч турбулентним потоком подають аеровані відходи, і температура підвищується до $900\text{--}1700^{\circ}\text{C}$. В печі відбувається термічне розкладання відходів у результаті молекулярного розпаду, окислювання й іонізації. У верхній частині печі знаходитьсь секція догорання, в яку вентилятором подається необхідна кількість повітря.

Продуктивність установок "Пренко Супер Е" $5,6 \text{ m}^3/\text{год}$, 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-проектом та Івановським енергетичним інститутом. Барботажний спосіб застосовується для спалювання обводнених і забруднених пальних 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, перетворення 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. площини 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 відповідно до 10 і 3 т/год). Продовжуються роботи з підвищення питомої продуктивності поверхні барботажу, зменшення габаритних розмірів камери згорання і забезпечення надійності й економічності роботи пальників і установок.

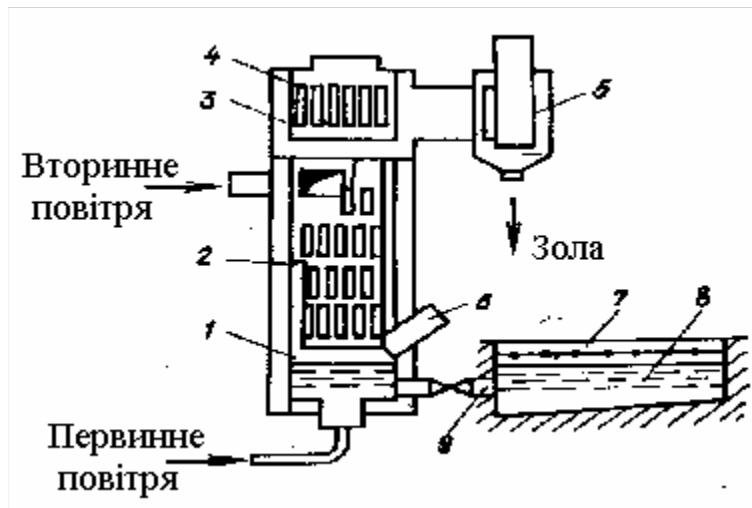


Рисунок 1.29 – Установка Інституту термофізики і електрофізики АН колишнього СРСР для знищенння рідких пестицидів:

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

В Інституті термофізики і електрофізики АН Естонії створена установка для спалювання пальних відходів, що містять велику кількість води і забруднених твердими механічними включеннями. Рідкими відходами через сітку наповнюють ємність. По трубопроводу само-пливом відходи подаються в камеру згорання. У нижню частину камери нагнітається первинне повітря, яке барботує через шар відходів. Для розпалювання є розпалювальний пальник. Горіння відбувається у всій порожнині обичайки від поверхні шару. Вторинне повітря надходить у порожнину обичайки через тангенціальне введення. Температура газів у камері досягає 1500° С. 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 складу яких входить до 75 % води і 20 % твердих відходів у вигляді скловидих.

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 переміщається 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°C , коефіцієнті надлишку повітря $a = 1,06\text{--}1,2$, об'ємний частість окису вуглецю у відходів газах менше 0,02%. Хімічне споживання кисню (ХПК) конденсату відходів газів дорівнює нулю. Продуктивність установки по пальних відходах 500 л/год . Теплова напруга камери згорання до $6 \cdot 10^6 \text{ ккал}/\text{м}^3 \cdot \text{год}$.

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 $100\text{--}500^{\circ}\text{C}$ і тиску до 360 атм чи при атмосферному тиску;
- рідкофазним окисленням;
- вогневим знешкодженням .

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

Вогнєве 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 °C 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.

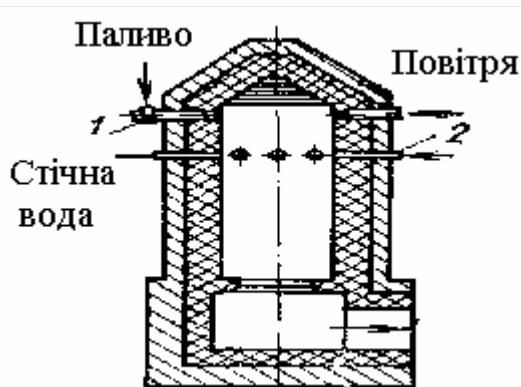


Рисунок 1.30 – Циклонний реактор з цегляним футеруванням:
1 – пальний пристрій; 2 – форсунки

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 циклонних 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) уловлю-

ються легкоплавкі мінеральні речовини, у другій, більш нагрітій, оки-
сяються органічні речовини.

Циклонний реактор, футерований вогнетривкою цеглою, вико-
ристовують 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 реакто-
ром. На виробничому об'єднанні "Хімволокно" більше 10 років пра-
цює установка вогневого знешкодження промислових стоків, що має
такі показники: продуктивність по стічних водах – $2,5 \text{ м}^3/\text{год}$, витрата
природного газу – $600 \text{ м}^3/\text{год}$, питома витрата газу – $240 \text{ м}^3/\text{м}^3$, питоме
навантаження циклона по стічних водах – $1,18 \text{ т}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$, теплова на-
пруга об'єму циклона – $2,46 \text{ МВт}/\text{м}^3$, температура продуктів згорання
на виході з циклона – $900\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Параметри вогневого знешкодження, що рекомендуються, стіч-
них вод з мінеральними домішками в циклонних реакторах.

Однак, вогневий метод знешкодження в умовах полігону здійсни-
ти важко. Основна складність полягає в очищенні рідких відходів пе-
ред розпилюванням форсунками. У результаті централізованого три-
валого прийому до котловану відходи декількох сотень підприємств
забруднюються шламом і іншими механічними домішками різного
розміру. Узимку відходи у відкритих котлованах густіють, навіть час-
тково замерзають, і їхнє ретельне очищення перед форсунками взагалі
нездійснене. Стосовно до умов полігона 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
пальних відходів, тобто використовувати його для термічного зна-
шкодження рідких негорючих відходів, що містять до 96% води. З ці-
єю метою була побудована дослідна установка, у якій поряд зі спалю-
ванням пальних відходів знешкоджувалися рідкі негорючі відходи, що
містять органічні і мінеральні домішки. Пальні відходи разом з повіт-

рям 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

	Домішки, які не утворюють розплаву			Домішки, які утворюють розплав		
Параметр	Діаметр циклонного реактора, м					
	<1	1-2	>2	<1	1-2	>2
Швидкість паливно-повітряної суміші на виході з пальників, 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, °C	850–1020			970–1050		
Коефіцієнт витрат повітря за циклоном	1,05–1,12			1,08–1,1		

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

У результаті знешкодження відходів різного складу була відправлена 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.

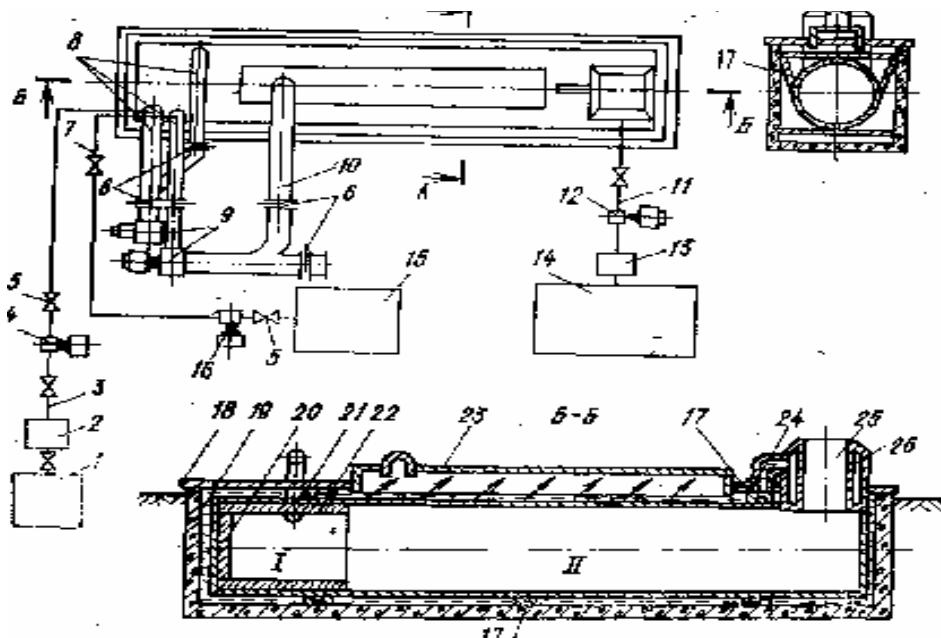


Рисунок 1.31 – Установка термічного знешкодження рідких пестицидів:

I – камера згорання; II – рекуператор тепла газів, що відходять: 1 – ємність для відходів і пальних рідин; 2 – сітчастий фільтр; 3 – трубопровід 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 повітрові 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 представлений 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 труbi 1-1,42 м, довжина 12-50 м.

Тривалість експлуатації установки при великих питомих тепло-напругах [$3,4 \cdot 10^6$ ккал/ $m^3 \cdot \text{год}$], 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, досягається 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 знижаються 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 витраті 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 визначенім 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/($m^2 \cdot \text{год.}$) 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, відбувається 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 ни-

зьких 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 риуть 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 котловані, 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 нарекають рідкі промислові відходи, що містять мінеральні й органічні домішки. У камеру згорання вентилятором подають у першу зону горіння $1000\text{--}1500 \text{ м}^3/\text{год}$ повітря. Вносять запальник, насосом з ємності через фільтр назустріч повітряному потоку під тиском 2–3 атм у повітропровід подають через спеціальний штуцер горючі відходи $100\text{--}150 \text{ кг}/\text{год}$. Зустрічним потоком повітря паливо розпорошується на дрібні краплі. При нагріванні до $800\text{--}850^\circ \text{C}$ кількість подаваного в піч повітря доводять до $12\,000 \text{ м}^3/\text{год}$. Одночасно збільшують подачу горючих відходів до $900\text{--}1100 \text{ кг}/\text{год}$. 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 шибером. В міру збільшення концентрації висококиплячих продуктів у резервуарі, періодично рідкі відходи через штуцер у повітропроводі подають у третю зону горіння, де вони знешкоджу-

ються. Поступово накопичується на дні резервуара суміш механічних і мінеральних домішок, які періодично видаляють для поховання.

Вихідні матеріали

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

Аналіз продуктів згорання

Об'ємна частка, %:

двоокису вуглецю	8–12
окису вуглецю	відсутність
кисню	до 4%
невизначених вуглеводнів.	відсутність

Температура вихідних в атмосферу газів $400–600^\circ \text{C}$. Теплове навантаження на об'єм камери спалювання $3,4 \cdot 10^6 \text{ ккал}/\text{м}^3 \cdot \text{год.}$, на перетин – $8,9 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{год.})$. Питома витрата горючих матеріалів – $0,175 \text{ кг}/\text{кг}$ 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 $1100–1200^\circ \text{C}$, 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 $950 \text{ кг}/\text{м}^3$, $Q = 8000 \text{ ккал}/\text{кг}$).
2. Рідкі промислові відходи: вода 96%; мінеральні домішки 2%; органічні домішки 2%; $\text{pH}=6,5–7,5$.
3. Промислові рідкі відходи, що містять органічні домішки: вода 94–95%; органічні домішки 5–6%; $Q= 400–500 \text{ ккал}/\text{кг}$.

Аналіз продуктів згорання

Об'ємна частка, %:

двоокису вуглецю	8–12
окису вуглецю	відсутність
кисню	4
ненасичених вуглеводнів	відсутність

Температура вихідних в атмосферу газів $400 - 500^{\circ}\text{C}$. Теплове навантаження на об'єм камери спалювання $3,14 \cdot 10^{11} \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$. Питома витрата знешкоджених негорючих рідких відходів на одиницю рідких пальних 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 піддаватися 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 відомими (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 $1100 - 1250^{\circ}\text{C}$ 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 $250 - 450^{\circ}\text{C}$ за наявності в димових газах продуктів неповного горіння і часток золи. Кatalізатором 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 $\text{Ca/C1}>4$. Введення вапна забезпечує зв'язування HCl і C1 , до CaCl_2 . Емісія діоксинів скорочується і при введенні аміаку, сечовини, триетиленаміна і тритамоламіна як присадки селективного відновлення оксидів азоту при температурах $700 - 1000^\circ\text{C}$. В зоні низьких температур ($200 - 400^\circ\text{C}$) залишки відновників інгібують процес "нового" синтезу діоксинів. Уловлювання діоксинів здійснюється шляхом очищення димових газів сорбентами з коксу, активованого вугілля з питомою поверхнею не менш $275 \text{ m}^2/\text{m}^3$ вапна. Сорбенти вводяться в гази, що відходять, у кількості, що забезпечує їхню питому поверхню не менш $275 \text{ m}^2/\text{m}^2$ і вапна, на рівні 70 mg коксу/m^3 і $170 \text{ mg Ca(OH)}_2/\text{m}^3$. Сорбенти надалі знешкоджуються методами травлення ("склування") у спеціальних печах. Є відомості про низькотемпературне знешкодження сорбентів з каталітичною нейтралізацією токсичних газових викидів, що утворяться. В останні роки виконано багато робіт з дослідження ефективності термокatalітичного методу нейтралізації діоксинів. Також досить ефективно здійснюється процес нейтралізації діоксинів в установках термокatalітичного 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 дозволяють 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 $450 - 250^\circ\text{C}$ 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 оберталого киплячого шару (РОКШ). Як відходи, використовувався пестицид "Радокор", який містить 10,5 % хлору. Швидке охолодження газів, що відходять, (загартування) проводиться у випарному скрубері. Час охолодження газів, що відходять, з температури 1140°C до 200°C складає не більше 0,43 с. Аналіз вмісту діоксинів у газах, що відходять, виконувався в спеціалізованій лабораторії НВО "Тайфун".

Таблиця 1.6 – Термічне знешкодження пестицидів в установці РОКІШ

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

Зростом 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.

РОЗДІЛ II

ТЕХНОЛОГІЧНІ, КОНСТРУКТИВНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ НЕПРИДАТНИХ ПЕСТИЦИДІВ

2.1 Температура реакційної зони

Раніше було показано, що температура реакційної зони печі пов'язана з кінетичними характеристиками цільової реакції. Розглянемо розподіл температур у вуглецевій зоні з урахуванням цих позицій.

Для розрахунку розподілу температур в зоні використаємо рівняння Фур'є-Кірхгоффа:

$$c_v \gamma \frac{dT}{d\tau} = \lambda \left(\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} \right) + q_v, \quad (2.1)$$

де c_v , γ і λ – теплоємність, густина і тепlopровідність середовища; q_v – об'ємна питома потужність стоків енергії. У стаціонарному режимі $dT/d\tau = 0$. Крім того, враховуємо, що втрати теплоти ванної печі через под і бічні стінки порівняно невеликі, і градієнтами температур по координатах x і y нехтуємо. Розглянемо область зони вище за рівень шлаку і запишемо:

$$\frac{d^2T}{dz^2} = -\frac{q_v}{\lambda}, \quad (2.2)$$

причому при $z = 0$ (верхня межа вуглецевої зони) T рівна температурі плавлення мінеральної частини шихти. При постійному значенні q_v одержуємо:

$$\lambda \frac{d^2T}{dz^2} = -q_v. \quad (2.3)$$

Розв'язок цього рівняння має вигляд:

$$T = \frac{\partial T}{\partial z} = -q_v z + c_1; \quad T = -\frac{q_v}{2\lambda} z^2 + c_1 z. \quad (2.4)$$

Сталі інтеграції знаходять з умов: при $z = 0$, $T_2 = T = T_{nl}$; при $z = H$, $T = T_{ul}$. Тоді

$$c_1 = \frac{T_{ul} - T_{nl}}{H} + \frac{q_v}{2\lambda} H. \quad (2.5)$$

Аналіз одержаного розв'язок показує, що T приймає екстремальне значення при

$$z = \frac{c_1}{q_v} = \frac{\Delta T}{Hq_v} + \frac{H}{2\lambda}. \quad (2.6)$$

Проте в електротермічній печі q_v залежить від температури, а то-

му одержаний розв'язок неправильний. Фактично

$$q_v = q_{el} - q_{xim}, \quad (2.7)$$

де q_{el} – питома електрична потужність, що виділяється; q_{xim} – об'ємна питома потужність, поглинальна на реакцію відновлення сполук кальцію.

Запишемо:

$$q_v = q_{el} (1 - q_{xim} / q_{el}); \quad q_{el} = E^2 \chi, \quad (2.8)$$

де E – градієнт напруги, В/м;

χ – питома електрична провідність, $\Omega^{-1} m^{-1}$ рівна

$$\chi = \chi_0 \exp(-E_\chi / RT). \quad (2.9)$$

Значення q_{xim} / q_{el} знайдемо з умови, що температура в реакційній зоні не повинна перевищувати 1800 К.

$$Q_{xim} = Q \beta S_v \Delta C, \quad (2.10)$$

де β – константа швидкості реакції, віднесена до одиниці поверхні взаємодії, рівна

$$\beta = \beta_0 \exp(-E_a / RT) \quad (2.11)$$

S_v – поверхня контакту вуглецю з розплавом, віднесена до одиниці об'єму вуглецевої зони;

ΔC – рушійна сила процесу.

Тоді

$$\frac{q_{xim}}{q_{el}} = \frac{\chi_0 E^2}{S_v \Delta C \beta_0} \left[\exp\left(-\frac{E_{xim}}{RT} + \frac{E_\chi}{RT}\right) \right] = A \left[\exp\left(-\frac{E_{xim} - E_\chi}{RT}\right) \right]. \quad (2.12)$$

Значення енергії активації електропровідності (E_x) і реакції відновлення (E_{xim}) відомі. Постійне стаціонарне значення температури відповідає значенню $q_v = 0$. Тоді при 1800 К повинна виконуватися умова:

$$A \left[\exp\left(-\frac{E_{xim} - E_\chi}{R 1800}\right) \right] = 1. \quad (2.13)$$

Приймаємо $E_{xim}/R = 31660$ Дж і $E_x/R = 11230$ Дж по даних і отримаємо $A = 1,01 \cdot 10^5$, причому А не залежить від температури. Тепер запишемо:

$$\frac{d^2 T}{dz^2} = -\frac{E_\chi^2}{\lambda} \left[1 - 1,01 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-20430}{T}\right) \right] = f(T). \quad (2.14)$$

Розв'язок рівняння знаходимо за допомогою наступного перетворення. Позначимо $dT/dz = P$

Тоді

$$\frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{dP}{dz} \text{ та } \frac{dP}{dz} = f(T). \quad (2.15)$$

Перемножуємо обидві частини рівняння на dT і одержуємо

$$(dT/dz) dP = f(T) dT. \quad (2.16)$$

Далі, враховуючи, що $dT/dz = P$, одержуємо

$$\frac{1}{2} P^2 = \int f(T) dT + C_1. \quad (2.17)$$

Звідси знаходимо значення першої похідної

$$P = \frac{dT}{dz} = \left(\int f(T) dT + C_1 \right)^{1/2}. \quad (2.18)$$

і одержуємо шукану залежність температури від z :

$$\int \frac{dT}{\left(\int f(T) dT + C_1 \right)^{1/2}} = \int dz + C_2. \quad (2.19)$$

Сталі інтегрування знаходимо з умов: при $z = 0 T = T_{пл}$, оскільки верхня межа вуглецевої зони стикається із зоною плавлення; при $z = H$ (нижній рівень вуглецевої зони) $dT/dz = 0$, оскільки згідно прийнятому раніше припущення, тепловий потік до шлакової зони і до поду відсутній. У обох випадках інтеграція проводиться чисельним методом. При цьому використовуємо значення $E = 84,4 \text{ В/м.}$. Оскільки q_v залежить від напруги, розміру частинок коксу (величини Sv) і вмісту ПП в шлаку, то від цих же параметрів залежить і температура реакційної зони.

Нижче приведена зміна температури реакційної (вуглецевої) зони печі залежно від висоти (глибини) зони:

Таблиця 2.1 – Зміна температури реакційної (вуглецевої) зони печі залежно від висоти (глибини) зони

Відносна глибина вуглецевої зони Z/H	Температура, К	Відносна глибина вуглецевої зони Z/H	Температура, К
0	1525	0,73	1700
0,29	1550	0,87	1750
0,45	1600	1,0	1800
0,58	1650	-	-

Слід зазначити, що дані розрахунку свідчать про монотонне зростання температури з врахуванням $qv = f(T)$, що є результатом зростання q_{xim} із зростанням температури, внаслідок чого екстремальні значення температури не з'являються.

2.2 Умови експлуатації футеровки печі у шлаковій зоні

Ванна печі в нижній її частині, в якій знаходиться шлакова зона, виконана з вуглецевих блоків, що створюють на поді печі тигель, в

якому накопичується шлак. Типовий склад шлаку наведено у табл.2.2.

Таблиця 2.2 – Склад шлаку

Речовина	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cl
Масова доля, %	42-50	2-5	35-45	1-4	0,5-4,0	0,3	2-3

Практика експлуатації печей показала, що вуглецева футеровка печі з часом руйнується. Дослідженнями встановлено, що причиною руйнування футеровки є хімічна взаємодія вуглецю футеровки зі сполуками кальцію, що міститься в шлаку. З даних про кінетику відновлення сполук кальцію витікає, що швидкість взаємодії вуглецю з ПП визначається температурою, поверхнею контакту вуглець-розплав, вмістом ПП в шлаку і його модулем кислотності. Стійкість футеровки може бути забезпечена шляхом зниження вмісту ПП в шлаку менш ніж до 1-0,5 %. Проте така умова не завжди може бути витримане і можливість підвищення кількості ПП до 2 % і більш слід враховувати. Швидкість взаємодії шлаку з футеровкою може бути також понижена при зменшенні модуля кислотності. На практиці зниження модуля кислотності до 0,8–0,85 привело до значного збільшення терміну служби футеровки. Проте при цьому розмір частинок коксу повинен бути зменшений відповідно до приведеної раніше формули.

Велика увага надавалася проблемі вибору раціонального складу вуглецевих блоків. Дослідження хімічної активності вуглецевих блоків і матеріалів, що входять в їх склад, показало, що кінетичні параметри реакції взаємодії різних вуглецевих матеріалів близькі.

Істотний вплив на швидкість взаємодії вуглецевого матеріалу з розплавом надає розмір його пор. Відомо, що розмір пор, в які проникає рідина, пов'язаний з поверхневим натягненням і гідростатичним тиском. Приймаючи висоту шару шлаку рівною 0,3 м, густину 3 г/см³ і $\sigma = 430 \text{ Дж/м}^2$, одержали діаметр доступних пор D рівний 16 мкм. На думку авторів, футеровочний блок з мінімальним об'ємом пір розміром більше 16 мкм забезпечить довготривалу і надійну роботу футеровки. Проте на підприємствах проблема футеровки була розв'язана інакше – був посиленій тепловий контакт футеровочного блока з охолоджуваним кожухом печі, що дозволило понизити температуру блока і створити гарнісаж, що виключає контакт блока з розплавом. Крім того, робота печі була переведена на знижений модуль кислотності (0,8–0,85) з вказаних вище причин. Проведені заходи дозволили значно збільшити термін служби футеровки печі при використовуванні вуглецевих блоків без зміни їх рецептури.

Доцільно також проводити контроль температури блоків футеро-

вки шляхом закладки в них термопар. Температура блока, що знаходиться в заданих межах, вказує на наявність сажі.

2.3 Випуск шлаку

Шлак, що утворюються в процесі перетворення ПП, накопичується на піддоні термічної печі. Випуск шлаку з печі виробляється періодично з однієї або відразу двох шлакових льоток. Операція по випуску шлаку повторюється не рідше ніж через 25-30 МВт·год витраченою піччю електроенергії при потужності печі до 30 МВт і через 15-20 МВт·год витраченою піччю електроенергії при потужності печі більше 30 МВт.

Для випуску шлаку з конуса льотки видаляють водоохолоджуючу заслонку, отвір в конусі (кірку застиглого шлаку) розчищають, пробивають ломиком або пропалюють киснем, що поступає по киснепроводу або з кисневого балона. Можливий вихід шлаку відразу після видалення водоохолоджуючої заслінки без пробивки і пропалення отвору в конусі льотки. Розплавлений шлак по шлаковому жолобу самоплив поступає в шлаковоз, встановлений на залізничній колії під кінцем жолоба, або прямує на грануляцію струменем води. В процесі зливу шлаку отвір в конусі періодично прочищається шуровкою.

Основний шлаковий жолоб розгалужується на два: правий і лівий. Звичайно шлак випускається по правому жолобу. При ремонті одного правого жолоба в роботу включається другий жолоб. Непрацюючий жолоб повинен бути надійно відокремлений від працюючого перегородкою з графітованого блока, присипаного сухим піском, щоб уникнути попадання в нього розплавленого шлаку. Шлакові жолоби сталеві, футеровані графітованими плитами. В процесі роботи, у міру зносу вуглецевих плит, проводять ремонт футеровки жолобів вуглецевою масою або плитами.

Шлакові льотки охолоджуються “пом’якшеною” або оборотною водою. Контроль за охолоджуванням шлакових льоток відбувається по протіканню води з форми і конуса через оглядовий ліхтар-лійку і по витраті води.

Витрата води на охолоджування кожної шлакової льотки повинна бути не менше $5 \text{ м}^3/\text{год}$. Після завершення зливу шлаку отвір конуса шлакової льотки закривають водоохолоджувальною тичкою. За відсутності грануляції шлаку у печі наповнений шлаком шлаковоз відвозять в цех для переробки шлаку в шлаковий щебінь, а під шлаковий жолоб ставлять порожній шлаковоз. Під час маневрів шлаковозів шлакова льотка повинна бути закрита водоохолоджувальною заслонкою.

Виділяється в процесі випуску шлаку газ, з укриття шлакових жолобів і шлаковозів відсмоктується вентиляторами, очищається в пінних абсорберах і через витяжну трубу викидається в атмосферу. У пінних абсорберах відбувається абсорбція сполук содовим розчином.

Випуск сполук здійснюється через льотку після 0,7-2 млн. кВт·год витраченої піччю електроенергії, залежно від вмісту Fe_2O_3 . Перед випуском продуктів з печі повинен злитися шлак через шлакові льотки з метою скорочення попадання шлаку у сполуку. Льотка розчищається, розробляється перфоратором до досягнення розжареного шлаку. Потім пропалюється киснем. Сполука по жолобу зливається в приямок, футерований вугільними блоками, або у футерований ківш; на деяких заводах сполуки з ковша розливаються в злитки і охолоджується на спеціальній розливній машині. Отвір у льотці закривається вогнетривкою глиною, дерев'яною пробкою або дерев'яною жердинкою. Після закриття льоточного отвору його закладають вогнетривкою глиною, льоточний блок зовні очищають від шлаку і встановлюють спеціальний запірний пристрій, що виключає самосхід шлаку.

При зливі сполуки в приямок, вона в ньому охолоджується в природних умовах протягом 6 год. Після закінчення 6 год дозволяється охолоджування водою, що подається за допомогою шлангів на верхню кромку сполуки в приямку. Після охолоджування сполуки в приямку розробляють відбійними молотками, шматки сполуки складують в спеціальні контейнери (кюбелі) і після хімічного аналізу відвантажують в залізничних платформах споживачам.

Перед зливом сполуки приямок і жолоб повинні бути висушенні і присипані піском, злив проводиться при повній відсутності вологи. Вода реагує з залізом, а водень утворює чадний газ.

2.4 Технологічні норми експлуатації печі

Продуктивність печі. Річна продуктивність печі визначається формулою Григоровича:

$$N = S_c \cdot \cos \phi / K_m K_b \cdot 8760 / W, \quad (2.20)$$

де S_c – уявна мережева потужність трансформатора, кВ·А; K_m і K_b – коефіцієнти використання максимальної потужності і часу; W – питома витрата електроенергії на одиницю продукції, кВт·год/т.

Значення W пов'язане з складом сировини і шлаку, виходом продуктів і т.п. При роботі печі значення сили фазного струму обмежене допустимою силою струму в трансформаторі, у разі його перевищення спрацьовує захист трансформатора. Для виключення подібних ситуацій сила струму в електроді регулюється. Оскільки при регулюванні сили струму завжди $I \leq I_h$, середнє значення сили струму менше за но-

мінальне (I_h), а тому середнє значення потужності також менше за номінальне $K_m < 1,0$. Коефіцієнт використування часу K_v пов'язаний з плановими і позаплановими зупинками і ремонтами. Для печі $K_v = 0,85 - 0,8$; $K_m \approx 0,9$.

Взаємозв'язок між параметрами режиму роботи печі. Оптимальний режим роботи печі повинен забезпечити:

1) максимальну електричну потужність на рівні 90–95 % від номінального значення;

2) мінімальний вміст ПП в шлаку;

3) стабільне значення модуля кислотності, зазвичай в інтервалі 0,85–0,95 або іншим, вибраному для даної сировини;

4) стабільну температуру пічних газів в інтервалі 350–500 °C;

Крім того, в процесі експлуатації печі повинні зберігатися:

5) задане значення температур в контрольних точках (температура газу під стелею, футеровки печі);

6) нормальній режим охолоджування конструктивних елементів;

7) заданий рівень шихти в пічних бункерах;

8) безперервна подача захисного азоту в електродотримач та інші елементи.

Вимоги 1-4 тісно пов'язані між собою і часто знаходяться в суперечності один з одним. Так, для підвищення ступеня відновлення ПП необхідні великі розміри вуглецевої зони, що зменшує розміри I зони печі, приводить до підвищення температури і зниження потужності, тобто продуктивність печі. З другого боку, збільшення потужності печі знижує час контакту крем'янистої розплаву з вуглецем, в результаті підвищується вміст ПП в шлаку, тобто знижується вихід речовин і т.д. Модуль кислотності шлаку визначається дозуванням кварциту, пов'язаний з особливостями вживаної сировини і активністю коксу і звичайно підтримується на рівні 0,85-0,95. Слід враховувати, що з підвищенням модуля кислотності зменшується вміст ПП в шлаку, але збільшується віднесення монооксиду кремнію з пилом. Зниження модуля кислотності оберігає футеровку, але інтенсифікує сублімацію лужних металів.

В процесі експлуатації печей одночасно можуть змінюватися багато характеристик, основні з яких: склад сировини, співвідношення між компонентами в шихті, гранулометричний склад шихти. Зміни випадкового характеру, пов'язані з неоднорідністю вживаної сировини і надійністю роботи обладнання, вносять певні зміни у всі параметри печі. Як приклад прослідкуємо за зміною модуля кислотності. Його випадкове зменшення приводить до уповільнення швидкості відновлення і зростання вмісту ПП в шлаку. Оскільки дозування коксу розраховане на повніше відновлення ПП, в печі виникає надлишок ко-

ксу, розміри вуглецевого шару у зв'язку з цим зростуть, час контакту збільшиться і вміст ПП з часом знизиться до первинного рівня. Проте зростання кількості коксу виклике зменшення розмірів I зони, температура під стелею печі зросте і потужність печі доведеться знижувати. Так само можна прослідкувати вплив зниження вмісту ПП, зміни гранулометричного складу коксу і інших змінних.

Якісна оцінка впливу зміни різних параметрів на режим роботи печі може бути одержана з формули для визначення маси коксу у вуглецевій зоні печі:

$$G_d = \varphi r_0 \gamma / (W \beta \Delta C), \quad (2.21)$$

де φ – коефіцієнт форми; r_0 – початковий розмір частинок ПП; γ – густина частинок; β – коефіцієнт швидкості реакції відновлення; ΔC – рушійна сила процесу, рівна вмісту ПП в шлаку. Умовою стабільної роботи печі є $G_y = \text{const}$.

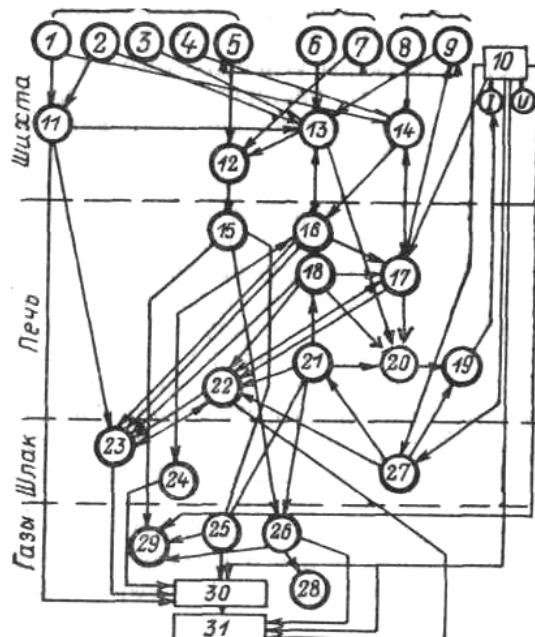


Рисунок 2.1 – Схема взаємозв'язку параметрів у печі:

1 – ПП; 2 – CaO; 3, 6 – SiO₂; 4 – CO₂; 5, 7, 9 – гранулометричний склад; 8 – вміст вуглецю; 10 – електрична потужність; 11 – ПП в мінеральній частині шихти; 12 – сегрегація шихти; 13 – дозування кварциту; 14 – дозування коксу; 15 – канали проходження газу; 16 – модуль кислотності розплаву; 17 – розмір вуглецевого шару; 18 – температура реакційної зони; 19 – положення електроду; 20 – провідність ванни; 21 – рівень шлаку в печі; 22 – швидкість руйнування футеровки; 23 – ПП в шлаку; 24 – модуль кислотності шлаку; 25 – температура під стелею; 26 – запорошена газу; 27 – частота зливів; 28 – вихід продуктів реакції; 29 – тиск під стелею; 30 – питома витрата електроенергії; 31 – вихід ПП

2.5 Рекомендації по пуску і зупинці печі

Пуск печі складається з таких стадій:

- підготовка печі і завантаження ПП;
- сушка печі;
- підготовка до пуску системи електрофільтрів-конденсаторів;
- підготовка до пуску системи газоочистки льоточних газів;
- вивід печі на нормальній режим.

Для підготовки печі до пуску в піч засипають кокс з коксівного бункера по центральній тічці і розподіляють його рівним шаром, заввишки 0,5-0,6 м, по дну ванни, під електродами насипають коксівні подушки заввишки 1,0-1,5 м. Подають інертний газ в піч. Перевіряють і забезпечують нормальні надходження азоту в електроутримувачі, сухі сальники і тічки. Піч продувають азотом до вмісту кисню не більш 2 %. У печі підтримують тиск 0-100 Па. Щоб розірвати контакт електродів з черенем, їх піднімають на 100 мм і проводять сушку футеровки і коксування електродів.

Перед подачею напруги на електроди виконують такі операції: включають охолоджування кожуха і череня печі; включають систему циркуляції масла в пічних трансформаторах, перевіряють систему водоохолоджування трансформаторного масла.

Збільшення сили струму ведуть за спеціальним графіком шляхом підвищення напруги; при включені печі напруга з низької сторони до закінчення сушки і коксування електродів не більш 250 В. Якщо шляхом збільшення напруги не можна витримати температурний графік, то в піч додають кокс через центральну тічку. Кількість коксу визначається регламентом. Потім піч включають, електроди опускають до появи струмового навантаження. З підвищенням напруги і сили струму потужність збільшується, температура підіймається згідно графіку. Після досягнення заданої температури сушка футеровки вважається закінченою. Електроди вважаються скоксованими, досягши сили струму на них 45 кА і витримці на цьому струмі 6 год. Якщо в період сушки футеровки печі сила струму не досягла необхідного значення, то шихту завантажують в піч і остаточне коксування електродів ведуть за графіком підйому струму згідно регламенту. Під час сушки печі готують систему електрофільтрів і конденсаторів до пуску відповідно до регламенту. Після закінчення цих робіт приступають до завантаження печі шихтою.

Завантаження електропечі шихтою виробляється при включений печі. Тиск в печі перед завантаженням знижують до 0 мм вод. ст. і в період завантаження підтримують мінімальним, підсос у печі не допускається.

Шихту з бункерів вивантажують не повністю, приблизно по 1/3-1/2 бункера, не допускаючи зниження рівня шихти нижче за нижній по сигналізатору рівень.

Після однієї-двох завантажень секторні затвори на бункерах закривають. Відкривають газовідсікач на одній з систем електрофільтрів і включають піч на першу ступеню напруги для перевірки контакту фаз.

Після перевірки наявності контакту на електродах піч відключають і виробляють остаточне завантаження електропечі і бункерів шихтою; завантаження пічних бункерів ведуть безперервно, у міру просідання шихти в бункерах.

Після завантаження печі і бункерів шихтою піч включають на першу ступеню напруги. Підвищеннем напруги шляхом перемикання ступенів напруги трансформаторів досягається сила струму на електродах, відповідна початку графіка остаточного коксування електродів.

Підйом сили струму здійснюється перемиканням ступенів напруги по графіку остаточного коксування електродів. Електроди вважаються скоксованими досягши лінійної сили струму 45 кА і роботі на цьому струмі не менше 6-7 год. Потім силу струму підвищують до 50 кА за графіком.

Після цього піч виводиться на нормальній режим роботи. З цією метою навантаження на електродах і потужність печі піднімають поступово за затвердженим графіком.

Перший шлак випускається після витрачення піччю 60-80 МВт·год електроенергії. Випуск виробляється через шлакову льотку. Якщо шлак не йде, то повторюють спробу випустити шлак ще через 10-20 МВт·год. У разі потреби шлак випускають через льотку. До випуску першого шлаку електроди не переміщають. Після випуску шлаку дозволяється нормальній режим перепуска і переміщення електродів. Подальші випуски шлаку ведуть згідно робочим інструкціям.

Перший випуск продуктів реакції виробляється після витрачення піччю 700-800 МВт·год електроенергії.

Досягши номінальної потужності печі вона вважається виведеною на робочий режим і може бути включена автоматична система управління піччю.

2.6 Основні правила планової і аварійної зупинок печі

Планова зупинка печі виробляється в такій послідовності.

Припиняють завантаження шихти в завантажувальні бункери. Шихта в бункерах спрацьовує до нижнього рівня, після чого закривають секторні затвори, і важелі секторних затворів фіксують в закри-

тому положенні. При несправних секторних затворах на тічки встановлюють заглушки.

Шихта, що залишилася в печі, спрацьовує при безперервному або періодичному випуску шлаку. При цьому температура під стелею печі не повинна перевищувати 700°C , на вході в електрофільтр – 500°C . Після припинення виходу шлаку з шлакової льотки відкривають льотку, зливають продукти. У разі підвищення температури під стелею печі або на вході в електрофільтри до граничних максимальних значень – піч відключають, злив шлаку продовжується при відключений печі. Після закінчення випуску шлаку піч відключають.

Скидання газу з печі після зупинки її на капітальний ремонт до повного охолоджування виробляється через одну з систем електрофільтрів. Після повного охолоджування печі закривають газовідсікач.

Через 30 хв. після закриття газовідсікача відключають обігрів електрофільтрів, закривають подачу в систему обігріву азоту і встановлюють заглушку на лінії його подачі. Електрофільтри і конденсатори продуваються азотом протягом 1 год, після чого відбирається аналіз на вміст С усередині електрофільтрів.

Аварійна зупинка печі відбувається шляхом відключення напруги з трансформатора.

2.7 Пилеутворення у печі і знепилювання пічних газів

Склад пилу і процеси пилоутворення у печі. Реакційний газ, що покидає піч, містить до $200 \text{ г}/\text{м}^3$ твердих частинок у вигляді пилу. У різних зонах печі йдуть процеси, пов'язані з утворенням пилевиносів. До них можна віднести:

- механічні виноси потоком газу;
- випаровування легкокиплячих компонентів шихти, конденсація яких приводить до утворення пилу;
- хімічні процеси в газовій фазі, що приводять до утворення твердих частинок;
- фільтрація газів шаром шихти і конденсація на ній перегонів. Останній процес призводить до зниження вмісту пилу.

Для оцінки різних процесів розглянемо склад пилу (табл. 2.3).

З представлених в табл. 2.3 даних видно, що 90 % пилових частинок мають розмір менше 20 мкм, а тому не можуть бути слідством механічного віднесення. Мала частка (10 %) механічного віднесення пояснюється наступними обставинами: по-перше, швидкість газу в печі над шаром шихти (під стелею) мала і для печей даного типу складає близько $0,035 \text{ м}/\text{с}$, а тому ця частина печі фактично є осаджувальною камерою. По-друге, I зона печі, висота якої близько 2,5 м, має порис-

тість 36–39 % і є фільтруючою зоною для реакційного газу. Розрахунки показали, що коефіцієнт захоплення для частинок до 6 мкм незначний (блізько 0,1), але частинки більше 10 мкм уловлюються з високою ефективністю в інтервалі температур 600–1000 До, тобто по всій висоті першої зони.

Таблиця 2.3 – Дисперсний склад пилу в пічних газах

Розмір частинок, мкм	Масова частка, %	Масова доля механічних виносів в даній фракції, %	Розмір частинок, мкм	Масова частка, %	Масова доля механічних виносів в даній фракції, %
0,5	5	0	20,0	5	0,8
1,0	10	0	30,0	3	1,0
3,0	20	0	50,0	2	1,0
5,0	22	0	100,0	1	1,0
8,0	20	0,1	150,0	1	1,0
12,0	10	0,4	200,0	1	1

Примітка. Наведені дані відносяться до печі РКЗ-80 при роботі на агломераті.

Таблиця 2.4 – Ефективність фільтрації газопилового потоку шаром шихти (%)

Висота I зони печі, м	Агломерат, 25мм	Окатиші, 10мм	Висота і зони печі, м	Агломерат, 25мм	Окатиші, 10мм
1,0	48	61	2,0	60,4	77,0
1,5	55,3	71,5	2,5	65	80,2

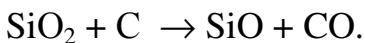
У табл. 2.4 приведені сумарні значення коефіцієнтів ефективності уловлювання пилових частинок в I зоні для шихти різного типу з розміром частинок 25, 35 і 10 мм.

Як видно з даних табл. 2.4, при висоті I зони 2,5 м ступінь уловлювання пилу шаром шихти складає 50–80 %. Ці дані враховують лише механічне захоплення частинок пилу шихтою. Проте слід брати до уваги конденсацію перегонів на холодних частинках шихти. Про присутність перегонів в реакційному газі можна судити по значній частці частинок пилу розміром менше 10 мкм, а також за даними про хімічний склад пилу. У табл. 2.5 приведений хімічний склад пилу при різному складі сировини.

Дані табл. 2.5 свідчать про те, що пил збагатить оксидами лужних

металів (особливе K_2O), SiO_2 . Відношення SiO_2/CaO в пилі при модулі кислотності шихти 0,85 досягає 2,30. Збагачення пилу кремнеземом є результатом відповідних реакцій.

У III зоні ($T=1770$ K):



Вже вказувалося на можливість значного розвитку цієї реакції. У I зоні можливі реакції:

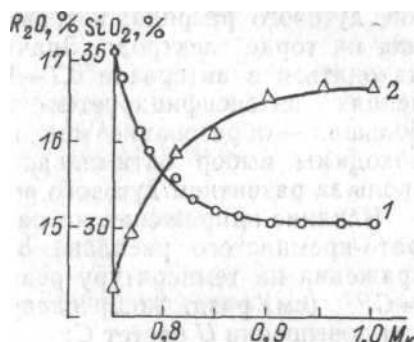


Як бачимо, в III зоні утворюється газоподібний SiO , який в холодній (I) зоні розпадається на Si і SiO_2 , а останній реагує з ПП, утворюючи сполуки кремнію.

Дані табл. 2.5 показують, що при вмісті вологи 2,7 % вихід пилу зростає в 2–3 рази. Тому сушка сировини для виключення появи води в газовій фазі печі абсолютно необхідна.

Таблиця 2.5 – Вплив вологості ПП на вихід пилу

Вологість ПП, %	Вміст пилу у газі, г/см ³	Вихід пилу, кг на 1 т ПП
0,1	86	234
0,6	140	370
2,7	163	535



Окислення ПП парами води і CO_2 , що утворився при розкладанні карбонатів в першій зоні печі. Сполуки, що утворюються при цьому, реагують з механічними виносами, утворюючи сполуки кальцію. Частка пилових виносів, пов'язаних з утворенням оксидів, 5-10 %. Мале значення цієї величини пояснюється тим, що вона відноситься до печі, що працює на агломераті.

Як бачимо, основна частина пилу є наслідком випаровування сполук натрію і калію і монооксиду кремнію. Умовою, стимулюючою процеси сублімації, є наявність дугового розряду, який пов'язаний із значенням напруги на торці електроду. Значення модуля кислотності повинне знаходитися в інтервалі 0,7-1,0, оскільки при менших значеннях інтенсифікує випаровування сполук, а при великих – утворення монооксиду кремнію. Крім того, необхідні вибір оптимального значення напруги і контроль за розвитком дугового режиму.

Вплив напруги на розвиток процесу сублімації з крем'яністого розплаву пояснюється також впливом напруги на температуру реакційної зони. З формулі $U = C/P^{1/3}$ вітікає, що при заданій потужності при підвищенні U росте C :

$$C = \varphi q^{1/6} \rho^{1/2}, \quad (2.22)$$

де q – об'ємна потужність.

Збільшення q_0 приводить до зростання температури. Тому з підвищеннем напруги збільшуються значення C , q_0 і температури, відповідно росте і кількість перегонів. Обробка даних вимірювань на промислових печах підтвердила цей висновок. Між значенням C і вмістом пилу в газі (Z) знайдена лінійна залежність, яка описується рівнянням: $Z = 125C - 62,5$ (г/м³).

Прийняте при експлуатації печей значення $C = 1,05$ відповідає запорошенню пічних газів 70-50 г/м³. Зниження значення C , при тій же потужності, тобто робота на підвищених струмах, приводить до зменшення запорошенння газу, хоча при цьому електричний ККД печі стає дещо нижчим.

Ефективне зниження запорошенння газу в результаті його фільтрації в шарі шихти I зони можливе за умови, що температура газів, що відходять, не перевищує 620-670 К. Цю температуру необхідно підтримувати на заданому рівні. При цьому слід враховувати ту обставину, що перегони, що сконденсувалися на холодній шихті, при попаданні шихти в реакційну зону при сході знову перейдуть в газову fazу. Очевидно, між III і I зонами в газовій fazі вміст перегонів завищений. При стабільній роботі печі це не приводить до зростання запорошенності пічних газів, але при порушеннях сходу шихти – обваленнях, різкому підвищенні потужності печі при її розгоні після тривалої зупинки – можливі різкі скачки запорошенння газу.

2.8 Очищення пічних газів в електрофільтрах

Вміст пилу в газі, що виходить з печі, коливається в широких межах – від 100 до 200 г/м³. Вміст пилу в газі не повинен перевищувати 80 мг/м³, тобто ступінь очищення повинен складати більше 99 %. Такий ступінь очищення може бути досягнутий в електрофільтрах. Температура газу повинна бутивищою за точку роси пари фосфору. Необхідна температура підтримується за допомогою спеціальної системи обігріву гарячим азотом, який підігрівається в електрокалориферах. Конструкція електрофільтру приведена на рис. 2.3.

В руднотермічній печі утворюється пічний газ, що містить пари ІПП, з-під стелі печі через нижній газовідсікач і газохід з шнеком поступає в електрофільтри. Кожна піч має дві системи електрофільтрів. Кожна система складається з двох послідовно сполучених електрофільтрів, полів.

Кожне поле є вертикальним апаратом заввишки 11,11 м і складається з трьох секцій: нижнього колектора, осаджуvalьних електродів і верхнього колектора. Обидва поля електрофільтрів вкладені в загальний сталевий кожух із зовнішньою теплоізоляцією і сполучені газоходами; крім того, перше поле з'єднується газоходом з руднотермічною піччю, а друге – з системою конденсації.

Пічний газ спочатку поступає в активну зону I поля електрофільтрів, де відбувається часткове уловлення пилу. Потім через вертикальний газохід пічний газ поступає в активну зону II поля, де він також очищається від пилу. Активною частиною полів електрофільтрів є система осаджуvalьних і коронуючих електродів. Принцип осадження пилу в електрофільтрі полягає в наступному: до коронуючих електродів (ізольовані від корпусу), виконаних із стрічкових зубчатих елементів, підводиться випрямлений струм від підвищувально-випрямних агрегатів типу АРС-80/250 і АТФ-600. Напруга на агрегатах з низької сторони 100 – 380 В, навантаження на низькій стороні трансформаторів не більше 60 А, навантаження з високої сторони трансформаторів 10–20 мА.

Управління роботою агрегатів типу АРС-80/250 і АТФ-600 здійснюється за допомогою спеціальних регулюючих пристройів. Осаджуvalьні електроди, що мають в перетині криволінійну форму, замкнуті на корпус і через корпус на землю. Внаслідок цього між коронуючими електродами, які мають високий електричний потенціал, і осаджуvalьними електродами, потенціал яких рівний нулю, виникає неоднорідне електричне поле постійного напрямку і високої напруженості. Біля поверхні коронуючих електродів, де напруженість поля має найбільше значення, виникає електричний розряд, що викликає дисоціацію

молекул газу з утворенням позитивних і негативних іонів. Через неоднорідність поля напруженість його у міру видалення від коронуючих електродів падає, внаслідок чого розряд не розповсюджується на весь міжелектродний простір, а стабілізується навколо коронуючого електроду і виникає постійний коронуючий розряд. До коронуючих електродів підводиться струм негативної полярності, тому позитивні іони, що утворюються в зоні корони, прямують до поверхні коронуючих електродів, а негативні під дією електростатичних сил поля рухаються через міжелектродний простір у напрямку до осаджувальних електродів. Частинки пилу, що містяться в пічному газі, адсорбуючи іони, отримують електричний заряд і теж починають переміщуватися в електричному полі у напрямку до електродів – осаджувальних або коронуючих, залежно від знаку заряду, отриманого частинкою пилу. Властивості частинок пилу такі, що переважна їх маса в пічному газі отримує негативний заряд і переміщується від коронуючих електродів до осаджувальних. Незначне число частинок пилу, що отримали позитивний заряд, прямує до коронуючих електродів. При зіткненні з осаджувальними або коронуючими електродами частинки пилу втрачає заряд і осідає на них.

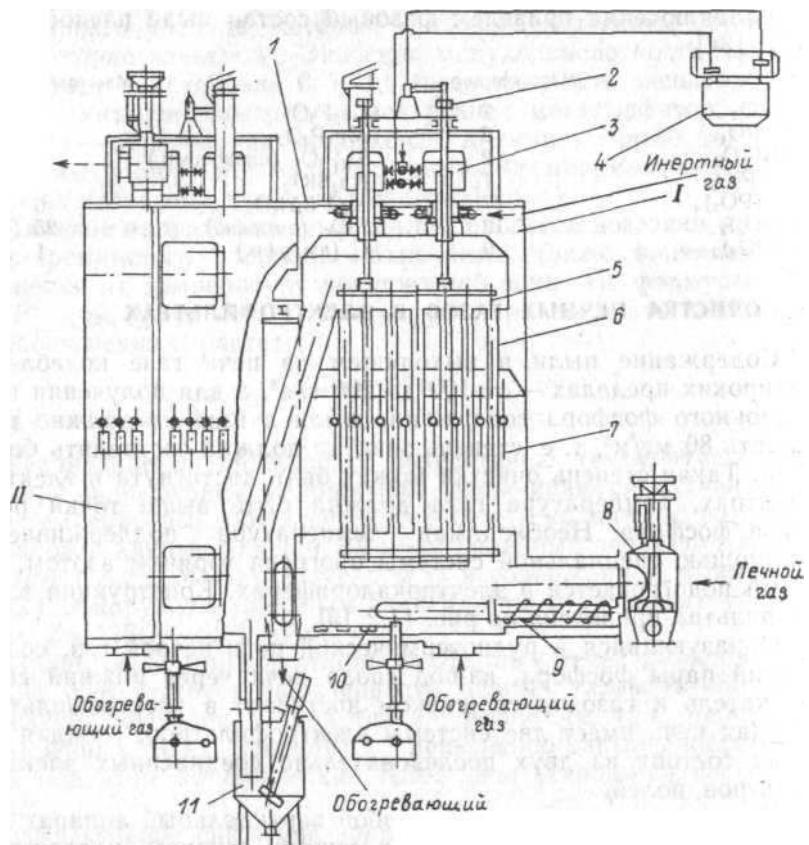


Рисунок 2.3 – Схема електрофільтру:

I – перше поле; II – друге поле; 1 – корпус; 2 – механізм струшування

коронуючих електродів; 3 – масляний затвор; 4 – теплообмінник і бак для відстоювання трансформаторного масла; 5, 6 – коронуючі та осаджувальні електроди; 7 – механізм струшування осаджувальних електродів; 8 – газовідсікачі; 9 – шнек; 10 – скрубер; 11 – бак для приготування котрельного молока

З метою видалення осаджених частинок пилу осаджувальні електроди періодично обстукують, а коронуючі – струшують. Для обстукування і струшування на електрофільтрах змонтовані спеціальні струшувальні системи. Під час обстукування і струшування пил обсипається на дно електрофільтрів.

Коронуючі електроди прикріплюють до верхньої і нижньої рам. Верхня рама підвішена на спеціальні штанги підвісу. Ізоляція штанги підвісу верхньої рами коронуючих електродів від корпусу електрофільтрів досягається за рахунок фторопластового ізолятора; з метою зменшення конденсації ПП вони обдуваються в гіdraulічних затворах, на ізоляторах вони обдуваються азотом в кількості 50–75 м³/год. На кожному полі електрофільтрів встановлений запобіжний гіdraulічний затвор, що спрацьовує при досягненні тиску пічного газу в системі електрофільтрів 1000 Па, а також запобіжний клапан з розривною мембрanoю.

Для запобігання конденсації ПП при очищенні газу електрофільтри обігріваються топковими газами або гарячим азотом з температурою 493–723К. Топкові гази утворюються в топці-підігрівачі і циркулюють в системі обігріву електрофільтрів. Для безпеки експлуатації топки-підігрівача передбачені спеціальні блокування подачі природного газу в топку:

- а) при підвищенні температури вище 1170 К (900 °C);
- б) при падінні тиску газу до 400 Па (40 кгс/м²);
- в) при падінні тиску повітря до 800 Па (80 кгс/м²);
- г) при зупинці димососу;
- д) при зупинці вентилятора подачі первинного повітря;
- е) при відриві полум'я.

Багаторічний досвід роботи системи обігріву електрофільтрів топковими газами показав, що згадані системи блокування недостатньо надійні, у зв'язку з чим обігрів електрофільтрів краще здійснювати азотом, нагрітим в електрокалорифері до 720 К.

Пил (уловлений в електрофільтрах) з дна електрофільтрів, а також пил з пічного газоходу, який осів до первого поля електрофільтру, постійно вивантажується скрібками в баки коттрельного молока. З метою зменшення конденсації ПП в пилові шахти постійно подається азот. Витрати азоту не менше 15 м³/год. Пил вивантажується з елект-

рофільтрів через патрубки, занурені в баки коттрельного молока, які забезпечені мішалками і заповнені водою, з якою пил змішується, утворюючи коттрельне молоко. Постійна циркуляція забезпечується насосами. У міру циркуляції коттрельне молоко концентрується і після досягнення густини $1,2 \text{ г}/\text{cm}^3$ перекачується.

Вміст твердої фази в коттрельному молоці С пов'язаний з його густиною γ : $C = 1550 (\gamma - 1) \text{ г}/\text{l}$.

При густині $1,2 \text{ г}/\text{cm}^3$ коттрельне молоко зливається, а бак заповнюється водою. Може бути використана кисла вода з систем конденсації. Значення pH води баків коттрельного молока не повинне бути більше 8 зважаючи на небезпеку утворення самозаймистих сполук. При роботі на прожареній сировині збільшується кількість лужних перегонів і pH коттрельного молока підвищується, що неприпустимо. У зв'язку з цим значення pH слід постійно контролювати, а воду в баках у разі потреби – поновлювати. Запропоновано також регулювати pH середовища в баках коттрельного молока шляхом подачі певної кількості фосфорної кислоти.

При тривалій роботі електрофільтру ізолятори електричного вводу покриваються шаром пилу, і по ньому можливий струм короткого замикання (КЗ). В цьому випадку струм в системі живлення електрофільтрів різко зростає, а очищення газу припиняється, напруга на електродах знижується. Ефективність електроочищення визначається швидкістю газу в активному перерізі, яка не повинна перевищувати $0,8 - 1,0 \text{ м}/\text{s}$, і напругою, що подається. З рис. 2.4 видно, що із зростанням напруги ефективність очищення зростає, причому між кількістю уловленого пилу q і напругою U знайдена залежність.

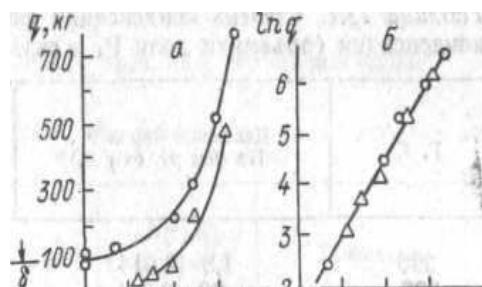


Рисунок 2.4 – Залежність кількості осадженого пилу q від потенціалу коронуючих електродів U :

б – кількість осадженого пилу на електроді без подачі напруги; о – I поле; Δ – II поле

$$q = a \cdot e^{KU}, \quad (2.23)$$

де $a = 4,5$; $K = 0,175$.

Вказана залежність є загальною для I і II поля. В процесі експлуатації коронуючі і осаджувальні електроди покриваються шаром пилу,

що припиняє розряд. Подібне явище називається “замиканням” корони. Про його появу свідчить зниження розрядного струму, який при нормальній роботі складає 90 мА.

2.9 Склад і властивості викидних пічних газів

Після знешкодження ПП пічний газ має такий склад (об’ємна частка, %): CO – 85-80, N₂ – 5-10, H₂ – до 7, CO₂ – 0,2-1,0, H₂S – до 1,0, PH₃ – 0,1-1,2, O₂ – 1-3.

Вміст ПП залежить від температурного режиму башти холодної конденсації і знаходиться на рівні 1 г/м³, знижуючись до 0,2 % при інтенсивному режимі охолодження. Вміст сірководню пов’язаний із вмістом сірки в сировині (як правило, в коксі) і pH конденсаційної води. Від значення pH води залежить також вміст фосфіну. Звичайно кількість викидних пічних газів складає 2600–3200 м³ на 1 т ПП і залежить від вмісту карбонатів у сировині. Теплотворна здатність пічного газу складає 11,2 кДж/м³, що робить достатньо ефективним використання газу як палива, особливо для технологічних цілей.

Межі вибуховості пічного газу пов’язані з його складом і можуть бути розраховані за формулою

$$P_{cm} = 100 / \sum (C_i P_i), \quad (2.24)$$

де P_{cm} – межа вибуху суміші горючого компоненту з киснем, % (об.); P_i – межа вибуху горючих компонентів газу, % (об.); C_i – їх об’ємна частка в суміші, %.

Присутність негорючих газів (азот, CO₂ та ін.) також впливає на межі вибуху; їх вплив можна визначити за формулою

$$P_{ih} = \frac{[1 + D/(1 - D)] \cdot 100}{100 + P_{cm}[D/(100 - D)]}, \quad (2.25)$$

де P_{ih} – межа вибуху суміші у присутності інертних (негорючих) газів, % (об.); D – об’ємна частка негорючих газів, % (об.).

Експериментально визначені значення межі вибуху пічного газу в суміші з повітрям: вищого – 82 %, і нижчого – 12 %.

Температура самозаймання пічного газу пов’язана із вмістом в ньому фосфіну:

Об’ємна частка фосфіну, %	0	1,5	3	5	7
Температура самозаймання, К	883	423	373	323	293

Після конденсації пічний газ містить пари ПП і фосфін в кількостях, не здатних викликати самозаймання на холodі, а тому на скидних газоходах (“свічках”) встановлюють запальники, які постійно горять. Введення природного газу в пічний газ призводить до деякого зниження його температури самозаймання, при вмісті природного газу 30 % температура самозаймання знижується до 850 К. Одночасно зни-

жується межі вибуху; так, додавання 30 % природного газу знижує верхню межу вибуху до 36 %, а нижню – до 8 %.

2.10 Паливо і процеси горіння

Загальна класифікація і склад палива. Промислові печі слугують для нагрівання, чи випалювання або плавки різних матеріалів. Тепло, необхідне для проведення цих процесів, одержують шляхом спалювання в печах горючих матеріалів, які називаються паливом, чи перетворення електричної енергії в теплову. Паливо являє собою вуглецеві сполуки різного складу і є найголовнішим джерелом одержання енергії. Паливо класифікується за двома ознаками (табл. 2.6): походженням (природне чи штучне) і станом (тверде, рідке чи газоподібне).

У печах застосовують переважно природний, доменний і коксувальний гази і мазут. Порівняно невелика кількість печей працює на генераторному газі і вугіллі. Дрова, торф і горючі сланці використовують головним чином тільки для одержання штучного газу.

Таблиця 2.6 – Загальна класифікація палива

Агрегатний стан	Походження	
	Природне	Штучне
Тверде	Вугілля, дрова, торф, горючі сланці	Кокс, деревне вугілля, брикети, вугільний пил та ін.
Рідке	Нафта	Мазут та інші продукти переробки нафти
Газоподібне	Природний газ	Гази: доменний, коксувальний, генераторний, наftовий, світильний та ін.

Паливо складається із: органічної маси, до якої входять вуглець С, водень Н, кисень О і азот N, а також із сірки S, води і мінеральних речовин (золи). Вода звичайно позначається символом W, зола – A. Горючими складовими палива є тільки вуглець, водень і частина сірки (так звана летуча горюча сірка), однак до горючої частини палива відносять також кисень і азот. Нелетуча сірка, що входить до складу негорючих домішок палива, переходить разом з ними в золу. Хімічний склад твердого і рідкого палива прийнято виражати у відсотках за масою, а газоподібного – у відсотках за об'ємом, за винятком вмісту во-

логи, що виражається масою води в одиницях об'єму сухого газу і виражається в $\text{г}/\text{м}^3$.

Приклад. Склад робочого палива (вугілля): $W^P = 4,5\%$; $A^P = 9\%$; $S^P = 4,1\%$; $O^P = 5,5\%$; $N^P = 1,6\%$; $H^P = 4,2\%$; $C^P = 71,1\%$, усього $\sum P = 100\%$. Тоді вміст вуглецю в органічній масі буде

$$C^0 = C^P \frac{100}{100 - (S^0 + A^P + W^P)} = 71,1 \frac{100}{100 - (4,1 + 9 + 4,5)} = 86,3\%$$

У горючій масі палива

$$C^e = C^P \frac{100}{100 - (A^P + W^P)} = 71,1 \frac{100}{100 - (9 + 4,5)} = 82,3\%$$

У сухій масі

$$C^c = C^P \frac{100}{100 - W^P} = 71,1 \frac{100}{100 - 4,5} = 74,5\% \text{ i т.д.}$$

Хімічний склад газоподібних горючих дають у відсотках за об'ємом вмісту складових частин у сухій газовій суміші: $CO_2^c, CO^c, CH_4^c, H_2^c, O_2^c, C_nH_m^c$ (C_nH_m відповідає загальному вмісту важких вуглеводнів). Якщо взяти вміст вологи на 1 м^3 сухого газу $W \text{ г}/\text{м}^3$, то перерахунок складу сухого газу до складу вологого газу роблять виходячи з того, що об'єм 1 кг водяної пари при 0°C і 760 мм рт.

ст. $V = \frac{22,4}{18} = 1,24 \text{ м}^3 / \text{кг}$, звідки об'єм W^r складе $\frac{1,24W}{1000} \text{ м}^3$, а об'єм вологи на 100 м^3 сухого газу:

$$\frac{100 \cdot 1,24W}{1000} = 0,124W \text{ м}^3.$$

Тоді склад вологого газу виразиться наступними формулами:

$$CO_2^{er} = CO_2^c \frac{100}{100 + 0,124W} \%,$$

$$CO^{er} = CO^c \frac{100}{100 + 0,124W} \% \quad (14) \text{ i т. д.}$$

Вуглець і водень є найважливішими складовими палива, основними носіями теплової енергії. Азот, що знаходиться в паливі, у горінні не бере участі і є баластом органічної частини палива, цілком переходячи в продукти горіння. Кисень також є баластом органічної частини палива. На відміну від азоту він не тільки знижує процентний вміст інших елементів, але й утворює з ними ряд сполук (H_2O, C_2, SO_2 та ін.), тим самим виключаючи їх надалі з процесу горіння. Зола і влага є відповідно баластом сухої і робочої маси палива.

Теплота згорання палива. При згоранні відбувається сполучення горючих елементів палива з киснем по реакціях: $C + O_2 = CO_2$; $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$; $S_{\text{л}} + O_2 = SO_2$, з виділенням тепла. Чим більше тепла виділяє паливо, тим вища його цінність. Кількість тепла в кілоджоулях (кДж) [великих калоріях (ккал)], яке виділяється при повному згоранні 1 кг твердого чи рідкого палива 1 м³ газоподібного палива, називають теплотою згорання палива. Її розмірність кДж/кг [ккал/кг], кДж/м³ [ккал/м³] чи кДж/кмоль [ккал/кмоль]. У залежності від того, у якому стані – газоподібному чи рідкому – буде волога, що знаходиться в продуктах горіння, встановлені два поняття теплоти згорання палива: нижча Q_H , якщо волога знаходиться в газоподібному стані, і вища Q_B якщо водні пари сконденсовані до рідини. Перетворення 1 кг води з рідкого стану в газоподібний при температурі 20°C вимагає витрати 2515 кДж [~ 600 ккал]. Тому що в продуктах горіння міститься волога

$$\text{палива } W_1 \text{ і вода, отримана від згорання водню } (W_2 = \frac{H_2O}{H_2} = \frac{18}{2} = 9),$$

то різниця між вищою і нижчою теплотою згорання палива:

$$Q_e^p - Q_h^p = 2515(W_1 + W_2) = 2515(W_1 + 9H) \text{ кДж/кг} = \\ = [600(W_1 + 9H) \text{ ккал/кг}] \quad (2.26)$$

чи якщо W_1 і H виражаюти вміст води і водню в паливі в %, $Q_B - Q_H = 25,15 (W_1 + 9H)$ кДж/кг [$6(W_1 + 9H)$ ккал/кг]. Як видно з рівняння, збільшення вмісту вологи в паливі негативно позначається на теплоті згорання палива: чим більше W_1 , тим більша різниця між Q_e^p і Q_h^p . В залежності від того, до робочого чи сухого складу палива відноситься теплота згорання, ней позначають з відповідним індексом: Q_e^p , Q_h^p , Q_e^e , Q_h^e і т.д.

У лабораторних умовах теплоту згоряння палива визначають спалюванням наважки палива в калориметричній бомбі, заповненій киснем. З огляду на підвищення температури води, що знаходиться в калориметрі, одержують кількість виділеного тепла при згоранні наважки палива. Теплоту згорання палива можна підрахувати і за елементарним складом палива. Для підрахунку теплоти згорання твердого і рідкого палива використовують такі формули:

$$Q_e^p = 4,187 [81C^P + 300H^P - 26(O^p - S^p)] \text{ кДж/кг} = \\ = [81C^P + 300H^P - 26(O^p - S^p) \text{ ккал/кг}] \quad (2.27)$$

чи

$$Q_h^p = 4,187 [81C^P + 246H^P - 26(O^p - S^p) - 6W^p] \text{ кДж/кг} = \\ = [81C^P + 246H^P - 26(O^p - S^p) - 6W^p \text{ ккал/кг}] \quad (2.28)$$

Для підрахунку теплоти згоряння газоподібного палива застосовують формули:

$$Q_B = 4,187 (30,53 + 30,5H_2 + 95,3CH_4 + 152,5C_2H_4 + 60H_2S) \text{ кДж}/m^3$$

$$[Q_B = 30,5CO + 30,5H_2 + 95,3CH_4 + 152,5C_2H_4 + 60H_2S \text{ ккал}/m^3]; \quad (2.29)$$

$$Q_H = 4,187 (30,53 + 25,8H_2 + 85,9CH_4 + 143C_2H_4 + 55,2H_2S) \text{ кДж}/m^3$$

$$[Q_H = 30,53 + 25,8H_2 + 85,9CH_4 + 143C_2H_4 + 55,2H_2S \text{ ккал}/m^3]. \quad (2.30)$$

Приклад 1. Визначити теплоту згоряння вугілля складу $W^P = 4,5\%$; $A^P = 9\%$; $S^P = 4,1\%$; $O^P = 5,5\%$; $N^P = 1,6\%$; $H^P = 4,2\%$; $C^P = 71,1\%$;

$$Q_B^P = 4,187 [81C^P + 300H^P - 26(O^P - S^P)] = 4,187 [81 \cdot 71,1 + 300 \cdot 4,2 - 26(5,5 - 4,1)] = 29\ 100 \text{ кДж}/kg [6984 \text{ ккал}/kg];$$

$$Q_H^P = 4,187 [81C^P + 246H^P - 26(O^P - S^P) - 6W^P] = 4,187 [81 \cdot 71,1 + 246 \cdot 4,2 - 26(5,5 - 4,1) - 6 \cdot 4,5] = 28\ 200 \text{ кДж}/kg [6732 \text{ ккал}/kg].$$

Приклад 2. Визначити теплоту згоряння коксувального газу складу $H_2S = 0,4\%$; $C_2 = 2,3\%$; $C_2H_4 = 1,9\%$; $O_2 = 0,8\%$; $C = 6,8\%$; $H_2 = 57,5\%$; $CH_4 = 22,5\%$; $N_2 = 7,8\%$;

$$Q_B = 4,187 [30,5 \cdot 6,8 + 30,5 \cdot 57,5 + 95,3 \cdot 22,5 + 152,5 \cdot 1,9 + 60 \cdot 0,4] = 18500 \text{ кДж}/m^3 [4422 \text{ ккал}/m^3];$$

$$Q_H = 4,187 (30,5 \cdot 6,8 + 25,8 \cdot 57,5 + 85,9 \cdot 22,5 + 143 \cdot 1,9 + 55,2 \cdot 0,4) = 16450 \text{ кДж}/m^3 [3925 \text{ ккал}/m^3].$$

Для порівняльної оцінки теплової цінності різних видів палива введене поняття теплового еквівалента палива, яким називають відношення теплоти згорання даного палива до теплоти згорання умовного палива, прийнятої рівною $Q_B^P = 29310 \text{ кДж}/kg$ [7000 ккал/kg],

$$E_m = \frac{Q_B^P}{29310} \left[\frac{Q_B^P}{7000} \right].$$

Таблиця 2.7 – Теплові еквіваленти палива

Найменування палива і марка	Тепловий еквівалент
Мазут малосірчистий марки 10	1,425
Донецьке кам'яне вугілля "К", рядове	0,969
Донецький антрацит (середнє значення для всіх марок)	0,934
Доменний газ $Q_H^C = 3820 \text{ кДж}/m^3$ [910 ккал/m ³]	0,13
Коксувальний газ $Q_H^C = 16400 \text{ кДж}/m^3$ [3925 ккал/m ³]	0,56
Природний газ Дашавського родовища $Q_H^C = 34700 \text{ кДж}/m^3$ [8467 ккал/m ³]	1,21

Для газоподібного палива значення теплового еквівалента відноситься не до одиниці маси, а до об'ємної одиниці палива – 1 м³. У табл. 2.7 приведені теплові еквіваленти ряду видів палива.

Тверде паливо. Все викопне тверде паливо має рослинне походження. У залежності від геологічного віку воно розділяється на торфи, буре вугілля і кам'яне вугілля. Буре вугілля містить до 50% золи і 20% вологи, у зв'язку з чим є паливом невисокої якості. Теплота згорання його коливається в межах 10500 – 21000 кДж/кг [2500 – 5000 ккал/кг]. Воно застосовується головним чином для одержання штучного газоподібного палива, а також для випалювання казанів. Кам'яне вугілля – паливо дорожче, ніж буре вугілля. Вміст золи в ньому коливається від 5,5 до 20% і вологи від 2 до 25%. Теплота згорання кам'яного вугілля 17200 – 30800 кДж/кг [4100–7350 ккал/кг]. Кам'яне вугілля застосовується як для безпосереднього опалення печей, так і для одержання з них штучного газоподібного і твердого палива. У нагрівальних печах найбільш зручне для спалювання вугілля з великим вмістом летучих складових, тобто довгополум'яне, тому що довге полум'я створює можливість більш рівномірного нагрівання матеріалу в печі.

Антрацит – кам'яне вугілля з невеликою кількістю летучих, у промислових печах застосовується рідко. Вміст золи і вологи в антрациті менший, ніж у кам'яному вугіллі; середня теплота згорання його $Q_n^p = 27400 \text{ кДж/кг}$ [6540 ккал/кг].

Торф є продуктом розкладання різних рослин. За часом утворення він підрозділяється на волокнистий – наймолодший, землистий – середній за віком і смолистий – найстарший, що наближається до бурого вугілля. Теплота згоряння торфу $Q_n^p = 10\ 700 – 12\ 400 \text{ кДж/кг}$ [2650– 2950 ккал/кг]. Торф у печах застосовується винятково для одержання штучного газоподібного палива.

Кокс утворюється з кам'яного вугілля в результаті сухої перегонки (нагрівання без доступу повітря) у камерах коксувальних печей. При цьому з вугілля вилучаються летучі речовини і сухий залишок – кокс містить тільки вуглець і золу. У робочому складі коксу міститься близько 83 – 86% С, 9 – 10% золи і 4 – 5% вологи. Середня теплота згорання коксу 28000 кДж/кг [6650 ккал/кг].

Рідке паливо. У більшості випадків застосовують мазут, що є залишковим продуктом переробки нафти. Якість мазуту як палива визначається його густиною, в'язкістю і температурою застигання. В'язкість – це властивість рідини протистояти переміщенню її часток під впливом діючої на неї сили. Температурую застигання називається

температура, при якій ряд рідин втрачають свою рухливість і переходять у твердий стан. Мазут класифікується по марках; зі збільшенням марки зростають густина і температура застигання мазуту. Характеристика мазутів наведена в табл. 2.8.

Вміст вологи в мазуті знаходиться в межах 1–5%, а золи – до 0,3%.

Таблиця 2.8 – Характеристика мазутів

Марка	Густина	$C^r, \%$	$H^r, в\%$	$O^r + N^r, \%$	$S^r, \%$	Q_H^p	
						кДж/кГ	ккал/кГ
Мазут 20, 40, 60, 100 і 200 малосірчистий і сірчистий	0,91–0,99	86,5–87,6	12,5–10,7	0,6–1	0,4–1	40800–40000	9750–9530
Те ж, високосірчистий	0,925–0,99	85	11,8	0,9	2,3–2,5	40000	9520

Газоподібне паливо. Природний газ – найдевше паливо. З кожним роком частка природного газу в паливному балансі країни підвищується. Головною складовою частиною природного газу є метан. Коксувальний газ, як вказувалося вище, є побічним продуктом виробництва коксу. Як паливо газ застосовується після витягу з нього на хімічному заводі ряду дорогих хімічних продуктів.

Доменний газ виходить при виробництві чавуна в доменних печах. Тому що теплота згоряння доменного газу низька – 3770 – 4190 кДж/м³ (900 – 1000 ккал/м³), то в чистому вигляді він у печах майже не використовується (за винятком коксовых батарей); звичайно його застосовують на металургійних заводах у суміші з коксувальним газом.

Генераторний газ утворюється в результаті газифікації твердого палива в спеціальних установках – газогенераторах. Процес перетворення твердого палива в генераторний газ зводиться до сухої перегонки, при якій виділяються летучі, що містяться в паливі, і неповному горінню. Газогенератори являють собою шахтну піч, у яку зверху завантажується тверде паливо, а знизу подається повітря в кількості, недостатній для повного згоряння палива. Кисень повітря, що надходить через колосникові грани, зустрічає шар розпеченої коксу і вступає з вуглецем у реакцію. У зв'язку з недостатньою для повного згорання кількістю поданого повітря продуктами реакції є CO_2 і С. Проходячи далі через розпечений кокс, CO_2 частково відновлюється вуглецем у

СО по реакції $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. Звичайно в дуття додають пар, який збагачує генераторний газ воднем і окисом вуглецю по реакції $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$, а також запобігає спіканню золи. Пів час руху вгору гарячі гази здійснюють суху перегонку палива, виділяючи з нього летучі і вологу.

2.11 Розрахунки горіння палива. Витрата повітря, склад і кількість продуктів горіння

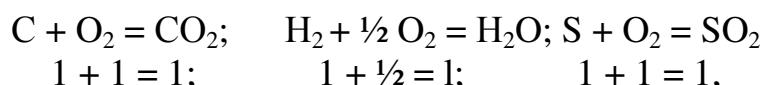
Горіння відповідає процесу окислювання – з'єднанню кисню з горючими елементами палива, що відбувається з великою швидкістю з виділенням тепла і світла. Для виникнення горіння необхідно, щоб реагуючі речовини – пальне і кисень – були доведені до температури запалення, тобто до температури, при якій може відбуватися реакція горіння (табл. 2.9).

При розрахунку горіння палива визначають кількість повітря, що витрачається при спалюванні, кількість і склад продуктів горіння, що утворюються. Ці розрахунки можуть бути виконані за даними елементарного складу палива на основі рівнянь горіння.

Таблиця 2.9 – Температура запалення палива

Паливо	Температура запалення, °C	Паливо	Температура запалення, °C
Кам’яне вугілля	400 – 500	Генераторний газ	700 – 800
Антрацит	700 – 800	Доменний газ	700 – 800
Буре вугілля	250 – 450	Коксуval’ний газ	550 – 650
Кокс	700	Природний газ	700 – 850
Мазут	580		

При цьому, за пропозицією французького вченого Дюлонга, вважають, що весь кисень, що знаходиться в паливі, з’єднаний з воднем. Тому кількість водню, що знаходиться в паливі, при визначенні потребної кількості кисню зменшують. Процес горіння твердого чи рідкого палива можна представити в молекулярних співвідношеннях такими рівняннями:



тобто 1 кмоль вуглецю, з’єднувшись з 1 кмолем кисню, дає 1 кмольуглекислоти; 1 кмоль водню, з’єднувшись з 0,5 кмоля кисню, дає 1

кмоль водяника пари; 1 кмоль сірки, з'єднувшись з 1 кмолем кисню, дає 1 кмоль сірчистого ангідриду. Оскільки на горіння 1 кмоля вуглецю витрачається 1 кмоль кисню, 1 кмоля водню – 0,5 кмоля кисню і 1 кмоль сірки – 1 кмоль кисню, то на горіння 1 кг вуглецю буде потрібно 1/12 кмоля, 1 кг водню – 0,5 · 1/2 кмоля і сірки – 1/32 кмоля кисню, де 12, 2 і 32 відповідно молекулярні маси вуглецю, водню і сірки. Отже, виходячи з елементарного складу палива, кількість кисню, необхідна для згорання палива в теоретичних умовах, можна одержати з рівняння

$$O_2 = \frac{1}{12} \cdot \frac{C}{100} + \frac{1}{4} \cdot \frac{H - \frac{O}{8}}{100} + \frac{1}{32} \cdot \frac{S}{100} \text{ кмоль/кг}, \quad (2.31)$$

чи

$$\begin{aligned} O_2 &= \left(\frac{1}{12} \cdot \frac{C}{100} + \frac{1}{4} \cdot \frac{H - \frac{O}{8}}{100} + \frac{1}{32} \cdot \frac{S}{100} \right) \cdot 22,4 = \\ &= \frac{\frac{1}{12}C + \frac{1}{4}\left(H - \frac{O}{8}\right) + \frac{1}{32}S}{100} 22,4 \text{ м}^3 / \text{кг}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

де C , H , O і S – процентний вміст у паливі вуглецю, водню, кисню і сірки; 22,4 – об'єм 1 кмоля кисню в 1 м³ у нормальних умовах. Кількість азоту повітря, введеного з цією кількістю кисню, буде

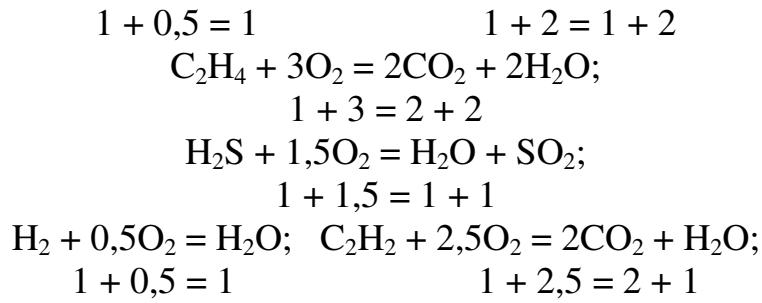
$$N_2 = \frac{\frac{1}{12}C + \frac{1}{4}\left(H - \frac{O}{8}\right) + \frac{1}{32}S}{100} \cdot 22,4 \cdot \frac{79}{21} \text{ м}^3 / \text{кг}, \quad (2.33)$$

де $\frac{79}{21}$ – об'ємне відношення змісту азоту і кисню в повітрі. Кількість повітря буде

$$\begin{aligned} L_0 &= \frac{\frac{1}{12}C + \frac{1}{4}\left(H - \frac{O}{8}\right) + \frac{1}{32}S}{100} \cdot 22,4 + \frac{\frac{1}{12}C + \frac{1}{4}\left(H - \frac{O}{8}\right) + \frac{1}{32}S}{100} \cdot 22,4 \cdot \frac{79}{21} = \\ &= \frac{1,87C + 5,6\left(H - \frac{O}{8}\right) + 0,7S}{21} = \\ &= 0,089C + 0,267H + 0,033(S - O) \text{ м}^3 / \text{кг}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

В розрахунку горіння газоподібного палива відсоток кожного газу, що входить до складу палива, приймають за 1 кмоль його в 100 кмолях суміші. Виходячи з рівнянь горіння газів:





одержують потрібну кількість кисню й азоту:

$$O_2 = 0,01(0,5CO + 2CH_4 + 3C_2H_4 + 1,5H_2S + + 0,5H_2 + 2,5C_2H_2 - O_2) \text{ мг/м}^3; \quad (2.35)$$

$$N_2 = 0,01 \cdot 79/21 \cdot (0,5CO + 2CH_4 + 3C_2H_4 + 1,5H_2S + + 0,5H_2 + 2,5C_2H_2 - O_2) \text{ мг/м}^3; \quad (2.36)$$

Кількість повітря буде

$$S = O_2 + N_2 = 0,04762(0,5CO + 2CH_4 + 3C_2H_4 + 1,5H_2S + + 0,5H_2 + 2,5C_2H_2 - O_2) \text{ мг/м}^3; \quad (2.37)$$

У наведених розрахунках визначалася теоретична кількість повітря, необхідного для повного згорання 1 кг, чи 1 м³ палива, за умови повної відсутності в продуктах горіння кисню. Практично для повного згорання палива потрібно підведення повітря в кількості, що перевищує теоретично необхідну, тому що важко досягти ідеального змішування повітря з паливом. Відношення практично введеного повітря до теоретично необхідного називається коефіцієнтом надлишку повітря і позначається *n*:

$$n = \frac{L_n}{L_0}, \quad (2.38)$$

де *L_n* – практично введена кількість повітря в м³ (на 1 кг, чи 1 м³ палива); *L₀* – теоретично необхідна кількість повітря в м³ (на 1 кг чи, 1 м³ палива).

Чим гірше змішування повітря з паливом, тим більший коефіцієнт надлишку повітря приходиться приймати для повного його спалювання. Найбільш важко досягти гарного змішування при спалюванні твердого палива і легше при спалюванні газоподібного. Виходячи з цього, коефіцієнт надлишку повітря при спалюванні твердого палива приймають *n* = 1,3-1,5, рідкого *n* = 1,1 – 1,15 і газоподібного *n* = 1,05 – 1,1.

Кількість і склад продуктів горіння палива визначають аналогічно розрахунку витрати повітря, виходячи з приведених вище рівнянь горіння. При згоранні твердого чи рідкого палива 1 кг С дає 1/12 кмоля, чи 1/12 · 22,4 м³ CO₂; 1 кг H₂ дає 1/2 кмоля, чи 1/2 · 22,4 м³ H₂O; 1 кг S дає 1/32 кмоля, чи 1/32 · 22,4 м³ SO₂. До отриманих від з'єднання з киснем C, H і S продуктам горіння варто додати вологу – H₂O = W/18 · 22,4, м³ і азот – N₂ = N/28 · 22,4 м³, що містяться в паливі і пере-

ходять у продукти горіння, а також азот повітря, що йде на горіння. Кількість продуктів згорання 1 кг рідкого чи твердого палива буде дорівнювати

$$V_0 = 0,224 \left[\frac{C}{12} + \frac{H}{2} + \frac{W}{18} + \frac{S}{32} + \frac{N}{28} + \left(\frac{C}{12} + \frac{H - \frac{O}{8}}{4} + \frac{S}{32} \right) \frac{79}{21} \right] = \\ = 0,224 \left[\frac{W}{18} + \frac{H + \frac{O}{8}}{4} + \frac{N}{28} + \left(\frac{C}{12} + \frac{H - \frac{O}{8}}{4} + \frac{S}{32} \right) \frac{1}{0,21} \right] m^3 / kg, \quad (2.39)$$

де C, H, S, O, W і N – відповідно вміст у відсотках по масі елементарного складу палива, а член $0,224 \left(\frac{C}{12} + \frac{H - \frac{O}{8}}{4} + \frac{S}{32} \right) \frac{79}{21}$ – кількість

азоту повітря. При горінні $100 m^3$ газоподібного палива кількість CO_2 , H_2O и SO_2 у продуктах згорання складе

$CO_2 = CO_2 + CO + CH_4 + 2C_2H_4 + 2C_2H_2 m^3$; $H_2O = H_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + C_2H_2 + H_2S m^3$; $SO_2 = H_2S m^3$. Звідки кількість продуктів згоряння $1m^3$ газоподібного палива буде дорівнювати:

$$V_0 = [CO_2 + CO + 3CH_4 + 4C_2H_4 + 3C_2H_2 + H_2 + 2H_2S + N_2 + \\ \frac{79}{21} \left(\frac{CO}{2} + 2CH_4 + 3C_2H_4 + \frac{3}{2}H_2S + \frac{H_2}{2} + \frac{5}{2}C_2H_2 - O_2 \right)] 0,01 m^3 / m^3,$$

де CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2 , H_2S , N_2 і W відповідають елементарному складу газу в об'ємних відсотках, а кількість азоту повітря

$$\frac{79}{21} \left(\frac{CO}{2} + 2CH_4 + 3C_2H_4 + \frac{3}{2}H_2S + \frac{H_2}{2} + \frac{5}{2}C_2H_2 - O_2 \right) 0,01.$$

Вище визначали кількість продуктів горіння при теоретичній кількості повітря. При коефіцієнті надлишку повітря більше 1 у продукти згоряння перейде надлишкове повітря $L_n - L_0 = L_0 (n - 1)$ і кількість їхня буде дорівнювати

$$V_n = V_0 + L_0 \cdot (n - 1) m^3 / m^3 \quad (2.40)$$

У зв'язку з тим, що розрахунок горіння палива за елементарним складом трудомісткий і найчастіше при виробництві теплотехнічних розрахунків відсутній повний аналіз його, для технічних розрахунків звичайно використовують формули наближеного розрахунку горіння, наведені в табл. 2.10.

Таблиця 2.10 – Формули для наближених розрахунків по спалюванню палива

Визначувана величина	Формула	
	при Q_h^p в кДж	при Q_h^p в ккал
Теоретична кількість повітря, необхідна для згорання 1 кг чи 1 м^3 палива $L_0, \text{ м}^3/\text{кг}$ твердого,	$\frac{1,01}{4187} Q_h^p + 0,5$	$\frac{1,01}{1000} Q_h^p + 0,5$
рідкого,	$\frac{0,85}{4187} Q_h^p + 2$	$\frac{0,85}{1000} Q_h^p + 2$
газоподібного з $Q_h^p < 16750 \text{ кДж}/\text{м}^3$ (4000 ккал/ м^3)	$\frac{0,875}{4187} Q_h^p$	$\frac{0,875}{1000} Q_h^p$
те ж, з $Q_h^p > 16750 \text{ кДж}/\text{м}^3$ (4000 ккал/ м^3)	$\frac{1,09}{4187} Q_h^p - 0,25$	$\frac{1,09}{1000} Q_h^p - 0,25$
Теоретична кількість продуктів згорання від 1 кг чи 1 м^3 палива $V_0, \text{ м}^3/\text{кг}$ Твердого	$\frac{0,89}{4187} Q_h^p + 1,65$	$\frac{0,89}{1000} Q_h^p + 1,65$
Рідкого	$\frac{1,11}{4187} Q_h^p$	$\frac{1,11}{1000} Q_h^p$
газоподібного з $Q_h^p < 16750 \text{ кДж}/\text{м}^3$ (4000 ккал/ м^3)	$\frac{0,725}{4187} Q_h^p + 1$	$\frac{0,725}{1000} Q_h^p + 1$
те ж, з $Q_h^p > 16750 \text{ кДж}/\text{м}^3$ (4000 ккал/ м^3)	$\frac{1,14}{4187} Q_h^p + 0,25$	$\frac{1,14}{1000} Q_h^p + 0,25$

Приклад. Визначити кількість повітря, необхідну для згорання природного газу з $Q_h^p = 35600 \text{ кДж}/\text{м}^3$ [8510 ккал/ м^3], і об'єм продуктів горіння при коефіцієнті надлишку повітря $n = 1,05$.

$$L_0 = \frac{1,09}{4187} Q_h^p - 0,25 = \frac{1,09}{4187} 35600 - 0,25 = 9,05 \text{ м}^3 / \text{м}^3;$$

$$L_n = L_0 \cdot n = 9,05 \cdot 1,05 = 9,5 \text{ м}^3 / \text{м}^3;$$

$$V_0 = \frac{1,14}{4187} Q_h^p + 0,25 = \frac{1,14}{4187} 35600 + 0,25 = 9,95 \text{ м}^3 / \text{м}^3;$$

$$V_n = V_0 \cdot (n - 1) = 9,95 \cdot 9,05(1,05 - 1) = 10,4 \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

Температура горіння палива. У розрахунок горіння палива входить також визначення температури його горіння. Розрізняють калориметричну і дійсну температуру горіння палива. Калориметричною температурою горіння називається та температура, якої б набули утворені продукти горіння при повному згоранні палива і за умови, що тепло не іде в навколошній простір, тобто залишається в продуктах горіння. У цьому випадку тепломісткість продуктів горіння від 1 кг, чи 1 м³ палива буде дорівнювати:

$$Q_h^p = c^{e.n.} \cdot t_k \cdot V_n^{e.n.} \quad (2.41)$$

$$\text{чи } t_k = \frac{Q_h^p}{c^{e.n.} \cdot V_n^{e.n.}},$$

де $c^{e.n.}$ – середня теплоємність вологих продуктів горіння при тиску 760 мм рт. ст. у межах температур від 0°C до t_k у кДж/(м³·град) [ккал/(м³·град)]; t – калориметрична температура горіння в °C; $V_n^{e.n.}$ – об’єм вологих продуктів горіння на 1 кг, чи 1 м³ палива в м³.

Формулу (2.41) можна представити у вигляді

$$Q_h^p = t_k (c_{CO} \cdot V_{CO_2} + c_{CO} \cdot V_{CO} + c_{H_2O} \cdot V_{H_2O} + \dots), \quad (2.42)$$

де c_{CO} , c_{CO_2} , c_{H_2O} – теплоємності CO₂, CO, H₂O і т. д. у кДж/(м³·град) [ккал/(м³·град)]; V_{CO} , V_{CO_2} , V_{H_2O} – об’єм CO₂, CO, H₂O і т. д. у м³ на 1 кг), чи 1 м³ палива.

Оскільки теплоємність залежить від температури, то в обох випадках одержують одне рівняння з двома невідомими. Розв’язок цих рівнянь виконують методом інтерполяції. Для практичних цілей можна використати простішу формулу (2.41), що дає досить точний результат.

Приклад. Визначити калориметричну температуру горіння природного газу $Q_h^p = 35600$ кДж/м³ [8510 ккал/м³] при коефіцієнті надлишку повітря $n = 1,05$. Як підраховано вище, об’єм продуктів горіння $V_n^{e.n.} = 10,4$ м³/м³, звідки $i_n^{e.n.} = 3420$ кДж/м³ [818 ккал/м³]. Задаємося температурою 2000°C; при цьому теплоємність продуктів горіння дорівнює 1,69 кДж/(м³·град) [0,404 ккал/м³·град)], а $i_n^{e.n.} = 1,69 \cdot 2200 = 3720$ кДж/м³ [886 ккал/м³], що більше 3420 кДж/м³. Задаємося температурою 2000°C, при цій температурі ($i_n^{e.n.} = 1,67 \cdot 2000 = 3340$ кДж/м³ [796 ккал/м³]), що менше 3420 кДж/м³.

Очевидно, калориметрична температура горіння лежить між 2200 і 2000°C. Інтерполюючи, знаходимо

$$200.....(3720 - 3340) = 380 \text{ кДж/м}^3;$$

$$\Delta t^\circ \dots (3420 - 3340) = 80 \text{ кДж/м}^3;$$

$$\Delta t^\circ = \frac{200 \cdot 80}{380} \approx 43^\circ; t_\kappa = 200 + 43 = 2043^\circ C.$$

Калориметричну температуру горіння можна підвищити шляхом підігріву повітря чи повітря і газу (при роботі на газоподібному паливі). У цьому випадку тепломісткість продуктів горіння підвищується за рахунок фізичного тепла, внесеного підігрітим повітрям чи повітрям і газом, а отже, підвищується і температура горіння.

$$t_\kappa = \frac{Q_h^P + c_\Gamma t_\Gamma + c_{n_{ov}} t_{n_{ov}} L_n}{t^{e.n.} \cdot V_n^{e.n.}} {}^\circ C, \quad (2.43)$$

де c_Γ і $c_{n_{ov}}$ – теплоємності газу і повітря в $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$ [$\text{ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$]; t_Γ і $t_{n_{ov}}$ – температура підігріву газу і повітря в ${}^\circ C$; L_n – практична кількість повітря в $\text{м}^3/\text{м}^3$ чи $\text{м}^3/\text{кг}$; $t^{e.n.}$ – тепломісткість газів, що відходять, при $t_{n_{ov}} {}^\circ C$ у $\text{Дж}/\text{м}^3$ [$\text{ккал}/\text{м}^3$].

Дійсна температура горіння завжди нижча за калориметричну, тому що, по-перше, при високій температурі відбувається розкладання вуглекислоти і водяної пари, що супроводжується поглинанням тепла, і, по-друге, під час горіння частина тепла втрачається через кладку в навколошнє середовище і передається матеріалу, поміщенню в печі. Відношення дійсної температури до калориметричної німецький учений Г.Банзен запропонував називати пірометричним коефіцієнтом печі. Пірометричний коефіцієнт для печей лежить у межах від 0,5 до 0,85, зокрема для обертової печі 0,65-0,75.

Приклад. До якої мінімальної температури необхідно підігрівати повітря для одержання в робочому просторі мартенівської печі, яка опалюється розрахованим вище природним газом, температури $t = 2750 {}^\circ C$. При пірометричному коефіцієнти, рівному 0,72, калориметрична температура горіння повинна скласти $t_n = \frac{1750}{0,72} = 2430 {}^\circ C$. При цій

температурі тепломісткість продуктів горіння 1 м^3 газу повинна бути $Q_{\text{пр.гір.}} = 1,715 \cdot 2430 \cdot 10,4 = 43200 \text{ кДж}/\text{м}^3$ [10350 $\text{ккал}/\text{м}^3$], де 1,715 – теплоємність продуктів горіння при $t = 2430 {}^\circ C$ в $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$; 10,4 – кількість продуктів горіння 1 м^3 природного газу в м^3 . Отже, за рахунок підігріву повітря необхідно додати $Q_{\text{пр.гір.}} - Q_h^P = 43200 - 35600 = 7600 \text{ кДж}/\text{м}^3$ [1830 $\text{ккал}/\text{м}^3$] газу. На горіння 1 м^3 газу, як підраховано, йде $L_n = 9,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ повітря. Отже, тепломісткість повітря повинна бути $i_{\text{пов.}} = 7600 : 9,5 = 800 \text{ кДж}/\text{м}^3$ [191 $\text{ккал}/\text{м}^3$]. Задаємося температурою підігріву повітря $t_{\text{пов.}} = 600 {}^\circ C$. При цьому тепломісткість повітря буде дорівнює ($i_{\text{пов.}} = 1,362 \cdot 600 = 817 \text{ кДж}/\text{м}^3$ [195 $\text{ккал}/\text{м}^3$]), що більше 800 $\text{кДж}/\text{м}^3$ [191 $\text{ккал}/\text{м}^3$]. Задаємося температурою $500 {}^\circ C$. При цій температурі $t_{\text{пов.}} = 1,345 \cdot 500 = 670 \text{ кДж}/\text{м}^3$ [161 $\text{ккал}/\text{м}^3$], що менше 800

кДж/м³ [191 ккал/м³]. Інтерполюючи, одержуємо необхідну температуру підігріву повітря, рівну 590°C (практично повітря в регенераторах мартенівських печей підігривають до 1200 – 900°C).

Якщо піч працює на низькокалорійному газі, що підігрівається, то враховується також фізичне тепло, внесене ним. Підігрів газу і повітря часто здійснюють і при достатній температурі горіння з метою економії палива і поліпшення умов горіння.

2.12 Обертові циліндричні печі

Обертова циліндрична піч являє собою порожній сталевий циліндр, футерований усередині вогнетривкими виробами й обертовий навколо своєї осі (рис. 2.5). Циліндр трохи нахилений до горизонталі і тому матеріали, що завантажуються в нього, пересипаються при його обертанні і пересуваються від високого кінця до низького, назустріч продуктам згоряння палива, що спалюється в пальниках, встановлених у нижньому торці барабана.

Невеликі обертові печі застосовують для виробництва керамзиту (спучених глин), а також для випалу вапна і гіпсу. У більших обертових печах виконують випал каустичного і металургійного магнезиту і шамоту. Найбільше поширення обертові печі одержали у виробництві цементного клінкера, що є вихідним матеріалом у виробництві цементу.

Сировина, що надходить на завод, дробиться, дозується і направляється в резервуари, обладнані особливими пристроями для перемішування маси, куди подається також велика кількість води. У процесі перемішування сировини з водою утвориться сметаноподібна маса, називана шламом, що після додаткового здрібнювання на спеціальних млинах подається в шлам-басейн – у резервуари великих розмірів, обладнані мішалками. Після витримки в них протягом декількох доби шлам по системі трубопроводів надходить у розподільні баки, відтіля – в обертові печі на випал. Вологість шламу в середньому складає 33-38%, але може коливатися і ширших межах у залежності від видів сировини.

Печі за довжиною умовно розбиті на ряд зон, у кожній з яких сировинна суміш (шлам), що надходить у піч, у міру просування від верхнього, холодного, до нижнього, гарячого кінця печі проходить такі стадії:

1) у зоні підсушування відбувається випарювання вільної вологи. Температура газів на початку зони: 800-1000°C, наприкінці 200-250°C, гартованого матеріалу відповідно 250 і 25°C, робочої поверхні футеровки 800 і 70°C. Футеровка покрита шаром шлаку і піддається

дії гартованого матеріалу;

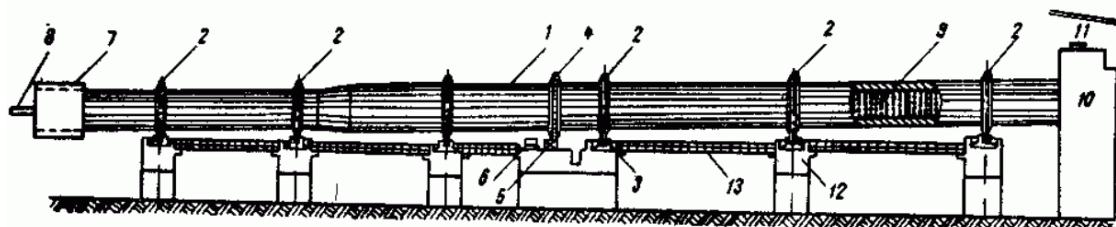


Рисунок 2.5 – Обертова барабанна піч:

1 – барабан; 2 – бандажі; 3 – опорні ролики; 4 – зубцюватий вінець; 5 – редуктор; 6 – електродвигун; 7 – голівка печі з холодильниками; 8 – подача палива; 9 – ланцюгова зона; 10 – пилосаджувальна камера; 11 – завантажувальна лійка; 12 – фундаменти; 13 – переходні площасти

2) у зоні підігріву відбувається вигорання органічних речовин і видалення хімічно зв’язаної води зі складових глини. Температура газів на початку зони 1250°C , наприкінці 1100°C , гартованого матеріалу відповідно 500 і 250°C , робочої поверхні футеровки 920 і 80°C . Футеровка піддається дії гранульованого порошкоподібного матеріалу;

3) у зоні кальцинування протікають основні реакції розкладання CaCO_3 на CaO і CO_2 . Температура газів на початку зони 1600°C , наприкінці 1250°C , гартованого матеріалу відповідно 900 і 500°C , робочої поверхні футеровки 1320 і 920°C . Футеровка піддається дії гранульованого матеріалу;

4) у зоні екзотермічних реакцій переважають основні реакції у твердому стані між CaO і SiO_2 ; Al_2O_3 і Fe з утворенням $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, зміст якого в готовому клінкері складає $50\text{-}65\%$, і $3\text{CaCO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($10\text{-}15\%$). Температура газів у зоні 1600°C , гартованого матеріалу на початку зони 900°C , наприкінці 1400°C , робочої поверхні футеровки відповідно 1400 і 1320°C . На футеровку впливає клінкер у рідкій фазі. На поверхні футеровки утворюється захисна обмазка (гарнісаж);

5) у зоні спікання відбувається спікання з частковим плавленням матеріалу і посилено протікають реакції. Температура газу в зоні 1600°C , гартованого матеріалу 1400°C , робочої поверхні футеровки на початку зони 1450°C , наприкінці 1400°C . На футеровку впливає рідка фаза клінкера, утворивши на її поверхні захисну обмазку;

6) у зоні охолодження готовий продукт – клінкер остигає до $1000\text{-}1100^{\circ}\text{C}$. Футеровка піддається стиранию розпеченими твердими шматками клінкера і різкому охолодженню .холодним повітрям.

Клінкер, який виходить з печі при температурі $1000\text{-}1100^{\circ}\text{C}$, охолоджується в зовнішніх холодильниках, розташованих навколо печі

чи під піччю, до температури близько 100°C і подається на склад, де і зберігається до помелу. Під часи помелу в спеціальних млинах до клінкера додають до 1-3% гіпсового каменю $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для уповільнення схоплювання цементу і до 15% гідралічних добавок (гранулюваних доменних шлаків і ін.), що здешевлює вартість цементу. Після помелу цемент витримують в ємностях (силосах) протягом 15-20 діб, що забезпечує досягнення стандартних термінів схоплювання, а потім упаковують у тару і направляють споживачам.

Корпус печей зварюється з листової сталі товщиною 50-60 мм. Для полегшення монтажу корпус печі спочатку збирається у вигляді окремих обичайок (царг), що встановлюють на опори і потім з'єднують один з одним (зварюють). До корпуса печі кріпляться 7-9 бандажів зі сталевого обробленого ліття, якими піч спирається на опорні ролики, установлені під кутом 4° до горизонту. Підшипники опорних роликів установлюють на металевих рамках, зв'язаних із залізобетонними фундаментами печі анкерними болтами.

На середній опорі встановлюють контрольні ролики, що починануть обертатися (це слугує сигналом про ненормальну роботу установки) тільки в тому випадку, якщо відбувається зсув корпуса вздовж осі печі. Поблизу цієї опори розташований і зубцюватий вінець (ведуча шестерня), за допомогою якої піч через редуктор електродвигуна приводиться в обертання.

Живлення печі шламом здійснюється через верхній кінець печі по тічці від ковшового живильника. Паливом для обертових печей служать газ, мазут і вугільний пил. Печі для одержання цементного клінкера, як правило, опалюють вугільним пилом, що подається з нижньої торцевої сторони печі за допомогою пиловугільних пальників. Пальники являють собою дві труби – одна усередині іншої, причому по внутрішній трубі подається вугільний пил і первинне повітря (15-30% від загальної його витрати) і по кільцевому каналу між двох труб вторинне повітря (85-70%). Продукти горіння і гази віддаляються з печі через пилевловлювальні камери в димар. Пилевловлювальні камери з електрофільтрами, у яких відбувається осадження цементного пилу, що виносиється з печі продуктами горіння, з'єднуються з верхнім кінцем печі за допомогою ущільнювачів, що запобігають підсмоктуванню зовнішнього повітря.

У “холодному” кінці печі до корпуса кріплять ланцюги, що збільшують теплообмінну поверхню зони в 7-5 рази. Довжина ланцюгової зони 12-22 м.

Про ефективність роботи обертових печей судять по питомому об'єму клінкера, тобто по річній продуктивності, віднесененої до 1 m^2 робочій поверхні футеровки, по тепловій потужності і тепловій напру-

зі зони горіння.

При нормальних умовах роботи теплові напруги в зоні горіння складають близько $350\ 000 \text{ Вт}/\text{м}^2$ [$300\ 000 \text{ ккал}/\text{м}^3 \times r$], а питома продуктивність різних печей – 16-24 кг клінкера на 1 м^2 футеровки в 1 год.

Для високопродуктивної роботи обертових печей велике значення має підбір вогнетривів і ретельне виконання її футеровки. Футеровка печей забезпечує запобігання дії високих температур на корпус, зменшення теплових втрат зовнішньої поверхні печі і передачу тепла гартоованому матеріалу.

У зв'язку з цим футерувальні матеріали обертових печей повинні мати високу міцність і твердість, необхідну вогнетривкість, стійкість проти хімічного впливу гартованого матеріалу, термічною стійкістю в умовах різких коливань температур і тепlopровідність, що забезпечує необхідну температуру на корпусі печі. Цим вимогам більш-менш задовольняють вироби, виготовлені спеціально для футеровки обертових печей, у тому числі: шамотні марки “Ц” – клин торцевий: Ц-1; Ц-1А; Ц-2; Ц-3; клин ребровий: Ц-4, Ц-5 і – Ц-6; багатошамотні марки “ЦМ” - клин торцевий: ЦМ-1, ЦМ-1А, ЦМ-2, ЦМ-3, ЦМ-4 і ЦМ-5; клин ребровий: ЦМ-6, ЦМ-7, ЦМ-8 і ЦМ-9; хромомагнезитні вироби випалювальні марки “ХМЦ” і безвипалювальні марки “БМХЦ”; магнезито-хромітні марки “МХЦ” і периклазошпинелідні марки “ПШЦ”.

Хромомагнезитові, магнезито-хромітові і периклазошпинелідні вогнетривкі вироби зазначених вище марок випускаються у вигляді торцевого двостороннього клина 10 типорозмірів для печей різних діаметрів і різних зон футеровки печей.

Футеровка обертових печей складається з окремих суміжних ділянок, що укладаються мокрим чи сухим способом із прокладкою між цеглинами металевих пластин товщиною 1,25-2 мм. Футеровку ведуть подовжніми рядами з перев'язкою поперечних швів суміжних рядів. Для перев'язки поперечних швів використовують спеціальні перев'язні цеглини, що кладуть на початку і кінці подовжнього ряду даної ділянки. При кладці порогів футеровка виконується кільцями.

Найбільш розповсюдженими для випалу клінкера є печі таких розмірів (у м): $3,6 \times 150$; $4,5 \times 135$; $4,5 \times 170$ і 5×185 (перші цифри позначають діаметр печі, другі – її довжину).

Останнім часом в основному будують печі $4,5 \times 170$ і 5×185 м з добовою продуктивністю до 2000 т клінкера. Розроблено проект печі діаметром 7 м і довжиною 230 м, продуктивністю 3000 т клінкера за добу.

Печі $4,5 \times 135$ м. Зона довжиною 21,8 м – із клінкера-бетону – 1 масова доля цементу марки 400 і 4,5 масові долі клінкера крупністю 3-8 мм; зона довжиною 37,2 м – багатошамот класу А з вмістом Al_2O_3

не менше 8%; зона довжиною 44,8 м – багатошамот з вмістом Al_2O_3 не менше 39%; зона довжиною 5,1 м – високоглиноземниста цегла з вмістом Al_2O_3 не менше 62%; зона довжиною 20,2 м – магнезитохромітова цегла; зона довжиною 2,3 м – високоглиноземниста цегла з вмістом Al_2O_3 не менше 62% і зона довжиною 3,6 м – багатошамотна цегла класу А з вмістом Al_2O_3 не менше 39%.

Обертові печі для випалу інших видів продукції ПП (вапняку, шамоту, магнезиту) за принципом роботи й основних конструктивних вузлів практично мало відрізняються від печей для випалу цементного клінкера. Особливістю є те, що печі для випалу шамоту мають спеціальний холодильник у вигляді обертового барабана, розташованого під піччю (біля нижнього кінця печі), у якому охолоджується обпалений шамот, що вивантажується з печі. У коротких печах для випалу клінкера підсушку, підігрів і кальцинування сировини (з вологістю 8-15%) роблять на конвеєрному кальцинаторі – гратці, що рухається, а високотемпературні процеси і спікання здійснюють у печі. Сировину підігривають на гратах викидними газами з обертової печі, причому гази можуть двічі проходити через шар сировини; при цьому теплообмін дуже ефективний, і процес підготовки сировини на гратах відбувається скоріше, ніж в обертових печах.

В останні роки в дослідному порядку здійснюється футеровка обертових печей із блоків жаростійкого бетону. Впровадження блоко-вої футеровки цього виду печей дозволяє mechanізувати працю обслуговуючого персоналу і забезпечити виконання робіт у стислий термін, що особливо важливо при їхньому ремонті. На декількох обертових печах були зафутеровані окремі ділянки з бетону: 1) 500 кг рідкого скла густиною 1,30 (на 1 м³ бетону), 150-210 кг технічного глинозему марки ГЗ, 1890 кг магнезитового (металургійного) порошку марки МПК-88 і 1010 кг тонкомолотого магнезиту з залишком на ситі № 0,088 20%; 2) 330 кг рідкого скла густиною 1,30 (на 1 м³ бетону), 700 кг портландцементу марки 400, 1200 кг шамоту класу А дробленого з максимальним розміром зерен до 20 мм і тонкомолотого шамоту класу А із залишком на ситі № 0,088 5-10%.

Крім наведених складів бетону блокова футеровка виконувалася з інших складів, причому досвід експлуатації печей із блоковою футеровою показав, що найбільш перспективними є бетони на силікатних в'яжучих (рідке скло) і фосфатному зв'язуванню з високоглиноземистими заповнювачами, тому що вони мають термомеханічні властивості і мають досить високу температуру деформації під навантаженням при високій механічній міцності в нагрітому стані.

Розмір блоків 700×892×1008×230 мм, маса близько 500 кг. У печах діаметром 4 м таких блоків (на жаростійкому розчині) укладається

в одне кільце 12 шт. Забивання замка виконується штучними вогнетривкими виробами.

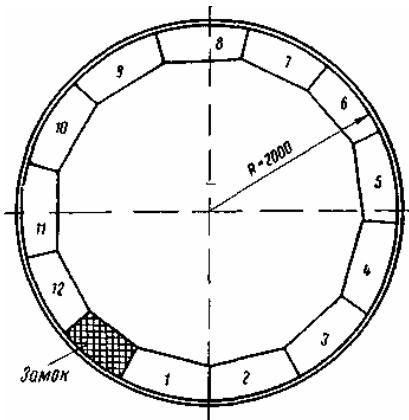


Рисунок 2.6 – Футеровка обертових печей блоками з жаростійкого бетону

При підземному введенні боровів передбачають прорізи для їхнього введення, а стакан захищають від впливу температури футеровою товщиною не менше 1 цегли; вистилку дна стакану заглиблюють на 250-500 мм нижче оцінки вистилки боровів, створюючи заглиблення для збирання золи (рис. 2.7). При температурах викидних газів до 300 °C між стінкою склянки і футеровкою залишають повітряний зазор 50 мм, а при більш високих температурах – до 100-150 мм, заповнюваний теплоізоляційним матеріалом. Верхній обріз склянки виступає над рівнем планування не менш ніж на 150 мм.

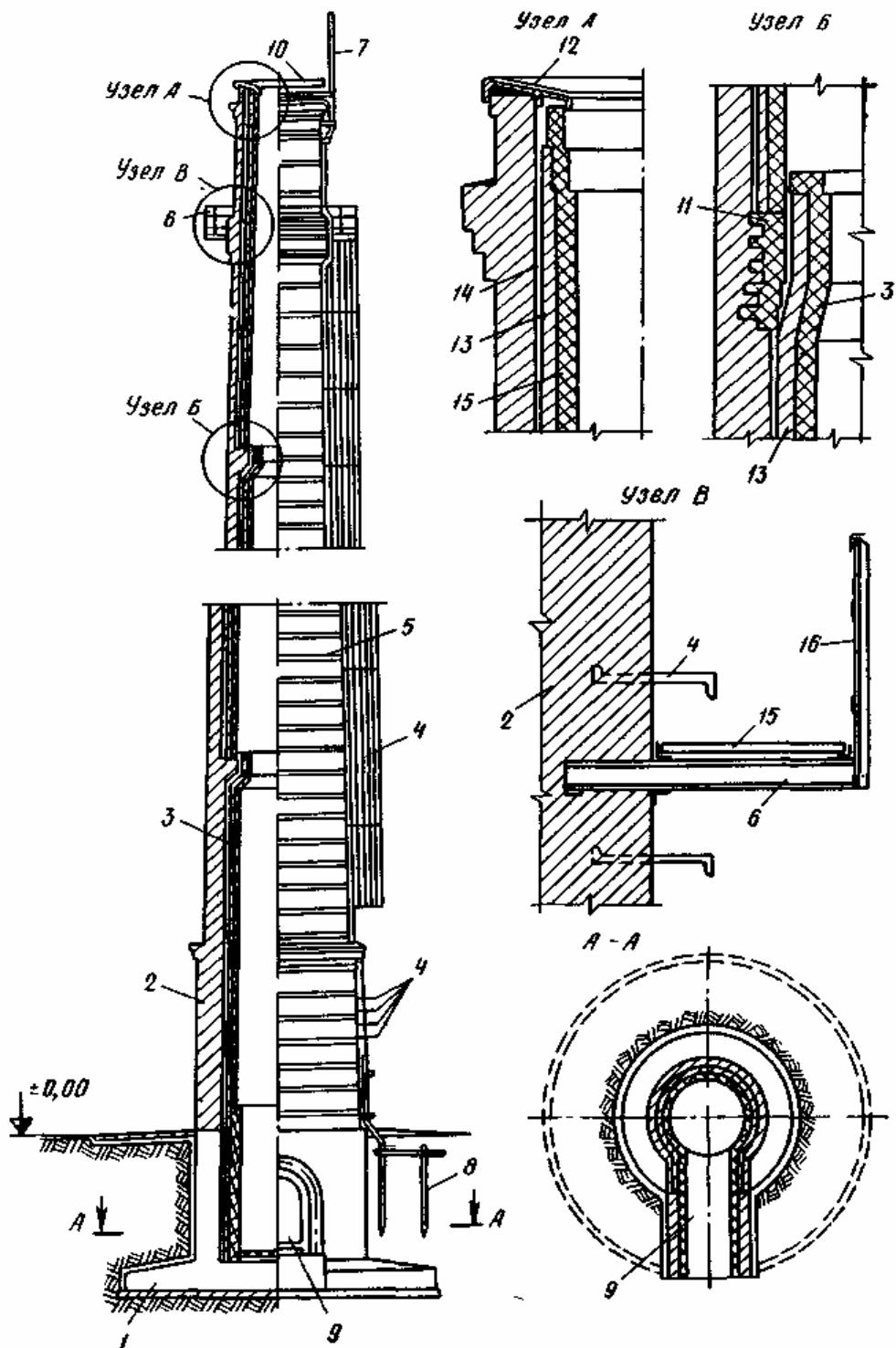


Рисунок 2.7 – Цегельний димар:

1 – фундамент; 2 – ствол; 3 – футеровка; 4 – ходові скоби з огороженням; 5 – стяжні кільця; 6 – балки світлофорної площасти; 7 – блискавковідвід; 8 – заземлення блискавковіводу; 9 – введення борова; 10 – голівка; 11 – виступ під футеровку; 12 – чавунний ковпак; 13 – діатомітова цегла; 14 – повітряний зазор; 15 – настил; 16 – огороження

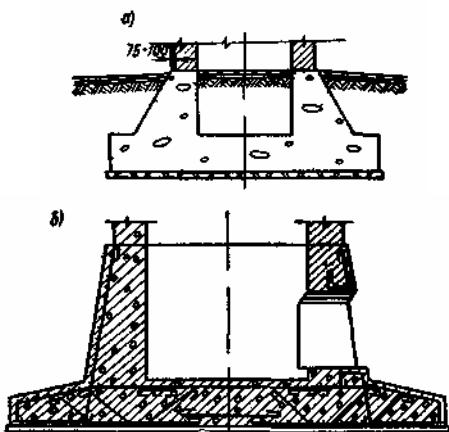


Рисунок 2.8 – Фундаменти цегельних димарів: *а* – бетонний; *б* – залізобетонний

Товщину стінок стакану вгорі роблять на 50-100 мм більше товщини стінки ствола труби, а при обпиранні на стакан футеровки – на 50-100 мм більше сумарної товщини ствола, теплоізоляції і футеровки.

Плиту фундаментів армують сітками зі стрижнів круглого чи пе-ріодичного профілю, розташованими у верхній і нижній зонах плити. При температурі вище 300°C стакан фундаменту також армують сіткою, що розташовується на зовнішній поверхні стакану. При товщині стінки стакану більш 1 м арматуру встановлюють і по внутрішній сто-роні стінки. Вертикальна арматура стакану заводиться в плиту. За на-явності умов для утворення усередині труби конденсату внизу труби передбачають пристрій для його збору і відводу.

Ствол труби звичайно являє собою усічений конус з нахилом зо-внішніх граней у межах 0,02-0,03. Цоколь ствола часто роблять цилін-дричної форми.

У труб невеликої висоти (до 40–50 м) стовбур буває іноді цилінд-ричної форми. Ствол труби по висоті розбивається на пояси з товщи-ною стін, що поступово зменшується догори. Перехід від одного пояса до іншого здійснюється за рахунок внутрішніх уступів кладки, вели-чина яких для труб нормальної цегли складає півцеглини. Висоту по-ясів приймають з розрахунку в залежності від власної маси і зовніш-ніх навантажень, звичайно 10-15 м.

Товщина верхнього пояса ствола при діаметрі устя до 3 м пови-нна бути не менше 1 цеглини і при діаметрі більше 3 м – не менше 1,5 цеглин, а висота при товщині в 1 цеглину більше 12 м. Труби висо-тою 100 м мають товщину стін унизу близько 1000 мм.

Висоту цоколя вибирають з урахуванням архітектурних вимог і оцінки введення надземних боровів. У верхній частині цоколь закін-чується східчастим карнизом з відливом з цементного розчину. При

надземних боровах у цоколі залишають прорізи для їхнього введення, що перекривають напівциркульною аркою чи залізобетонною перемичкою. Між конструкцією підходящого борова і кладкою ствола залишають зазор 20 мм, заповнюваний азбестом, змоченим у глинняному розчині.

Для збору золи в цоколі труби часто передбачають бункер. Зола віддаляється через затвор, розташований внизу бункера. При введенні двох чи трьох боровів, для того щоб гази, що виходять з одного борова, не перебивали тягу в інших, у трубі влаштовують роздільну стінку до відмітки вище верха прорізу приблизно на половину його висоти. Голівку ствола труби архітектурно прикрашають, для чого на ній випускають карниз, горизонтальні пояси з нішами і т.п. Для стоку дощової води на верхньому обрізі ствола і карниза роблять цементний відлив. На трубах діаметром більше 2 м кладка голівки зверху захищається ковпаком, що складається з чавунних сегментів.

При зведенні труб у сейсмічних районах передбачається армування ствола труби шляхом закладки у шви кладки вертикальної і горизонтальної арматури. Стрижні вертикальної арматури виготовляють довжиною не більше 3 м і встановлюють у вертикальні шви кладки рівномірно по колу ствола з кроком не менше, ніж у 1 цеглину (260 мм) і на відстані не менше півцеглини (125 мм) від зовнішньої поверхні кладки. При арматурі діаметром 10-12 мм шви в місцях установки арматури дозволяється робити товстішими до 14 мм; при більшому діаметрі арматури в місцях установки стрижнів цеглу приколюють.

Стикування вертикальної арматури здійснюють шляхом нахлестки не менше 30 діаметрів стрижнів, які стикуються. Гаки в арматурі відгинають під прямим кутом і під час установлення звертають до внутрішньої поверхні ствола. Стики розташовують врозбивку – в одному горизонтальному перетині повинно знаходитися не більше 50% загального числа стиків вертикальних стержнів. Кільцева арматура виконується зі складених стержнів діаметром 8 мм, що закладаються в горизонтальні шви кладки через чотири ряди кладки по висоті ствола труби.

Футеровку ствола труби виконують також окремими поясами, що спираються на уступи нижчезасташованого поясу ствола. При температурах до 300°C між футеровкою і кладкою ствола залишають зазор у 50 мм, при температурах вище 300°C і великих товщинах стін ствола між футеровкою і кладкою прокладається шар ізоляції (найчастіше мінераловатні мати). Для кладки ствола труби застосовують звичайну глиняну цеглу пластичного пресування нормальної чи лекальної марки не нижче 100.

Кладку ведуть на складному розчині марки 25-100 (з розрахунку).

Футеровку при температурі до 500°C виконують із звичайної глиняної цегли: до 350°C на складному розчині і вище – на шамотно-цементному, а при температурі вище 500°C – із шамотної цегли на шамотно-цементному розчині. При наявності агресивних газів у трубах передбачають антикорозійний захист.

Гарнітура. Для сприйняття температурних напруг, що виникають при нагріванні ствола газами, що відходять, його зовні охоплюють стяжними кільцями. Кільця виконують у вигляді окремих ланок зі сталевої смуги товщиною 6-10 мм, що з'єднуються між собою стяжними замками. Відстань між кільцями приймається з розрахунку, однак воно повинно знаходитися в межах 0,5-1,5 м.

У місцях примикання підвідних боровів і монтажних прорізів стяжні кільця замінюють трьома-п'ятьма круглими стрижнями діаметром 8 мм в одному шві, покладеними близче до зовнішньої поверхні кладки через 2-4 ряди (з розрахунку). З боків прорізу в кладку ствола закладають вертикальні стержні діаметром 8 мм із закладенням кінців стержнів на глибину не менш 30 діаметрів.

Для підйому людей на трубу в кладку ствола в міру його зведення закладають зовні ходові скоби, виконані з круглої сталі діаметром 20-25 мм. Через кожні 10 м роблять скобу більшого розміру з відкідною планкою, що використовується для відпочинку при підйомі робітників на трубу. Іноді скоби влаштовують і з внутрішньої сторони ствола для закріплення в них стійки крана-укосини під час зведення труби. На трубах висотою більш 50 м зовнішні скоби обгороджують металевою сіткою.

На всіх трубах висотою 50 м і більше для попередження літаків влаштовують світлофорні площасти, що спираються на металеві кронштейни, забиті в кладку ствола. На трубах, що є лінійною перешкодою, світлофорні площасти влаштовують через 50 м по висоті ствола. На трубах, що є аеродромною перешкодою, світлофорні площасти влаштовують через 30 м. Верхня світлофорна площастика влаштовується на 5 м нижче верхнього обріза ствола. На кожній світлофорній площастиці встановлюють 4 світильники з рубіновими стеклами. Віднесення труб до лінійної чи аеродромної перешкоди уточнюється в місцевому управлінні цивільного повітряного флоту.

Грозозахист димаря складається з блискавкоприймача – газових труб, закріплених на голівці труби і з'єднаних між собою сталевою смugoю чи тросом, струмовідводного проводу з оцинкованого троса чи круглої сталі і заземлення – газових труб, заглиблених у землю й об'єднаних смugовою сталлю.

2.13 Тепловий баланс печі

Одержане в печі тепло від згоряння палива чи перетворення електричної енергії в теплову, за рахунок фізичного тепла, внесеного підігрітим повітрям, що йде для горіння палива, а також за рахунок екзотермічних реакцій, що відбуваються в печі, – витрачається на нагрівання і плавлення матеріалів, ендотермічні реакції, утрати тепла з газами, що відходять з печі, і в навколошнє середовище (через кладку, отвори і т.п.).

Крім цього, частина теплотворності палива губиться в зв'язку з неповним хімічним згоранням палива, а також у зв'язку з механічною втратою частини палива (із золою у твердого палива, витік чи газу ма-зуту через нещільноті газомазутопроводів, топки). У плавильних пе-чей тепло витрачається також на нагрівання і плавлення шлаків.

Витрата тепла на нагрівання і плавлення матеріалів і шлаків і ен-дотермічні реакції називають корисною витратою тепла. Відношення корисної витрати тепла Q_i до хімічного тепла палива, виражене у від-сотках, називається коефіцієнтом корисної дії печі (к. к. д.) чи коефі-цієнтом корисного паливовикористання (к. к. п.):

$$\mu = \frac{Q_1}{BQ_h^p} 100\%. \quad (2.44)$$

К. к. д. печей коливається від 10 до 80% у залежності від призначения і конструкції печі, температури газів, що відходять, і виду пали-ва.

Тепловий баланс печі може бути виражений рівністю

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \text{ Bm (ккал/год)}, \quad (2.45)$$

де Q – загальний прихід тепла;

Q_1 – корисно витрачене тепло;

Q_2 – утрати тепла з газами, що відходять з печі;

Q_3 – втрати тепла від хімічної неповноти згоряння;

Q_4 – втрати тепла від механічної неповноти згоряння;

Q_5 – втрати тепла в навколошнє середовище.

a) Прихід тепла складається з тепла, яке одержується від згорян-ня палива, тепла, внесеного підігрітим повітрям і паливом, і тепла ек-зотермічних реакцій:

$$Q = BQ_h^p + Bc_b t_b L_0 + Bc \tau t \tau + Q_{вк3} Bm \text{ [ккал/год]}, \quad (2.46)$$

де B – годинна витрата палива в кг/год або $m^3/\text{год}$; Q_h^p – теплота зго-ряння палива в $\text{кДж}/\text{кг}$ [ккал/кг] чи $\text{кДж}/m^3$ [ккал/ m^3]; c_b і $c \tau$ – середні теплоємності повітря і палива в інтервалі температур від 0°C до тем-ператури підігріву t_b і $t \tau$ у $\text{кДж}/(m^3 \cdot \text{град})$ [ккал/($m^3 \cdot \text{град}$)]; t_b і $t \tau$ – те-мпература підігріву повітря і палива в °C; $Q_{вк3}$ – тепло всіх екзотермі-

чних реакцій; L_0 – кількість повітря, теоретично необхідного для спалювання одиниці палива в $\text{м}^3/\text{кг}$ чи $\text{м}^3/\text{м}^3$. Для безупинно працюючих печей тепловий баланс складається за 1 год роботи, для періодично працюючих печей – за весь період роботи.

б) Корисна витрата тепла

$$Q_2 = G_{\text{мат}} c_{\text{мат}} t_{\text{мат}} + G_{\text{шлак}} c_{\text{шлак}} t_{\text{шлак}} + Q_{\text{т.п}} + Q_{\text{енд}} \quad \text{Вт [ккал/год]}, \quad (2.47)$$

де G і $G_{\text{шлак}}$ – кількість матеріалів і шлаку в кг/год ; $c_{\text{мат}}$ і $c_{\text{шлак}}$ – середні теплоємності матеріалів і шлаку $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{град})$ $\text{ккал}/(\text{кг}\cdot\text{град})$; $t_{\text{мат}}$ і $t_{\text{шлак}}$ – температури нагрівання матеріалів і шлаку в град ; $Q_{\text{т.п.}}$ – прихована теплота плавлення у $\text{Вт} [\text{ккал}/\text{год}]$; $Q_{\text{енд}}$ – тепло ендотермічних реакцій у $\text{Вт} [\text{ккал}/\text{год}]$.

в) Втрати тепла з газами, що відходять

$$Q_3 = BV_{\text{ых}} c_{\text{уих}} t_{\text{уих}}, \quad \text{Вт [ккал/год]}, \quad (2.48)$$

де $c_{\text{уих}}$ – середня теплоємність газів, що відходять з печі у $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{град})$ $[\text{ккал}/(\text{кг}\cdot\text{град})]$; $t_{\text{уих}}$ – температура газів, що відходять, у $^{\circ}\text{C}$.

Як видно з рівняння, втрата з газами, що відходять, тим більше, чим вище їхня температура і чим більше обсяг газів, що відходять, від згоряння 1 кг чи 1м^3 палива (тобто чим більше коефіцієнт надлишку повітря). Якщо в печі має місце втрата газів через вікно, то

$$Q_2 = (BV_{\text{п}} - V_{\text{вик}}) c_{\text{уих}} t_{\text{уих}} \quad \text{Вт [ккал/год]}, \quad (2.49)$$

де $V_{\text{вик}}$ – кількість газів, що вибиваються через вікна, у $\text{м}^3/\text{год}$ (див. нижче розрахунок Q_5^3).

г) Втрати тепла від хімічної неповноти згорання, якщо паливо спалюється безполум'яним способом, практично відсутні. При полум'яному спалюванні палива їх приймають

$$Q_3 = (0,01 - 0,03)BQ_{\text{н}}^{\text{п}} \quad \text{Вт [ккал/год]}. \quad (2.50)$$

д) Втрати від механічної неповноти згоряння приймаються:

$$Q_4 = K B Q_{\text{н}}^{\text{п}} \quad \text{Вт [ккал/год]}, \quad (2.51)$$

де K – для твердого палива 0,03-0,05, для рідкого палива 0,01, для газоподібного палива 0,02-0,03.

е) Втрати тепла в навколошнісередовищі

$$Q_5 = Q_5^1 + Q_5^2 + Q_5^3 + Q_5^4 \quad \text{Вт [ккал/год]}, \quad (2.52)$$

де Q_5^1 – втрати тепла через кладку і закриті заслінки печі;

Q_5^2 – втрати тепла випромінюванням через відкриті вікна;

Q_5^3 – втрати тепла з газами, що вибиваються через вікна;

Q_5^4 – втрати тепла на охолоджувані водою поверхні.

1) Втрати тепла через кладку і закриті заслінки тепlopровідністю

Втрати тепла тепlopровідністю підраховуються окремо для різних ділянок кладки і заслінок у залежності від температури внутрішньої поверхні їх і термічного опору кладки за формулами:

$$Q_5^1_{\text{кл}} = \frac{t_{\text{кл}} - t_e}{\frac{s_1}{\lambda_1} + \frac{s_2}{\lambda_2} + 0.06} F_{\text{кл}} \quad Bm [\text{ккал/год}], \quad (2.53)$$

$$Q_5^1_{\text{засл}} = \frac{t_{\text{кл}} - t_e}{\frac{S}{\lambda} + 0.06} F(1 - \psi) \quad Bm [\text{ккал/год}], \quad (2.54)$$

де $Q_5^1_{\text{кл}}$ і $Q_5^1_{\text{засл}}$ – втрати тепла тепlopровідністю через кладку і заслінку у Bm [ккал/год]; $t_{\text{кл}}$ і t_e – температури нагрівання внутрішньої поверхні кладки і повітря в $^{\circ}\text{C}$; S , S_1 , S_2 , λ_1 , λ_2 , λ – товщина (у m) і тепlopровідність у $Bm/(m \cdot \text{град})$ [у $\text{ккал}/(m \cdot \text{год} \cdot \text{град})$] відповідної ділянки чи кладки заслінки; 0,06 – тепловий опір від стінки до повітря при коефіцієнті тепловіддачі $\alpha = 20 \quad Bm/(m^2 \cdot \text{град})$ [17 $\text{ккал}/(m^2 \cdot \text{год} \cdot \text{град})$]; ψ – частка часу протягом години, коли заслінка відкрита.

Втрати тепла через закриті заслінки без охолодження водою вікон методичних нагрівальних печей приблизно можна прийняти рівними $4650 \quad Bm/m^2$ [$4000 \text{ ккал}/(m^2 \cdot \text{год})$]. У цьому випадку формула (58) приймає вигляд

$$Q_5^1 = 4650F(1 - \psi) \quad Bm [4000F(1 - \psi) \text{ ккал/год}]. \quad (2.55)$$

Температуру внутрішньої поверхні кладки приймають з розрахунку чи приблизно на $80-50^{\circ}$ нижче температури газів у печі. За поверхню кладки приймають для великих печей – зовнішню, а для малих – середню геометричну:

$$F_{\text{cp}} = \sqrt{F_{\text{нар}} F_{\text{вн}}}, \quad (2.56)$$

де $F_{\text{нар}}$ і $F_{\text{вн}}$ — площа зовнішньої і внутрішньої поверхні кладки, m^2 . Загальна втрата тепла кладкою і заслінками тепlopровідністю дорівнює сумі втрат тепла всіма ділянками кладки і заслінками

$$Q_5^1 = \sum Q_5^1_{\text{кл}} + \sum Q_5^1_{\text{засл}} \quad Bm [\text{ккал/год}]. \quad (2.57)$$

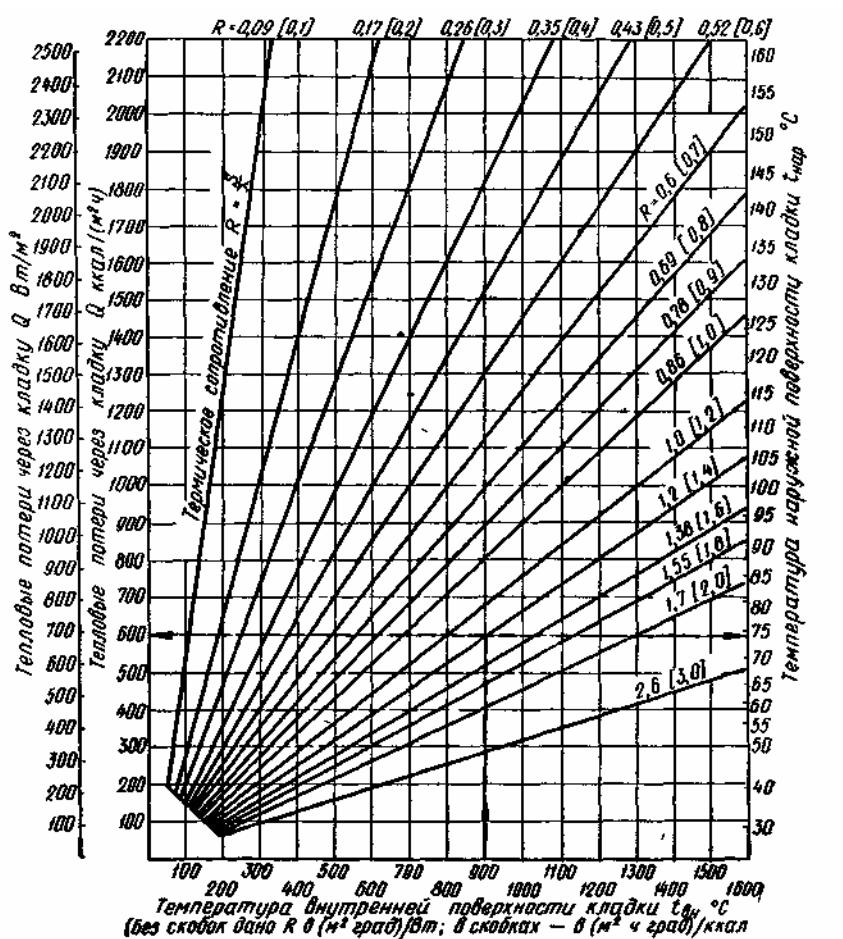


Рисунок 2.9 – Графік для визначення втрат тепла через стіни і температури зовнішньої поверхні стін у безупинно діючих печей

Втрату тепла різними ділянками кладки, а також температуру зовнішньої поверхні можна визначати за графіком, приведеним на рис. 2.9

2) Втрата тепла випромінюванням через відкриті вікна

$$Q_2^5 = \sum qF\theta\psi Bm \text{ [ккал/год]}, \quad (2.58)$$

де q – випромінювання через 1 м² відкритого вікна при температурі печі у Bm/m^2 [ккал/(м²·год)]; F – площа відкритого вікна в м²; θ – коефіцієнт діафрагмування, обумовлений по кривих в залежності від співвідношення ширини і висоти вікна і товщини кладки; ψ – час, протягом якого відкрите вікно, у год.

При розрахунку випромінювання через 1 м² коефіцієнт випромінювання приймають рівним $C=5,7\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ [4,9 ккал/({m}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{град})], а температуру навколошнього середовища – рівну 0°C, тому що вона практично впливу на величину випромінювання не здійснює.

$$Q=5.7\left(\frac{T}{100}\right)^4 \text{ Вт}/\text{м}^2 \left[4,9\left(\frac{T}{100}\right)^4 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{год}) \right], \quad (2.59)$$

де T – середня температура в печі в $^{\circ}\text{C}$

3) Втрати тепла з газами, що виходять

$$Q_5^3 = \sum V_{вых} c_{\tau} t_{\tau} \text{ Вт}[ккал/год], \quad (2.60)$$

де $V_{вих}$ – кількість газів, що вибиваються, при 0°C в $\text{м}^3/\text{год}$ (якщо вікно відкрите не увесь час, то величину беруть відповідно менше); c_{τ} – теплоємність газів, що вибиваються, у $\text{Вт}[(\text{м}^2 \cdot \text{град}) [ккал/(\text{м}^2 \cdot \text{град})]]$; t_{τ} – температура газів, що вибиваються, у $^{\circ}\text{C}$;

$$V_0 = \frac{V_t + V_t'}{1 + \beta t} 3600 \text{ м}^3/\text{год}, \quad (2.60)$$

де V_t – кількість газів, що вибиваються, через відкриті чи вікна через вертикальні щілини закритого вікна в $\text{м}^3/\text{сек}$; V_t' – кількість газів, що вибиваються, через верхню горизонтальну щілину в $\text{м}^3/\text{сек}$;

$$V_t \approx \frac{2}{3} \mu H b \sqrt{\frac{2gH(\gamma_e - \gamma_{\tau})}{\gamma_{\tau}}} \text{ м}^3/\text{сек}. \quad (2.61)$$

$$V_t' \approx \mu H b \sqrt{\frac{2gH(\gamma_e - \gamma_{\tau})}{\gamma_{\tau}}} \text{ м}^3/\text{сек} \quad (2.62)$$

де H – висота чи вікна щілини в m ; b – ширина чи вікна щілини в m ; μ – коефіцієнт витрати, рівний 0,82 для тонких стінок і 0,62 для товстих; γ_e і γ_{τ} – щільність повітря при 0°C і газів, що вибиваються, при даній температурі в $\text{кг}/\text{м}^3$.

4) Втрати тепла на охолоджуваній водою поверхні

Втрати тепла на охолодження $Q_5^4 \text{ Вт} [ккал/год]$ звичайно беруться по практичним даним. Для методичних нагрівальних печей із глісажними охолоджуваними водою трубами втрати тепла, на охолоджувані водою поверхні складають від 125600 до 210000 кДж [від 30000 до 50000 ккал] на 1 m металу, що нагрівається

$$Q_5^4 = \left(\frac{12560 + 21000}{3.6} \right) G \text{ Вт} [(30000 \div 50000) \cdot 9 \text{ ккал/год}]$$

Визначення годинної витрати палива. Якщо в рівняння теплового балансу

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

підставити замість умовних позначок відповідні величини з формул (2.46)-(2.62), то воно прийме вигляд рівняння з одним невідомим B , рівним годинній витраті палива в кг чи м^3 .

$$Q_h^p + Bc_b t_b n L_0^6 + Bc_\tau t_\tau + Q_{екз} = J c_m t_m + J_{шл} c_{шл} t_{шл} + Q_{м.н} + Q_{енд} + (2.63) \\ (BV_{yx} - V_{вик}) c_{yx} t_{yx} + (0.01 \div 0.05) Q_h^p B + \sum Q_5$$

Розв'язуючи це рівняння відносно В, одержують годинну витрату палива в кг чи м³. Отриману величину витрати палива збільшують на 10-20% для покриття неврахованих у розрахунку втрат.

2.14 Розрахунок і конструювання печей

Розрахунок і конструювання печей роблять відповідно до завдання, у якому вказуються: продуктивність печі; температура нагрівання (і режим нагрівання, якщо робота періодична чи термічна); габарити виробів і властивості матеріалу, що нагрівається; вид палива; режим роботи печі – безупинна чи періодична робота; особливі побажання (метод вивантаження і навантаження, бажане розташування вікон і т.д.).

Вибір типу печі. Тип печі вибирають у залежності від вимог, пропонованих до неї, виду технологічного процесу, продуктивності, палива, режиму роботи і т.п. У тих випадках коли можуть бути застосовані печі різних типів, роблять техніко-економічний розрахунок і вибирають найбільш економічну для даного випадку піч.

Визначення розмірів робочого простору печі. Площа пода печі (чи площа поперечного перерізу шахтної печі) визначають виходячи з питомого знімання продукції з 1 м² робочої площині пода (чи поперечного перерізу робочого простору шахтної печі), який називають також напругою площині пода (чи напругою поперечного переріза) печі:

$$F = \frac{J}{g_f}, \text{ м}^3, \quad (2.64)$$

де G – годинна продуктивність печі в кг/год; g_f – питоме знімання продукції з одиниці площині пода (поперечного перерізу чи робочого простору) печі в кг/(м²·год).

У печей для нагрівання металу розрізняють напруженість корисної площині пода g /підлога, де F – уся площа пода від завантажувально-го кінця печі до осі вікна видачі, і активної площині пода g_f /акт, де F – площа пода, зайнятого металом.

Ширину пода визначають з конструктивних міркувань, виходячи з габаритів і методу укладання матеріалу, що нагрівається. Довжина печі виходить як частка від розподілу площині пода на ширину $l = \frac{F}{b}$, м.

Висота зводу над подом також приймається з конструктивних міркувань.

Рекомендується визначати висоту зводу над поверхнею, що нагрівається, за формулою:

$$H = (A + 0,05B) t_r \cdot 10^{-3}, \text{м} \quad (2.65)$$

де A – коефіцієнт, рівний 0,5-0,55 для частин печі з температурою газів менше 900°C і 0,65 – при температурі більше 1500°C (проміжні значення визначають інтерполяцією); B – ширина печі в м ; t_r – температура тієї частини печі, для якої визначають висоту, $^{\circ}\text{C}$.

Для деяких печей характерним є питоме знімання продукції з 1 м^3 об'єму робочого простору печі (тунельні печі, барабанні сушила, що обертаються, печі для випалу цементного клінкера, доменні печі і ряд інших). У цьому випадку об'єм робочого простору печі визначають за формулою:

$$V = \frac{J}{g_v}, \text{м}^3 \quad (2.66)$$

де g_v – питоме знімання продукції з 1 м^3 об'єму робочого простору печі в $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$.

Задаючи з конструктивних міркувань ширину пода і висоту робочого перетину печі h (чи розмірами горизонтального перетину робочого простору), довжину пода (висоту печі) одержують як частку від розподілу об'єму робочого простору на площину поперечного перерізу його

$$l = \frac{V}{bh}, \text{м} \quad \text{чи} \quad h = \frac{V}{bl}, \text{м} \quad (2.67)$$

Визначення методу пересування матеріалу по печі. Метод пересування матеріалу по печі (піч камерна, методична, конвеєрна і т.п.) вибирається з умов продуктивності печі, габаритів і конфігурації виробів, що нагріваються, методу роботи в цеху тощо. В усіх випадках варто віддавати перевагу механізованому просуванню матеріалів по печі.

Вибір системи спалювання палива і розрахунок горіння його. Система спалювання палива вибирається відповідно до виду палива, необхідної температури й атмосфери в печі. Визначення потрібного для горіння кількості повітря L_n , кількості продуктів горіння V_n і температури горіння палива роблять за відповідними формулами.

Визначення передньої витрати палива і розмірів топки. Попередню витрату палива одержують, задаючись витратою тепла на нагрівання 1 кг матеріалу:

$$Y = \frac{Gq}{Q_n^p}, \text{ кг/год}, \quad (2.68)$$

де q – витрата тепла на нагрівання (чи плавлення) матеріалу в $\text{кДж}/\text{кг}$ [$\text{ккал}/\text{кг}$], прийнята за практичними даними.

Одержані зразкову витрату палива в годину, визначають наближені розміри топки, чи пальників форсунок. Площа колосникової гратки для твердого палива R у м^2 визначається по кількості палива, що може бути спалене за 1 год на 1 м^3 гратки, що називається напругою колосникової гратки P_p , і годинної витрати палива B ($\text{кг}/\text{год.}$):

$$R = \frac{B}{P_p}, \quad (2.69)$$

де P_p – напруга колосникової гратки, що допускається, у $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, для кам'яного вугілля воно знаходиться у межах $100\text{-}300 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ (чим більше летучих речовин містить паливо, тим більше значення P_p можна приймати).

Приблизні витрати тепла на 1 кг ПП в обертовій барабанній печі складає $6280\text{-}7535 \text{ кДж}/\text{кг}$.

Розробка ескізу печі. По отриманих розмірах робочого простору і топки, обраному методу пересування матеріалу по печі, способу спалювання палива й обраному типу рекуператора чи регенератора складають ескіз печі.

Складання теплового балансу і визначення витрати палива. Прихід і витрата тепла, а також годинні витрати палива визначають згідно наведеним у цьому підрозділі формулам. Підставляючи у формули (2.47)-(2.52) отриману величину годинної витрати палива, одержують числові значення Q_2 , Q_3 і Q_4 . Для наочності тепловий баланс подають у вигляді таблиці. Для періодично працюючих печей тепловий баланс складають на весь період роботи. При цьому підраховують також витрати тепла на акумуляцію тепла кладкою.

РОЗДІЛ III

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РОЗКЛАДУ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ (ПП)

3.1 Дослідження впливу різних факторів на ступінь розкладу ПП

Термічний розклад ПП є гетерогенним процесом. Швидкість пе-реїгу його залежить від багатьох факторів. Серед них слід відзначити температуру, тривалість реакції, співвідношення компонентів тощо. Вона також в значній мірі визначається поверхнею відновлюальної шихти. При цьому необхідне забезпечення максимального контакту реагуючих фаз. Це означає, що, в першу чергу, необхідно визначити умови протікання процесу в твердій фазі, бо сплавлення компонентів шихти призведе до зменшення поверхні контакту, а, відповідно, і швидкості процесу в цілому.

Вплив гранулометричного складу ПП. Значний вплив на ефективність процесу проявляє ступінь подрібнення ПП. Так, у процесі експериментальних досліджень було виявлено, що при температурі 950°C за 60 хв. ступінь розкладу для ПП з діаметром не більше 0,25 мм становить 97,39%, а для ПП із діаметром 0,5 мм – лише 31,84%. При температурі 1000°C за 60 хв. ступінь розкладу зростає на незначну величину. Результати досліджень по впливу гранулометричного складу представлено в табл.3.1. Збільшення розміру гранул призводить до зменшення реакційної площини поверхні шихти ПП, а, відповідно, до зниження масообміну, що, в свою чергу, призводить до зниження ступеня перетворення шихти ПП в цілому (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Залежність ступеня перетворення шихти ПП від її гранулометричного складу ($\tau=60\text{хв.}$)

Розмір гранул, мм	> 1,0	0,5	0,4	0,3	0,25 і менше
$\epsilon, \%$ при $T=950^{\circ}\text{C}$	24,51	31,84	48,63	79,20	97,39
$\epsilon, \%$ при $T=1000^{\circ}\text{C}$	27,1	36,01	52,30	80,11	97,70

Вплив температури процесу на ступінь перетворення шихти ПП Вплив температурного фактора на ступінь розкладу досліджувався в температурному інтервалі 800÷1100°C. В цьому інтервалі, як показали результати досліджень (M_k становить 3), відновлення протікає в твердій фазі. Тривалість дослідів становила 60 хв. Результати досліджень продано в табл. 3.2. та графічно на рис. 3.1. Із отриманих даних

видно, що розклад шихти при температурі 800°C перебігає уже з достатньою швидкістю. З підвищеннем температури процес прискорюється і при температурі 1000°C досягається практично повне перетворення шихти.

Таблиця 3.2 – Вплив температури на ступінь розкладу шихти

Temperatur- pa, °C	800	850	900	950	1000	1050	1100
$\varepsilon, \%$	$\tau=30\text{хв}$	94,12	95,09	95,47	95,82	96,13	95,46 незн.опл.
	$\tau=60\text{хв}$	95,24	96,07	96,80	97,39	97,70	94,96 незн.опл.
	$\tau=90\text{хв}$	95,59	96,60	97,02	97,41	97,75	оплавл. оплавл.

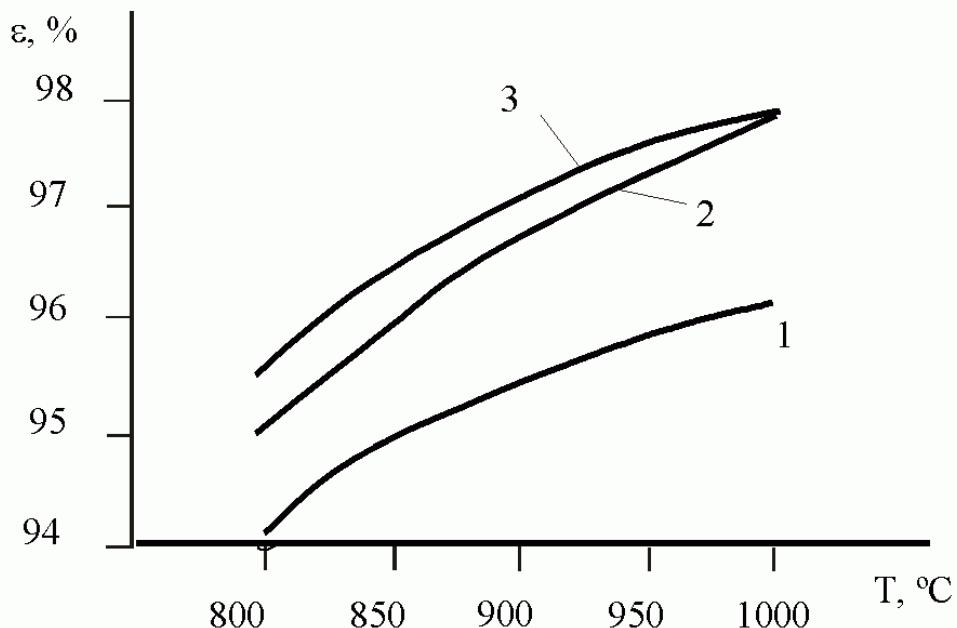


Рисунок 3.1 – Вплив температури на ступінь перетворення шихти:
1 – $\tau=30\text{хв}$, 2 – $\tau=60\text{хв}$, 3 – $\tau=90\text{хв}$, $M_k=3$

В інтервалі температур 800 – 850°C приріст ступеня перетворення становить 0,83%, а в інтервалі температур 950–1000°C приріст зменшується і складає всього 0,31%. Зменшення приросту ступеню перетворення з підвищеннем температури зв'язано, ймовірно, з наближенням процесу до рівноважного стану, а настільки незначне збільшення ступеню перетворення при підвищенні температури на 50°C вказує на можливу дифузійну область протікання процесу.

Підвищення температури вище 1050°C не призводить до збільшення ступеню перетворення у зв'язку з оплавленням і спіканням шихт. Оплавлення шихт зумовлено не тільки порівняно низькою тем-

пературою їх плавлення, а й, очевидно, утворенням евтектичних сумішей. При цьому продукти розкладу були вивчені також за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 3.2).

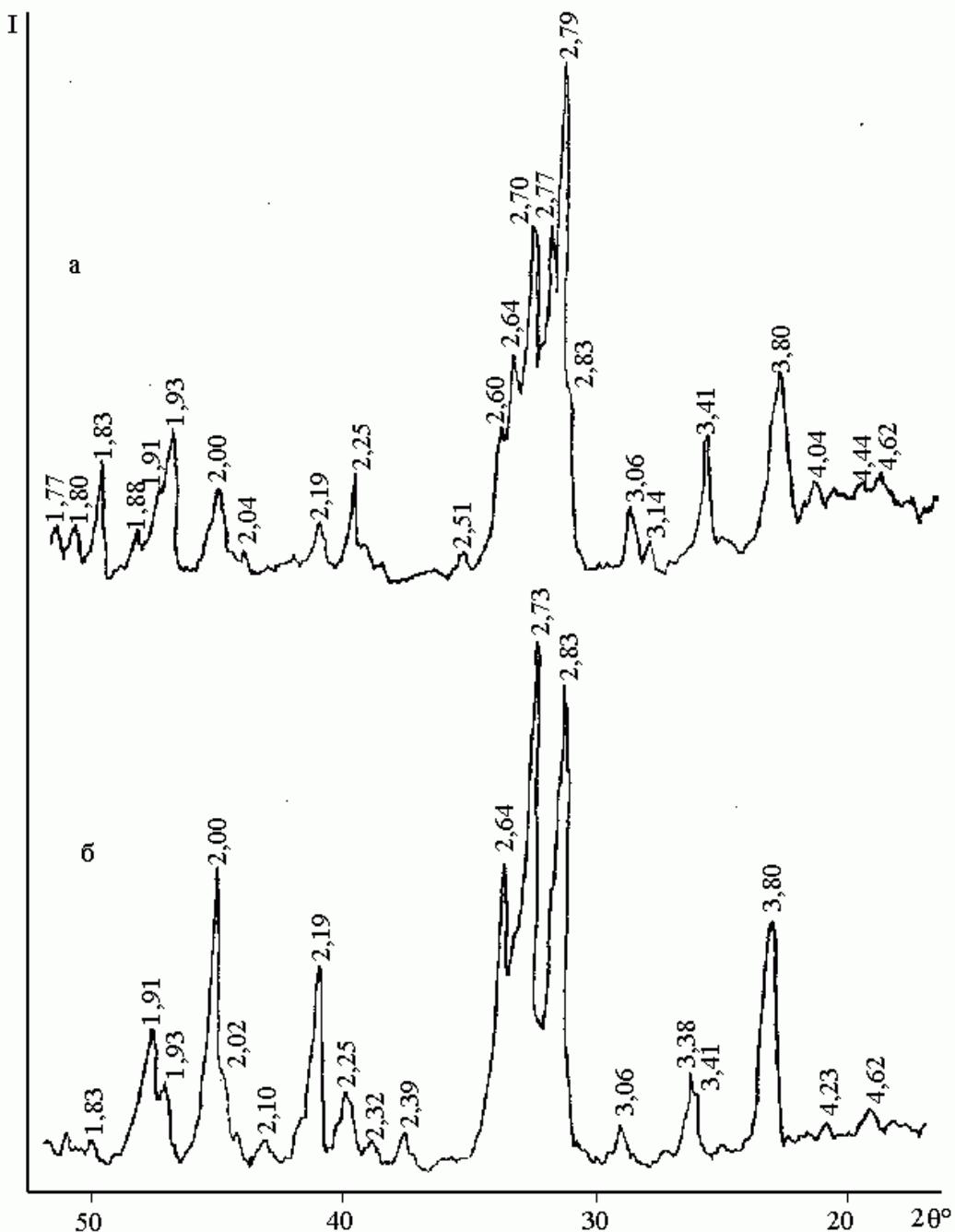


Рисунок 3.2 – Дифрактограма продуктів розкладу при $M_k=3$, $\tau=30$ хв при температурах: а) $T=800^{\circ}\text{C}$; б) $T=900^{\circ}\text{C}$

Дані цієї рентгенограми повністю узгоджуються з теоретичними розрахунками та аналітичними дослідженнями.

Вплив тривалості процесу. Одним із основних факторів, що визначає інтенсивність процесу розкладу, є його тривалість, за яку досягається максимальний ступінь перетворення вихідного продукту. З метою впливу тривалості процесу на ступінь перетворення було проведено ряд дослідів. Зміну швидкості перетворення шихти ПП від тривалості процесу представлено в табл. 3.3 та наочно відтворено на рис. 3.3. Результати дослідів, які приведені на рис. 3.3, показують, що зі збільшенням тривалості процесу ступінь перетворення шихти зростає.

Таблиця 3.3 – Вплив тривалості процесу на ступінь перетворення шихти ПП

Час, хв		15	30	60	90	120
$\epsilon, \%$	T=800°C,	46,72	94,12	95,24	95,59	96,03
	T=850°C	53,10	95,09	96,07	96,60	96,63
	T=900°C,	55,21	95,47	96,80	97,02	97,05
	T=950°C,	56,38	95,82	97,39	97,41	97,45
	T=1000°C,	57,08	96,13	97,71	97,75	97,78

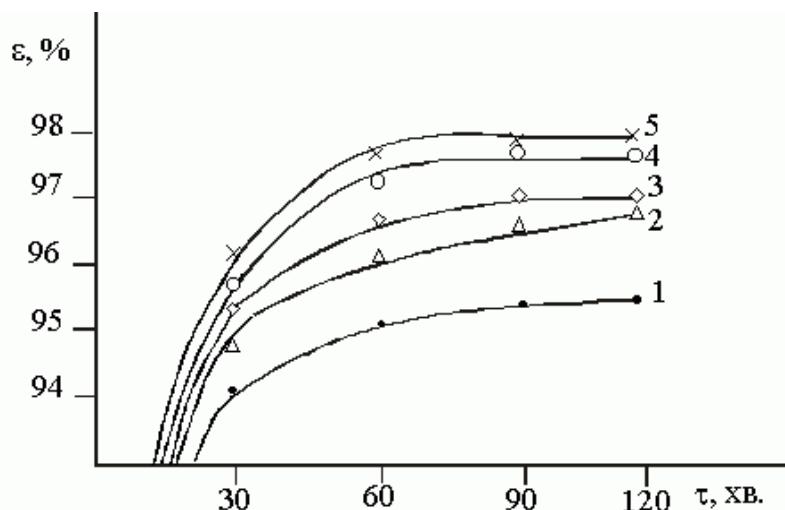


Рисунок 3.3 – Вплив тривалості процесу на ступінь перетворення ПП: 1 – T=800°C, 2 – T=850°C, 3 – T=900°C, 4 – T=950°C, 5 – T=1000°C, M_k = 3

Так, при температурі 950°C і тривалості процесу 30, 60, 90 хв. ступінь перетворення шихти відповідно становить 95,82%, 97,39%, 97,41%. Якщо порівняти ступінь перетворення шихти за 60 і 90 хв., то побачимо, що він зростає на зовсім незначну величину 0,02%. Результат

тати рентгенофазового аналізу (рис. 3.4) повністю підтверджують вищенаведене. Якщо при 30-хв. розкладі інтенсивність піків (2.89, 2.62, 3.22, 2.78, 2.64), ще досить значна, то при 60-хв. відновленні вони майже відсутні. Проте із збільшенням часу відновлення з'являється нова кристалічна фаза – $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (4.04, 4.27, 2.47). На дифрактограмі також наявна аморфна фаза, на що вказує широкий розмитий максимум в діапазоні кутів (2θ) від 16° до 30° .

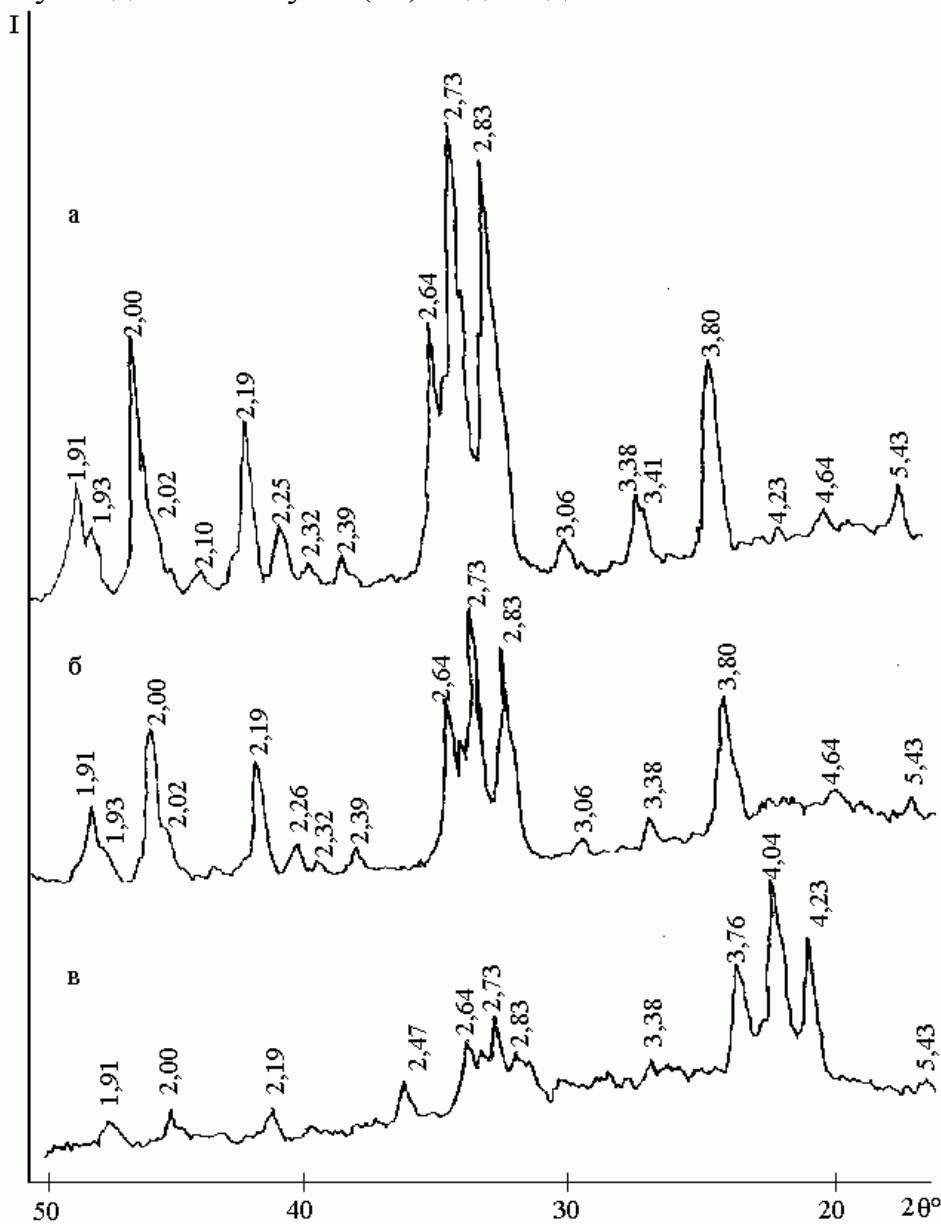


Рисунок 3.4 – Дифрактограма продуктів розкладу при $M_k=3$, $T=900^\circ\text{C}$ в залежності від тривалості процесу: а) $t=30$ хв; б) $t=45$ хв; в) $t=60$ хв

На дифрактограмі (рис. 3.5, а) спостерігається утворення амфотерного продукту з великим дифузним максимумом ($d = 4\text{\AA}$ – середнє значення міжатомної відстані). Рентгенофазовий аналіз продуктів

(рис. 3.5,б), одержаних за температури 1300°C, вказує на наявність вільного SiO_2 в зразку. Рівень фону на дифрактограмі утворює чітко виражений пік, який відповідає розсіюванню від аморфної речовини $d_{\max} = 4\text{\AA}$, характерного для аморфного силікату (рис. 3.5, а).

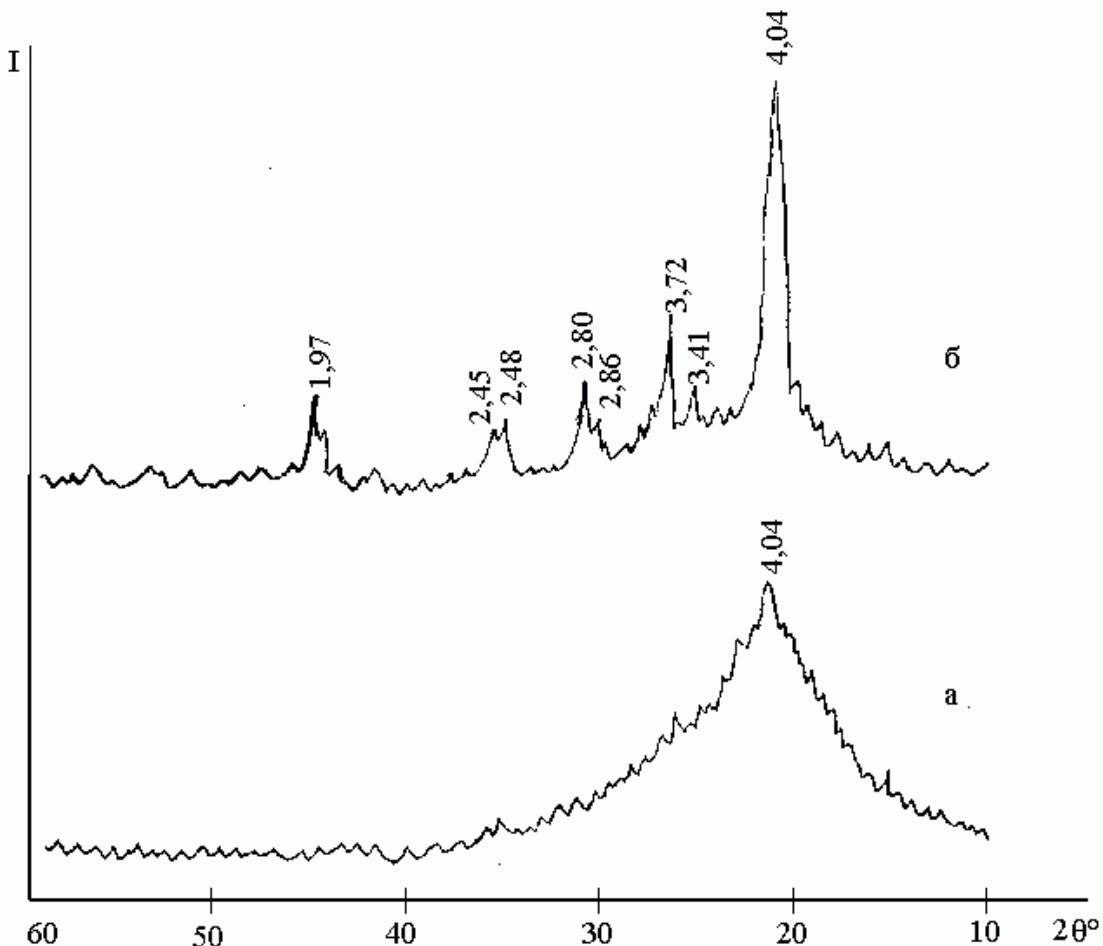


Рисунок 3.5 – Дифрактограма продуктів розкладу ПП: а)
T=800°C; б) T=1300°C

Ці дані вказують на можливість утворення агрегатів з щільним пакуванням атомів, що приводить, з одного боку – до підвищення термічної стійкості системи(її плавлення), а з іншого – спричиняє опір проникненню відновника до системи.

Продукти термічного розкладу можна використовувати у якості добавок використати для покращення, наприклад, цементного клінкеру.

3.2 Аналіз кінетичних характеристик процесу перетворення пестицидних препаратів

Перетворення ПП з флюсуючими та зв'язуючими добавками відбувається через ряд стадій і процесів: адсорбція та хемосорбція газу поверхнею шихти; розрив хімічних зв'язків та руйнування кристалічної структури; десорбція газоподібних продуктів реакції; дифузія і теплоперенос та інші. При цьому дифузія із реакційної зони, тобто із об'єму твердого матеріалу, є лімітуючою стадією процесу. Залежність ступеня перетворення від тривалості процесу описується з допомогою рівняння дифузійної кінетики Гістлінга-Броунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}\varepsilon - (1-\varepsilon)^{\frac{2}{3}} = k\tau, \quad (3.1)$$

де ε – ступінь перетворення ПП, масові частки; τ – час від початку реакції, хв.; k – константа швидкості, хв⁻¹.

Однак, слід зазначити, що цей кінетичний механізм ймовірніше всього описується рівнянням Яндерса:

$$1 - (1 - \varepsilon)^{\frac{1}{3}} = k\sqrt{\tau}. \quad (3.2)$$

Проте, ще точнішим виявляється, все-таки, рівняння Гістлінга:

$$1 - 3(1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3}\varepsilon = k\tau. \quad (3.3)$$

При цьому ступінь перетворення ПП ε відповідає його дифузійному режиму.

Для кінетичного аналізу експериментальних даних використовувалось рівняння “параболічного закону”:

$$x^2 = 2k\tau \text{ або } 1 - \sqrt[3]{1-\varepsilon} = k\sqrt{\tau}. \quad (3.4)$$

Прологарифмувавши останнє рівняння, можна одержати:

$$\lg [-\lg(1 - \varepsilon)] = n \lg \tau + \lg(k \lg \tau), \quad (3.5)$$

де n – кінетичний параметр, значення якого при перетворенні багатокомпонентного ПП $n \approx 0,45 \div 0,6$.

При цьому кубічне рівняння або еквівалентний вираз

$$x = 1 - \varepsilon = \frac{\varphi d^3 \gamma}{\varphi d_0 \gamma} = \frac{d^3}{d_0} \quad (3.6)$$

задовільно описують термічні процеси в інтервалі часу до 10 хв.

де x – кількість речовини, що прореагувала на одному см² реакційної поверхні за час τ ; φ – коефіцієнт форми частинок шихти; γ – густина початкових реагентів і продуктів розкладу; d_0 , d – початковий і змінений в процесі розкладу діаметри частинок ПП.

Треба зазначити, що із збільшенням тривалості процесу понад 30 хвилин значення константи швидкості k зменшується у відповідності до рівняння дифузійної кінетики, рис. 3.6.

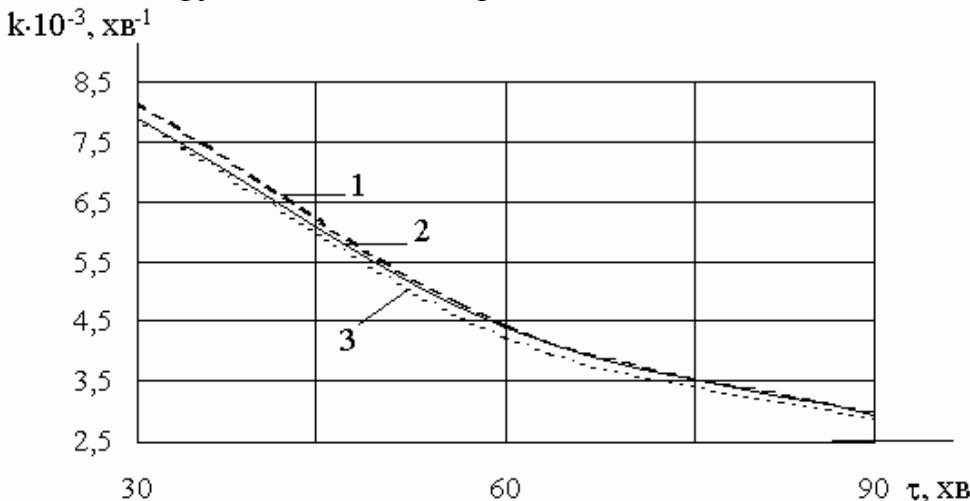


Рисунок 3.6 – Залежність константи швидкості k від тривалості процесу розкладу: 1 – $T=1000^\circ\text{C}$; 2 – $T=950^\circ\text{C}$; 3 – $T=900^\circ\text{C}$

Як випливає з наведеної графічної залежності, константа швидкості після 30 хв., коли розкладалося понад 95% шихти, спадає у відповідності до рівняння. Крім того, досліджувалась і температурна залежність константи швидкості $k = f(T)$. В результаті, відзначається певний вплив температури, а також зміна значення k по мірі росту температури в заданому інтервалі $T = 900 \div 1100^\circ\text{C}$. З цієї графічної залежності випливає, що найбільш оптимальною температурою процесу, коли досягається найвища швидкість реакції, є температура $T = 950 \div 1000^\circ\text{C}$. Такі експериментальні дані свідчать про значні величини енергії активації після того, коли відновилася максимальна можлива кількість фосфатної шихти, а саме: у вказаному вище температурному інтервалі середнє значення енергії активації становить $E_a = 160 \div 180$ кДж/моль. Таке її порівняно велике значення зумовлено різким гальмуванням процесу в результаті необхідності значних енергетичних затрат на розклад незначних залишків ПП. в ядрах зерен. В даному випадку взамін дифузійного характеру процесу, що був на його початку, відбувається перехід в явно кінетичну область. Натомість, коли процес в перші 30 хв. здійснюється активно, енергія активації має набагато нижче значення порядку 14 \div 50 кДж/моль, що цілком віправдано, виходячи з попередніх міркувань та цілого ряду теоретичних гіпотез і експериментальних підтверджень.

Для визначення ефективного значення коефіцієнта дифузії ПП із об'єму при його твердофазному перетворенні був застосований перший закон Фіка. Розрахунки показали, що його ефективні значення

знаходяться в межах $D \approx 10^{-9} \div 10^{-8}$ см²/с, а це повністю відповідає дифузії газів в твердих речовинах (табл. 3.4). Значення Т, k, D взяті для тривалості процесу 30 хв.

Таблиця 3.4 – Зміна констант швидкості і дифузії із зміною температури

Температура, °С	900	950	1000	1050	1100
Константа швидкості, $k \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	4,30	4,45	4,53	3,90	3,74
Коефіцієнт дифузії, $D \cdot 10^{-8}$, см ² /с	1,078	2,408	2,410	0,705	0,523

При цьому було також доведено, що коефіцієнти дифузії значно зростають при підвищенні ступеня дисперсності ПП, тобто характерна їх оберненопропорційна залежність від розміру частинок: $D = f(1/d_0)$, а, значить, від ефективної топологічної площини твердої фази.

Швидкість процесу перетворення залежить від ряду факторів, а саме:

- зовнішньої дифузії;
- внутрішньої дифузії;
- хімічної реакції.

При цьому в залежності від області протікання процесу ступені перетворення ПП пов'язані з часом за такими рівняннями:

а) для області зовнішньої дифузії

$$\tau_1 = \tau_n \cdot \varepsilon, \quad (3.7)$$

для частинок з радіусом R та

$$\tau_n = \frac{\rho R_0 \varepsilon}{3 \beta C} \quad (3.8)$$

для часточок з радіусом R_0 ;

б) для області внутрішньої дифузії

$$\tau_2 = \tau_n \cdot [1 - 3(1-\varepsilon)^{1/3} + 2 \cdot (1-\varepsilon)], \quad (3.9)$$

а для R_0

$$\tau_n = \frac{\rho R_0^2}{6DC}; \quad (3.10)$$

в) для кінетичної області

$$\tau_3 = \tau_n [1 - (1-\varepsilon)^{1/3}] \quad (3.11)$$

для частинок радіуса R, а для частинок з початковим радіусом R_0

$$\tau_n = \frac{\rho R_0}{kC}, \quad (3.12)$$

де τ_n – повний час перетворення; ρ – густина частинок; C – концентрація відновника; k – константа швидкості реакції; β – коефіцієнт масовіддачі; D – коефіцієнт дифузії; ε – ступінь перетворення ПП.

Такі процеси, що можуть протікати у три стадії, здатні переходити з однієї області в іншу, можна представити моделлю частинки з не-взаємодіючим ядром. При цьому вплив різних факторів на швидкість розкладу ПП. розраховувався згідно наведених вище рівнянь. На основі рівнянь розраховуємо відношення часу взаємодії газового відновника з твердими частинками ПП до часу їх повної взаємодії:

а) для зовнішньодифузійної області

$$\frac{\tau_1}{\tau_n} = \frac{3\tau_n \varepsilon \beta C}{\rho R_0 \varepsilon} = \frac{3\tau_n \beta C}{\rho R_0}; \quad (3.13)$$

б) для внутрішньодифузійної області

$$\frac{\tau_2}{\tau_n} = \frac{6\tau_n [1 - 3(1 - \varepsilon)^{1/3} + 2(1 - \varepsilon)] DC}{\rho R_0^2}; \quad (3.14)$$

в) для кінетичної області

$$\frac{\tau_3}{\tau_n} = \frac{\tau_n [1 - (1 - \varepsilon)^{1/3} k C]}{\rho R_0}; \quad (3.15)$$

або у спрощеній формі відповідно:

$$a) \frac{\tau_1}{\tau_n} = \varepsilon; \quad (3.16)$$

$$b) \frac{\tau_2}{\tau_n} = 1 - 3(1 - \varepsilon)^{2/3} + 2(1 - \varepsilon); \quad (3.17)$$

$$b) \frac{\tau_3}{\tau_n} = 1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}; \quad (3.18)$$

Розраховані результати залежності τ / τ_n від ступеня перетворення ПП в кінцеві продукти представлені в таблиці 3.5 та зображені графічно на рис. 3.7.

Таблиця 3.5 – Залежність ступеня розкладу ПП від тривалості процесу ($T = 950^\circ\text{C}$)

Тривалість процесу, хв.	15	30	60	90
Ступінь розкладу, %	56,38	95,82	97,39	97,41
τ_1/τ_n	0,56	0,96	0,97	0,97
τ_2/τ_n	0,13	0,55	0,68	0,69
τ_3/τ_n	0,24	0,65	0,70	0,71
$\tau_{\text{експ.}}/\tau_n$	0,16	0,33	0,66	1,00

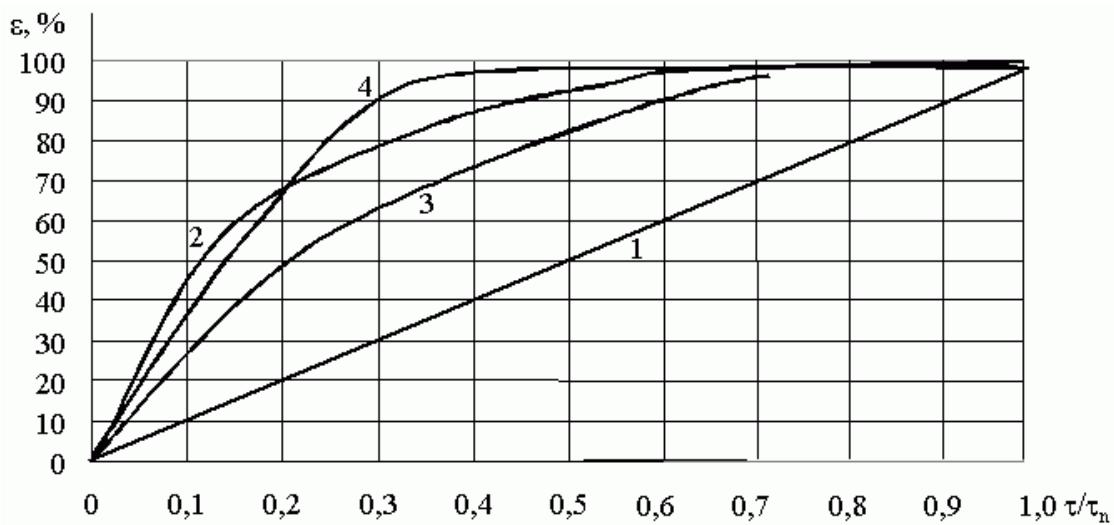


Рисунок 3.7 – Залежність ступеня розкладу ПП від відношення тривалості процесу до часу повного перетворення:

1 – зовнішня дифузія; 2 – внутрішня дифузія; 3 – хімічна реакція; 4 – за експериментальними даними

Із аналізу графічних залежностей (рис. 3.7) видно, що процес пе-ретворення ПП лімітується стадією внутрішньої дифузії. Із рівнянь також можна констатувати, що інтенсивність процесу, який проходить в дифузійній області, в значній мірі залежить від гранулометричного складу компонентів ПП та концентрації відновника.

Однак, рівняння Гінслінга-Броунштейна для самої лімітуючої стадії опонімічний процесів не враховує, що об'єми твердої речовини, яка прореагувала, і твердого продукту, що утворився, можуть відрізнятися. Водночас, якщо опонімічний процес відбувається у внутрішній дифузійній області, як у нашому процесі, він значною мірою визначається саме щільністю плівки(оболонки): чим більша щільність плівки (тобто, менша її пористість), тим більш утруднена дифузія і тим менша швидкість внутрішньої масопередачі. При цьому, щільність оболонки оцінюється критерієм Піллінга-Бедвордса Z , що виражає відношення об'ємів продукту реакції і вихідної речовини:

$$Z = \nu \frac{V_{\text{прод}}}{V_{\text{вих}}} = \nu \frac{M_{\text{прод}} / \rho_{\text{прод}}}{M_{\text{вих}} / \rho_{\text{вих}}}, \quad (3.19)$$

де ν – кількість молів твердого продукту, що утворюється з 1 моль вихідної речовини; $V_{\text{прод}}$, $V_{\text{вих}}$ – молярні об'єми відповідно продукту і вихідної речовини; $M_{\text{прод}}$, $M_{\text{вих}}$ – молекулярні маси відповідно продукту і вихідної речовини; $\rho_{\text{прод}}$, $\rho_{\text{вих}}$ – густини відповідно продукту і вихідної речовини.

В результаті розрахунків за виразом (3.19) $Z = 0,28$.

Відтак, з врахуванням критерія Z можна досить точно описати залежність ступеня перетворення твердого реагенту від тривалості топохімічного процесу, швидкість якого лімітується внутрішньою дифузією, рівнянням Валенсі

$$\frac{[1 + (Z - 1)\varepsilon]^{2/3} + (Z - 1)(1 - \varepsilon)^{2/3} - Z}{1 - Z} = k \cdot \tau. \quad (3.20)$$

Таким чином, кінетичними дослідженнями показано, що основний процес розкладу ПП перебігає в дифузійній області і лімітується виключно дифузією метану в ядро твердої фази і зворотною дифузією із зони реакції, а найбільша швидкість процесу перетворення відбувається у перші 30 хвилин. Після того, коли розклалось понад 95% ПП, швидкість подальшого його розкладу різко спадає з відчутним впливом температури на швидкість реакції в інтервалі 850÷1050°C. Крім того, доведено, що на ефективність такого гетерогенного процесу значний вплив чинить площа ефективної поверхні шихти ПП, на яку дифундують молекули газового відновника(палива, що піддалось термічному розкладу)

3.3 Фізико-хімічні дослідження продуктів термічного розкладу ПП

При розробці технології розкладу шихти ПП запропонованим методом, крім основних показників процесу – швидкості і ступеня шихти ПП – важливими технологічними показниками є склад та кількісний вихід компонентів газоподібних і твердих продуктів. Знання цих показників обов'язково необхідні для проведення технологічних розрахунків: матеріального та теплового балансів агрегатів та процесу в цілому, вирішення використання всіх відходів виробництва. З метою визначення якісно-кількісного складу компонентів газових і твердофазних продуктів застосовували відповідно хроматографічні та рентгенографічні методи досліджень.

Для визначення продуктів газової фази було здійснено ряд дослідів при різних температурах і різній тривалості процесу. Газова суміш піддавалась хроматографічному аналізу. Аналіз проводився на хроматографі ЛХМ-8МД за відомими методиками.

Як видно з отриманих хроматограм (рис. 3.8), в газовій фазі після поглинання кислих газів містяться тільки чадний газ, водень та сліди метану.

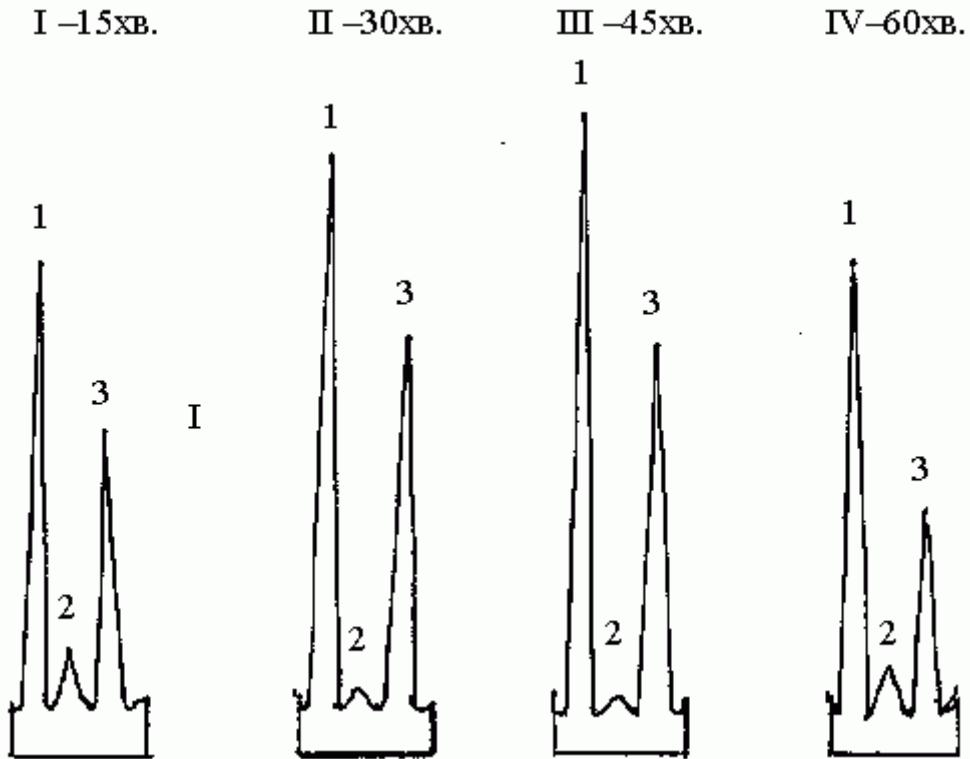


Рисунок 3.8 – Хроматограма газової фази відновлення шихти метаном:

1 – H_2 , 2 – CH_4 , 3 – CO ; I–IV – проби; $T=950^\circ\text{C}$

З метою визначення складу твердофазних продуктів проводився рентгенофазовий аналіз.

Дифрактограми досліджуваних твердих зразків наведено на рис. 3.4, 3.6, 3.8. По картотеці ASTM для набору ліній з певними міжплоскістями відстанями знайдено, що вони належать силікатам натрію та кальцію відповідного стехіометричного складу. Надлишкова кількість оксиду кремнію (IV) лишається у вільному стані і на дифрактограмі не виявляється внаслідок його аморфності.

Отже, основними компонентами твердих продуктів є силікати кальцію та натрію і надлишковий оксид кремнію (IV). Ці тверді продукти можуть бути використані для подальшої переробки і, насамперед, для виробництва склопродукції. Крім того:

1. Встановлено оберненопропорційне збільшення ступеня перетворення ПП шихти в залежності від дисперсності її гранул
2. Вивчено вплив температури на ступінь перетворення ε ПП. В результаті констатується: а) з підвищенням температури в інтервалі $800 \div 1000^\circ\text{C}$ ε зростає; б) найбільш оптимальною температурою процесу ε $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$,

3. Експериментально доведено, що за 30 хвилин перетворюється понад 94%ПП, а при подальшому веденні процесу до 60 хвилин – більше 97,7%.

4. Здійснено аналіз продуктів реакції хроматографічним та рентгенофазним методами. В результаті підтверджено, що наявність основних продуктів відповідає даним термодинамічних розрахунків.

5. Аналіз кінетичних характеристик відновлювального процесу показав, що:

а) реакція відновлення краще всього апроксимується рівнянням дифузійної кінетики Гістлінга-Броунштейна;

б) лімітуючою стадією є внутрішньо дифузійний процес;

в) найбільша швидкість перетворення досягається у перші 30 хвилин процесу.

3.4 Методика та результати експериментальних досліджень процесу термічного знезараження непридатних пестицидних препаратів

Підготовка пестицидних препаратів до спалювання. Пестицидні препарати при термічному знезаражуванню (спалюванню) відділялись від сторонніх домішок (гравій, метал, папір, пластмаси) просушувались і подрібнювались в кульових млинах. При цьому відбувалось усереднення складу змішаних неопізнаних пестицидів.

Підбір розчинників для утворення емульсій чи суспензій проводили виходячи з їх комерційної цінності, доступності, утворення нетоксичних вторинних продуктів спалювання, високої теплоти утворення, а також можливості максимально розчинити діючі речовини ПП. Виходячи із вище перерахованого для розчинення полярних та неорганічних наповнювачів (крейда, каолін і т. д.) була взята вода і суміш органічних розчинників. Необхідна достатньо велика теплоємність води ($C_{p,H_2O} = 37,06 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ при 1000 К), що призводить до суттєвого зниження температури горіння.

В якості органічного розчинника і енергоносія був використаний гас. Окрім використання води не дозволило отримати стійких емульсій чи суспензій. Найкращий результат показав такий склад масових часток:

змішані ПП – 0,45 кг (2,44 %)

газ (20 л) – 18,0 кг (97,56 %)

Всього – 18,45 кг

Спалювання ПП проводили з використанням обладнання, схема якого представлена на рис. 3.9.

Допалювач складається з пристрою для приготування емульсії ПП (1), колектора (2), трубопроводу для повітря (3), зони стійкого факела (4), сопла (5), труби для відведення вихідних газів (6), пристрою для введення сипучих ПП (7).

При проведенні первинних експериментів добавилось згоряння ПП в зоні стійкого факела полум'я для того, щоб уникнути проскакування емульсії ПП, для чого оброблялись різноманітні режими швидкості подачі емульсії ПП в Т.1, Т.2, Т.3, Т.4, Т.5.

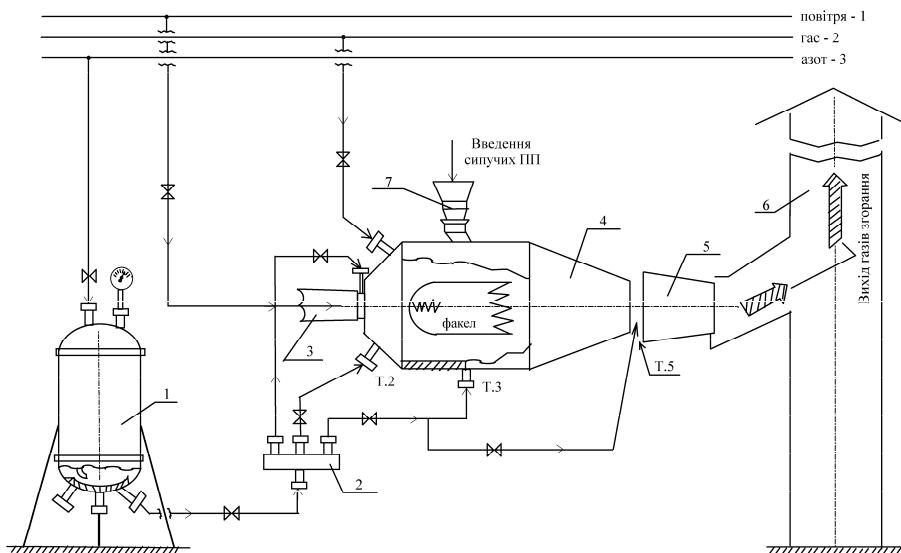


Рисунок 3.9 – Технологічна схема допалювача

При цьому:

- подача суспензій, разом із киснем повітря перед зоною горіння (Т.1) виявилась неефективною;
- встановлено більш ефективне згорання емульсії ПП при їх введенні в початок факела горіння (Т.2) і в саму зону факела (Т.3);
- оброблений варіант стійкого горіння при подачі сипучого ПП в зону факела (Т.4).

Максимально досяжна температура стійкого факела знаходитьться в межах $820 - 850^{\circ}\text{C}$.

При подачі емульсії в зону Т.5 спостерігалось підвищення температури згорання до $1150 - 1200^{\circ}\text{C}$ і вище, стійке згорання ПП в заданому турбулентному режимі. Вказану температуру в Т.5 при подачі емульсії в Т.2 Т.3 і сипучих ПП в Т.4 можна досягти і при використанні інших видів палива (в якості основного).

Отримані при цьому данні по витräтах повітря, гасу емульсії ПП і по температурі в сопловій насадці приведені в табл. 3.6.

Теоретичний розрахунок необхідного співвідношення ПП:окисник (кисень повітря) при термічному знешкодженні ПП.

В більшості випадків частка неопізнаних ПП складає ≈70%, а при кожному наступному етапі цей відсоток буде зростати. Враховуючи наявність офіційно незареєстрованих “могильників ПП”, беззаперечним є лише те, що об’єкти:

- відносяться до пестицидних препаратів;
- володіють відомою токсичністю і небезпекою для людини;
- в процесі довготривалого зберігання могли змінити свій склад деструктуючись при цьому, особливо це стосується нестійких ПП із явним порушенням умов зберігання.

З врахуванням вищевикладеного враховувались такі важливі положення:

- за “еталон” токсичності були взяті екотоксиканти із класу діоксинів (поліхлоровані дibenзодіоксини – ПХДД; поліхлоровані дibenзофурані – ПХДФ; поліхлоровані біフェніли – ПХБ); ГДК складає <0,1 мг/м³ у вихідних газах;
- згідно з нормативами Європейського Союзу (НЕС) геометрія гарячої зони допалювача повинна забезпечувати перебування ПП в зоні з температурою >850°C протягом не менше 2 секунд (правило 2 сек.); при цьому концентрація кисню повинна бути не менше 6% в газовому потоці;
- враховуючи характерну особливість діоксинів формуватися в інтервалі температур 300÷700°C при охолодженні гарячого газового потоку за рахунок рекомбінації частинок (радикалів, карбіонів) термічного розкладу, стає очевидним марність встановлення в технологічній схемі додаткових допалювачів, оскільки в цьому випадку все повторюється;
- враховуючи вищевикладене необхідна розрахункова кількість кисню, яка йде на спалювання (повне окиснення) визначається з гіпотетичних реакцій, як це представлено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.6 – Технологічні параметри термічного знешкодження пестицидних препаратів

№ досліду	Q _{пп} , кг/с пестицидного препарату	G, кг/с повітря	G, кг/с гасу	t _{копл.} , °C	t, °C навколошнього середовища
1	0,0102	0,9	0,072	1300	-2
2	0,0105	1,39	0,092	1250	0
3	0,011	0,92	0,057	1200	-4
4	0,009	0,92	0,054	1300	-2
5	0,0103	1,42	0,08	1150	-3
6	0,0101	0,94	0,057	1200	-6

Таблиця 3.7 – Розрахунок метричного відношення ПП : O₂ повітря при повному окисленні компонентів

Пестицид	Рівняння реакції	Відношення ПП:O ₂ , моль/моль	Відношення ПП:O ₂ , л/кг	Витрата CaO на “кислі гази”, кг/кг
ГХЦГ	C ₆ H ₆ Cl ₆ + 6O ₂ → 6CO ₂ + 6HCl	1 : 6	461,9	1,732
TXAH	CClICOONa + H ₂ O + 1/2O ₂ → NaCl + 2HCl + CO ₂	2 : 1	60,4	0,604
Зеазин 50	$2 \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 + 65\text{O}_2 \rightarrow 32\text{CO}_2 + 4\text{HCl} + 20\text{NO}_2 + 26\text{H}_2\text{O}$	4 : 65	1689	2,86
Фентіурам	[(CH ₃) ₂ N-CSS] ₂ + 19O ₂ → 6CO ₂ + 4SO ₃ + 4NO ₂ + 6H ₂ O	1 : 19	1773	2,8
	$\left[\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})-\text{Cu}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})-\text{Cl} \right]_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + \text{CuCl}_2 + 4\text{HCl}$	1 : 11	540	8,72
	C ₆ H ₆ Cl ₆ + 6O ₂ → 6CO ₂ + 6HCl	1 : 6	461,9	1,732
	C ₅₀ H ₉₄ O ₁₀ + 68,5O ₂ → 50CO ₂ + 47H ₂ O	1 : 68,5	1797	3,278
Всього	Фентіурам + 104,5O ₂ → 74CO ₂ + 4SO ₃ + 4NO ₂ + 53H ₂ O + 10HCl + CuCl ₂	–	1402,8	2,62

Приведені в табл. 3.7 розрахунки дозволили визначати необхідну кількість кисню для спалювання ПП (табл. 3.8) в повітряно-газовій суміші.

Таблиця 3.8 – Склад повітряно-газової суміші

Компоненти Кисень	ГХЦГ	ТХАН	Зеазин-50	Фентіу-рам	Всьо-го O ₂ , л
V _{O₂} , л (н. у)	115,48	15,1	42,23	350,7	523,5

Необхідно відмітити, що склад № 1 містив 4 вищезгаданих ПП в рівних масових частках (по 25% маси кожного).

Тоді необхідна кількість повітря для спалювання 1 кг суміші (склад 1) складе:

$$\frac{523 \cdot 5 \cdot 100}{20} = 2617,55 \text{ л (н. у) або } 2,62 \text{ м}^3$$

Практичні досліди показали, що реально необхідний 5÷10 кратний надлишок кисню повітря. Тобто кількість повітря варіювалася в межах 13,1÷26,2 м³

При роботі з повітряно-газовою сумішшю враховували кількість O₂ (повітря), що необхідна для спалювання (як палива) гасу:

$$V_{\text{балона}} = 25 \text{ л}$$

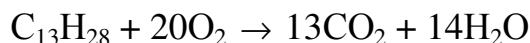
% заповнення – 80;

$$V_{\text{роб. суміші}} = 25 \cdot 0,8 = 20 \text{ л}$$

Газова фракція: C_nH_{2n+2}, n = 11–15

T_{кпп} = 180–300°C, n_{sep} = 13, тоді C₁₃H₂₈ має молекулярну масу = 184 а.о.

Рівняння горіння:



$$20 \text{ л} \cdot 0,9 \text{ кг/л} = 18 \text{ кг}; \frac{18000}{184} \approx 100 \text{ моль}$$

$$1 \text{ моль} - 20 \cdot 22,4 \text{ л } O_2$$

$$100 \text{ моль} - x, \quad x = \frac{100 \cdot 20 \cdot 22,4}{1} = 43826 \text{ л } O_2 \text{ (н. у) або}$$

В перерахунку на повітря:

$$\frac{43826 \cdot 100}{20} = 219130,4 \text{ л або } 219,13 \text{ м}^3$$

Тоді, загальний об'єм повітря, необхідний для спалювання 1 кг ПП (склад 1) і 20 л гасу складе:

$$2,62 + 219,13 = 221,75 \text{ м}^3 \text{ повітря (н. у)}$$

Ця кількість не враховує необхідну надлишкову кількість повітря для повного згорання і запобігання, в першому наближенні, формування дюк-

синів.

Розрахунок гашеного вапна для нейтралізації кислих газів приведений в табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Розрахунок витрат гашеного вапна

Компоненти	ГХЦГ	ТХАН	Зеазин-50	Фентіурам	Всього CaO, кг
m_{CaO} , кг	0,433	0,151	0,715	0,655	1,954

Таким чином, на 1 кг ПП складу 1 необхідно брати ≈ 2 кг CaO.

3.5 Система відбору і аналізу проб при термічному знешкодженні пестицидних препаратів

На першому етапі відпрацювання технологічних параметрів термічного знешкодження аналіз газоподібних продуктів (продуктів виносу) проводили по схемі, зображеній на рис.3.10.

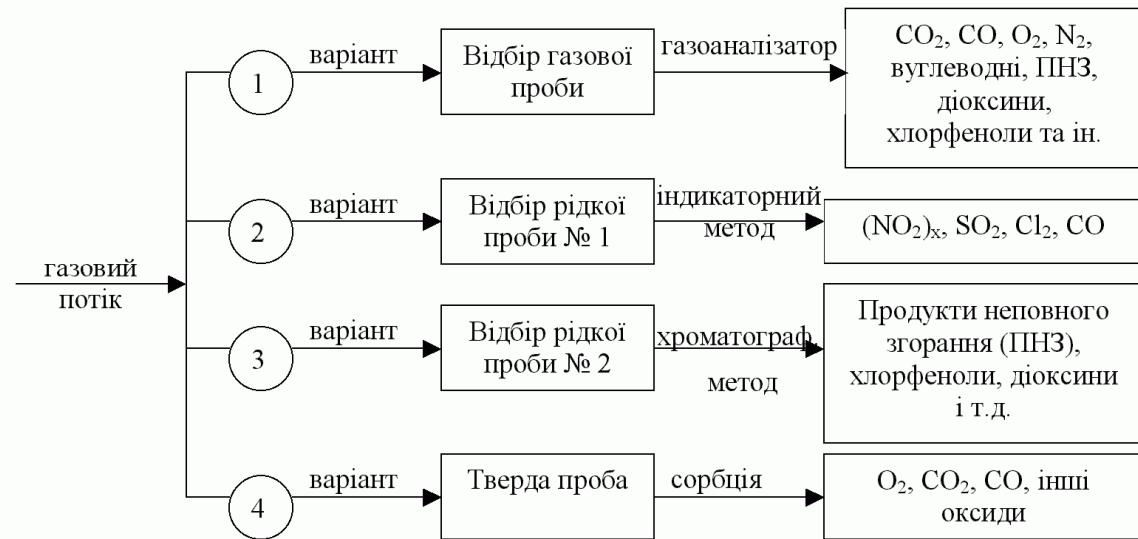


Рисунок 3.10 – Схема відпрацювання технологічних параметрів термічного знешкодження Х33Р

Відбір проб проводили відповідно до п. 2 ГОСТ 14920-79 ‘‘Газ сухий. Метод определения компонентного состава’’. При цьому використовували ротаметри (витратоміри) діючої технологічної схеми, систему трубопроводів і забірників.

1. Газовий потік на виході містить продукти повного і неповного згорання органічних речовин (варіант 1). Аналізується газова проба, яку із герметичного пробовідбірника медичним шприцом через кран-дозатор вво-

дять у випарювач хроматографу ПХМ-80 або аналогічний із детектором по теплопровідності. Згідно з ГОСТ 14920-79 “Газ сухий. Метод определения компонентного состава” визначають: повітря, CO₂, O₂, N₂, CO. Використовують інертні набивки колонок і кварцеві сполуки, що дає можливість додатково аналізувати кислі гази.

2. Можливе прокачування газового потоку через розчин 5% лугу. Далі використовують індикаторні трубки для експрес-аналізу за ГОСТ 12.1.014-84 “Воздух рабочей зони. Метод измерения концентрации вредных веществ индикаторными трубками”. На кожен компонент використовується своя трубка з поглиначем. Визначають: (NO₂)_x, SO₂, Cl₂, CO.

3. Можливе прокачування газового потоку через органічні розчинники з наступним їх аналізом за допомогою газо-рідинної хроматографії. Використовують детектор постійної швидкості рекомбінації (електронного захоплення), термоіонний детектор і полум'яно-фотометричний детектор. Вузьке місце детектора 3 – необхідність мати чисті стандартні речовини. Визначення проводять за ДСТУ ISO 6468-2002 “Визначення вмісту окремих хлорорганічних інсектицидів, поліхлорованих біфенілів та хлорбензолів. Метод газової хроматографії після екстрагування (рідин-рідина)”. Визначають: ГХБ, ГХЦГ, ендосульфан, ПХБ, ДДЕ, ДДТ, ДДД, трихлорбензол, метоксихлор.

Найбільш ефективне застосування таких сумішевих полярних і неполярних розчинників:

- CH₃OH (A): Бензол 32-57 % об. компоненту A;
- C₂H₅OH (A): Гексан 37-71 % об. компоненту A;
- Ацетон (A): Бензол 47,5-69 % об. компоненту A;
- гексан : бензол : ацетон = 45 : 5 : 15.

4. Можливе використання твердих поглиначів-фільтрів:

- фільтрувальний папір (синя стрічка);
- тверді адсорбенти (активоване вугілля, цеоліти, силікагель і т.д.);

При цьому за величиною зменшення об’єму газу судять по його вмісту в газовій суміші .

5. Проба спалювання: 0,5 кг γ-ГХЦГ – в 20 л гасу; температура спалювання 1200 °C, час перебування у зоні факелу – 4 с. Газовий потік пропускали через суміш органічних розчинників: ацетон-гексан у співвідношенні 4:1.

Аналіз трьох проб на наявність вихідного ГХЦГ продуктів спалювання, тобто на повноту спалювання ПП, проводився на газорідинному хроматографі з точністю виявлення – 0,04 мкг/мл. Прилад у всіх трьох пробах показав відсутність вихідного ГХЦГ, тобто даний ПП розклався на 100 %.

РОЗДІЛ IV

НОВІ СПОСОБИ ТЕРМІЧНОГО ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ТА ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ НЕ- ПРИДАНИХ ПЕСТИЦІДІВ (за матеріалами патентного пошуку)

4.1 Спосіб термохімічного знешкодження високотоксичних речовин і пристрій для його здійснення

Відомий спосіб знешкодження токсичних речовин вищих класів небезпеки: хімічної зброї, пестицидів, поліхлорбіфенілів, ціанідів і т.п. в оболонці або в текучому вигляді (рідкому, порошкоподібному і газоподібному), який може бути ефективно використаний при здійсненні заходів захисту навколошнього середовища від забруднення, а також при створенніресурсозберігаючих технологій. Сутність способу полягає у здійсненні процесів термічного розкладання, окиснення і ступінчастої нейтралізації кінцевих продуктів реакції у високошвидкісному трансзвуковому потоці робочого газу з числом Maxa $M \geq 1$ при коефіцієнті надлишку окиснювача $\alpha \geq 1,1$. В даному способі використовують пристрій, що містить камеру згорання ракетного двигуна і змішувальні надзвукові струминні апарати.

Відомий спосіб оснований на тому, що знешкоджувану речовину завантажують у порожнину термічної камери, де з нею здійснюють ряд послідовних операцій: руйнування оболонки контейнера, перемішування знешкоджуваної речовини з високотемпературним робочим газом, з наступним її хімічним перетворенням (відбувається повне окиснення речовини – спалювання), після чого продукти реакції, що являють собою малотоксичні чи нетоксичні сполуки, розділяють на фракції і після повного знешкодження їх утилізують чи викидають у навколошнє середовище.

Пристрій для здійснення цього способу містить маніпулятор (пристрісування для завантаження знешкоджуваної речовини), допоміжний плазмотрон для порізки оболонки контейнера, основний плазмотрон, малий плазмотрон, термічну камеру, центрифугу, окисну камеру, систему евакуації шлаків, вихлопну систему аерозолей з утилізацією тепла, систему очищення газів, систему утилізації аерозолей, вихлопну трубу розсіювання газових викидів.

Технічний результат досягається тим, що перемішування знешкоджуваної речовини з високотемпературним газом здійснюють діючи на знешкоджувану речовину трансзвуковим і надзвуковим потоком з числом Maxa $M = 0,9-2,0$ при $\geq 2000^{\circ}\text{C}$, після чого в реакційній камері доопалюють отриману суміш з коефіцієнтом надлишку окиснювача $\alpha \leq 1,1$ до утворення кінцевих продуктів реакції, а потім поступово вводять хімічні реагенти, які після перемішування з кінцевими продуктами реакції поглинають водним розчином.

Пристрій містить змішувальну камеру у вигляді надзвукового ежектора, а джерело високотемпературного газу виконано у вигляді камери згорання ракетного двигуна, герметично з'єднаного соплом з вузькою частиною ежектора, вихід якого скріплений з реакційною камерою, виконаною за формуєю сопла Лаваля, вихідний торець якого з'єднаний із вхідною частиною багатоланкової системи нейтралізації, а її вихідна частина виконана із звуженим по довжині перетином і розміщеним усередині блоком для уловлювання кінцевих продуктів реакції, заповненого водним поглинаючим розчином.

На рис. 4.1 зображений пристрій, який містить 1 – джерело високотемпературного газу, 2 – механічний маніпулятор для введення знешкоджуваної речовини в оболонку або гідролічну систему подачі в рідкому вигляді, змішувальний пристрій 3, 4 – системи введення додаткових хімічних реагентів, 5 – реакційну камеру, 6 – багатоланкову систему очищення, 7 – систему уловлювання, 8 – систему нейтралізації й утилізації твердих речовин, 9 – газову систему вихлопу.

Спосіб і пристрій для його реалізації дозволяють істотно інтенсифікувати виконання всіх операцій технологічного процесу знешкодження високотоксичних речовин. Зокрема, контейнер із знешкоджуваною речовиною, що вводиться в трансзвуковий потік робочого об'єму, протягом десятих долі секунди руйнується, а сама речовина активно переміщується з робочим газом. Таким чином, відпадає необхідність у використанні допоміжного плазмотрона і центрифуги для перемішування знешкоджуваної речовини. При цьому конструкція термічної камери істотно спрощується, а її габарити різко скорочуються.

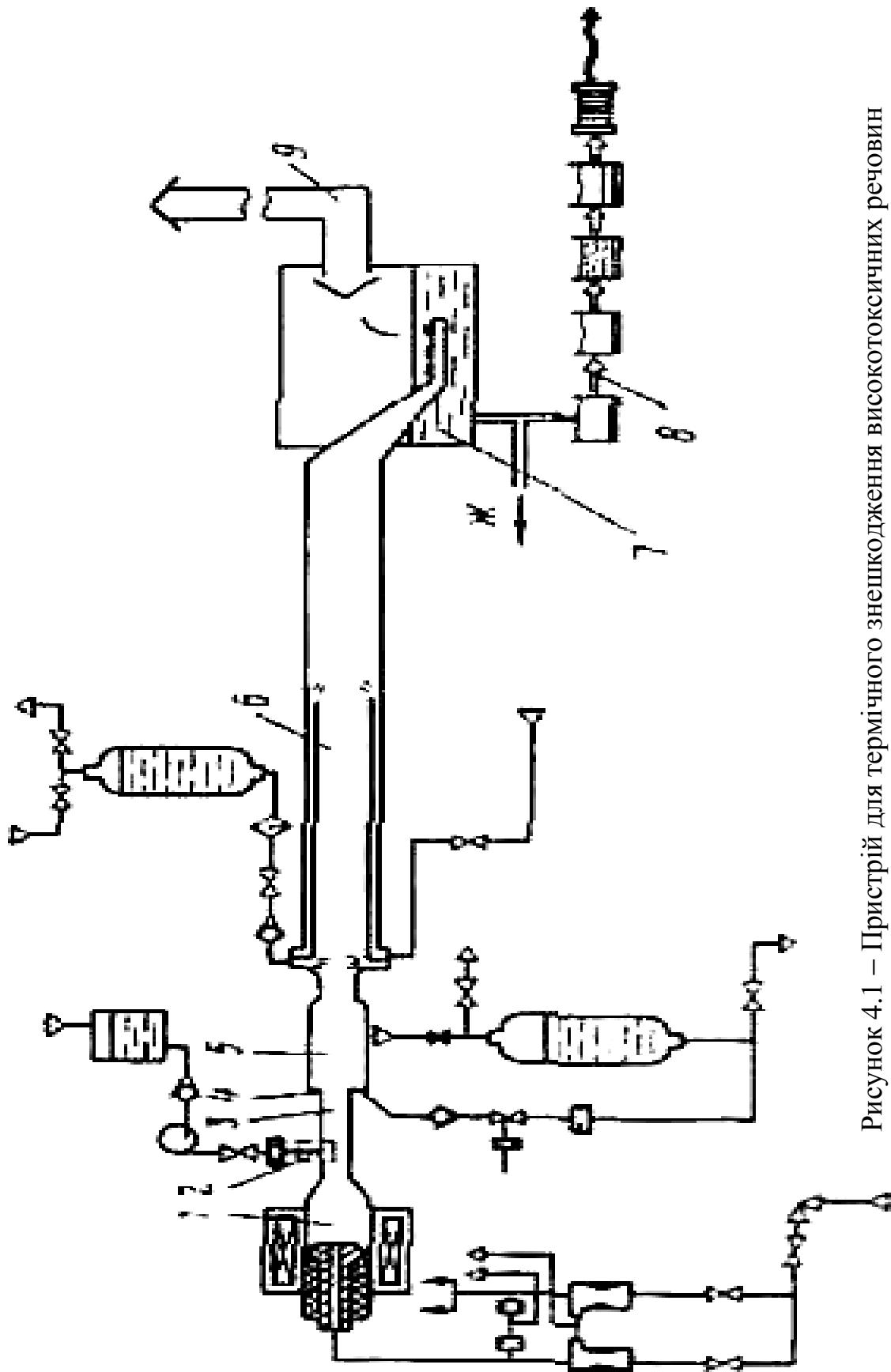


Рисунок 4.1 – Пристрій для термічного знищування високотоксичних речовин

4.2 Камера спалювання відходів

Винахід відноситься до пристрій для термічної переробки відходів і може використовуватися в хімічній промисловості і комунальному господарстві для зниження токсичності викидів реакторів термічної обробки відходів.

Камера допалювання відходів містить металевий циліндричний корпус з торцевими фланцями і футеровкою з вогнетривкого матеріалу. Корпус має сорочку зі штуцерами для подачі охолоджуючого агента.

Технічний результат досягається тим, що в камері допалювання відходів, що містить металевий корпус у вигляді циліндра з торцевими фланцями, внутрішня поверхня камери забезпечена футеровкою з вогнетривкого матеріалу з центральним осьовим каналом діаметром d не менше 70 мм із отворами введення і виведення газів діаметром $(0,3 \div 1,0)d$, заповненими насадкою з матеріалу футеровки розміром кожного елемента $(0,15 \div 0,3)d$.

Технічний результат, крім того, досягається тим, що насадка виконана у вигляді кілець Рашига, циліндрів, чи куль кускового матеріалу, внутрішній діаметр D камери має розмір не менше 200 мм і довжину L $(2 \div 10)D$, а корпус камери має сорочку для охолодження.

На рис. 4.2 показаний загальний вигляд запропонованого пристрою в поздовжньому перетині.

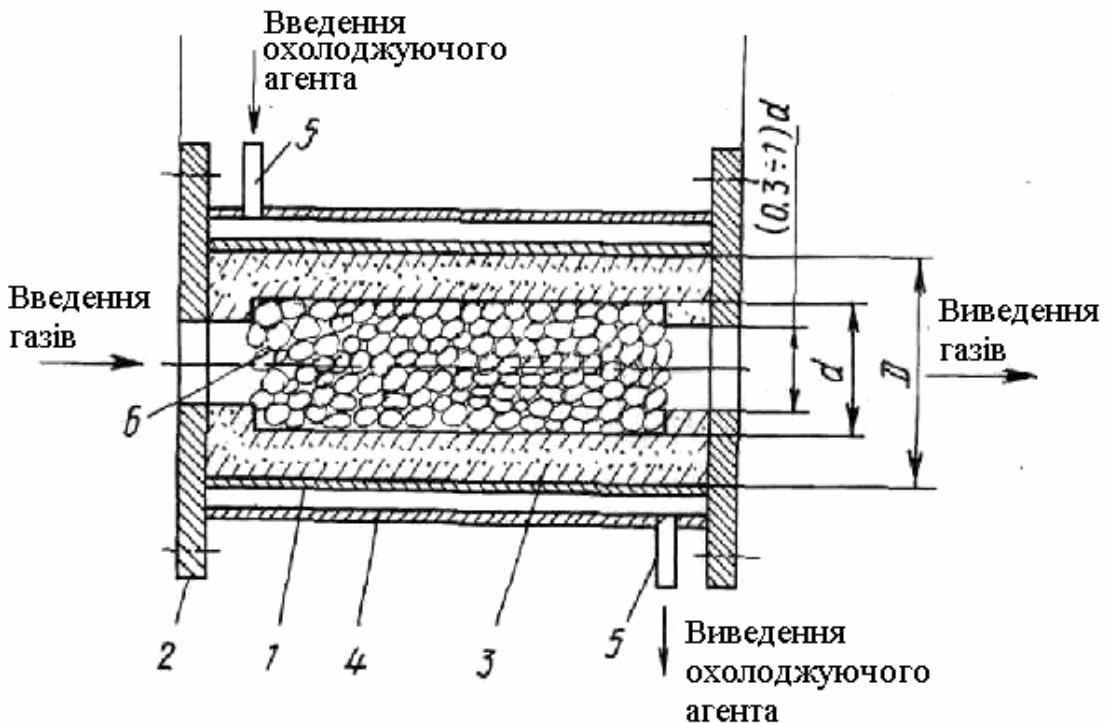


Рисунок 4.2 – Камера спалювання відходів

Пристрій містить металевий циліндричний корпус 1 із внутрішнім діаметром D не менше 200 мм і довжиною L , рівною від двох до десяти D із фланцями 2 на торцях, має внутрішню теплоізоляцію з футеровкою тов-

щиною до $0.4D$ з корозійно- і жаростійкого матеріалу з центральним внутрішнім каналом діаметром d не менше 70 мм, у торцях якого знаходяться вхідний і вихідний отвори для газу, що доопалюється, діаметром від 0,3 до $1d$. Вхідним отвором за допомогою фланця доопалювач з'єднаний із джерелом високотемпературного газу, наприклад, з камерою спалювання відходів. Корпус може мати сорочку 4 із штуцерами 5 для подачі холодного агента, наприклад, води чи повітря. Внутрішній канал доопалювача заповнений насадкою 6 з того ж матеріалу, з якого виготовлена футеровка, розміром кожного елемента $(0,15-0,30)d$. Насадка може бути виконана у вигляді куль, циліндрів, кілець Рашига, кускового матеріалу.

Пристрій працює в такий спосіб. У вхідний отвір подають гази і проводять спалювання відходів із середньою температурою 1000-3000 К і зі швидкістю не нижче 30 м/с. Потік газів розбивається насадкою 6 на окремі струмені, що під різними кутами зіштовхуються між собою і зі стінкою футеровки 3 по всій довжині камери, не даючи стабілізуватися пристінному шару. Розмір насадки 6 у межах $0,15-0,3d$ забезпечує можливість рівномірного її укладання. Крім того, при швидкості потоку не нижче 30 м/с потоки газу при русі до стінки через насадку зберігають достатній напір для дестабілізації процесу формування холодного пристіночного шару, що забезпечує ефективність роботи доопалювача. Футеровка знижує втрати тепла в навколишнє середовище і захищає корпус камери від дії високої температури й агресивного середовища. З камери газ через вихідний отвір направляють на подальшу обробку. Запропонований пристрій дозволяє при правильному виборі товщини і матеріалу футеровки і насадки робити обробку агресивних газів при температурі вище 1250 К, насадка сприяє відносній затримці в камері твердих вуглецевих часток, що є основним вихідним матеріалом при ресинтезі діоксинів і тим самим їх активному випалюванню, відсутність холодного пристіночного шару сприяє кращому випалюванню термостійких органічних сполук, необхідний час контакту забезпечується вільним вибором обсягу внутрішнього каналу футеровки. Ремонт зводиться до дозаповнення каналу спеціальною насадкою.

4.3 Спосіб знищення високотоксичних органічних сполук

Даний спосіб використовується для термічного розкладання органічних сполук і може бути використаний для знищення високотоксичних органічних відходів. Даний спосіб базується на піролізі високотоксичних органічних сполук без доступу кисневмісних газів з наступним очищеннем отриманого піролізного газу твердим лужним адсорбентом, процес піролізу проводять в один ступінь у циклічному режимі до заданого значення ступеня розкладання органічної сполуки з використанням регенеративного теплообміну на нерухомій теплоакумулюючій насадці, а піролізний газ після очищенння твердим адсорбентом додатково очищають органічним роз-

чинником і після спалювання виділене тепло повертають у процес піролізу для обігріву нерухомої насадки.

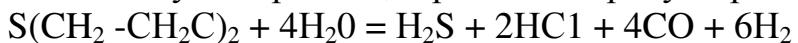
Способи термічного розкладання органічних сполук, засновані на спалюванні, мають ряд недоліків: недостатня екологічна чистота, недостатня надійність, високий рівень капітальних і експлуатаційних витрат.

При спалюванні 1 т іприту на установці АО “Лургі” витрачається 4,4 т умовного палива, 3,2 т NaOH, 6250 кВт·год електроенергії.

Утворюється 94000 дм³ забруднених SO₂ і HCl супутних газів, очищенні яких ускладнюється абсорбцією CO₂ і приводить до одержання 83 дм³ сольового стоку, що містить Na₂SO₃, NaCl і Na₂CO₃. Відзначається, що при ситуаціях, що ведуть до припинення горіння палива в топці, неминучі забруднення системи і викид сполук, що не розклалися, в атмосферу. У зв’язку з цим для підвищення надійності рекомендується накопичувати топкові гази в газгольдерах і скидати в атмосферу після контролального аналізу. Реалізація подібної рекомендації при великому об’ємі топкових газів потребує значного збільшення капітальних витрат.

Найближчим за технічною сутністю є спосіб термічного розкладання гетероатомних органічних сполук без використання кисневмісних газів, заснований на двоступінчастому піролізі з водяною парою.

На першому етапі при температурі піролізу t = 500-600°C відбувається часткове розкладання сполуки з одночасною адсорбцією кислих газів, що утворюються, циркулюючим твердим лужним адсорбентом. На другому етапі досягається глибоке розкладання сполуки при t = 1150 – 1500°C в апараті з електричним обігрівом, виготовленим з жаростійкої кераміки. Остаточне очищенння піролізного газу відбувається на активованому вугіллі і цеолітах. Використання піролізу без кисневмісного газу дозволяє усувати ряд недоліків способу. Наприклад, піроліз 1 т іприту за рівнянням



дає 1840 дм³ піролізного газу, що підлягає очищенню від H₂S і HCl, або ≈ в 50 разів менше, ніж на установці АО "Лургі". Крім того, у газі відсутній CO₂. Усе це різко знижує витрати на очищенння газу, наприклад витрата лугу в 2 - 2,5 рази менша. Більша частина сольових відходів виходить у твердому вигляді, що знижує об’єм сольового стоку. Відсутність у піролізному газі вільного кисню виключає утворення діоксинів і фуранів.

У той же час, спосіб має недоліки, деякі з яких можуть обмежити чи цілком виключити його використання, особливо для розкладання високо-токсичних сполук. На рис. 4.3 подана схема даного процесу.

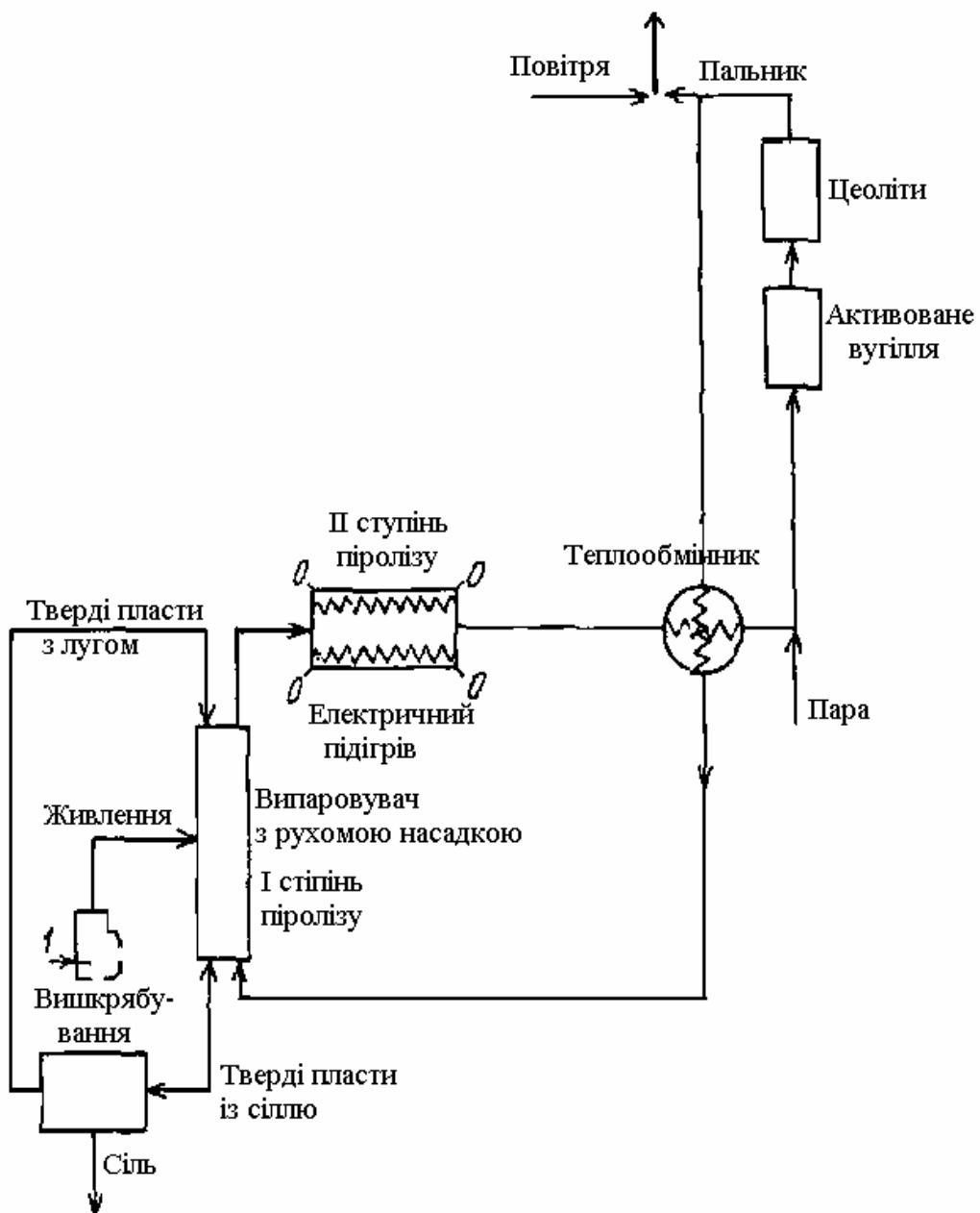


Рисунок 4.3 – Схема установки для термічного розкладання гетероатомних органічних сполук

4.4 Спосіб переробки токсичних промислових продуктів і пристрій для його здійснення

Винахід відноситься до галузі термічної переробки токсичних і еколо-гічно небезпечних промислових продуктів. Сутність винаходу полягає в нагріванні промислових токсичних відходів у присутності газоподібного окисника і розплаву неорганічних сполук, що вступають у хімічну взаємо-дію з продуктом, який переробляється, з наступним видаленням продуктів реакції. Нагрівання ведуть при 1300-2000 К, як окиснювач використовують кисневмісний газ, розплав використовують зі вмістом лужноземельних ме-

талів, продукт, що переробляється, подають у розплав з кисневмісним газом, попередньо нагрітим до 250-600 К, а газоподібні продукти реакції, що виділяються, перед видаленням з реакційного простору пропускають через шар розплаву. Пристрій містить реакційну і барботажні камери, розділені перегородкою з прорізом у придонній частині, нагрівачі газу-окисника в реакційній камері, дозатори регульованої подачі речовини, що переробляється, лоток в барботажній камері. Причому реакційна камера виконана з патрубками, нижні торці яких розміщені на рівні нижче верхнього краю прорізу в перегородці, а нагрівачі газу-окисника розміщені на верхніх торцях патрубків (рис. 4.5). У табл. 4.1 представлена експлікація обладнання до рис. 4.5.

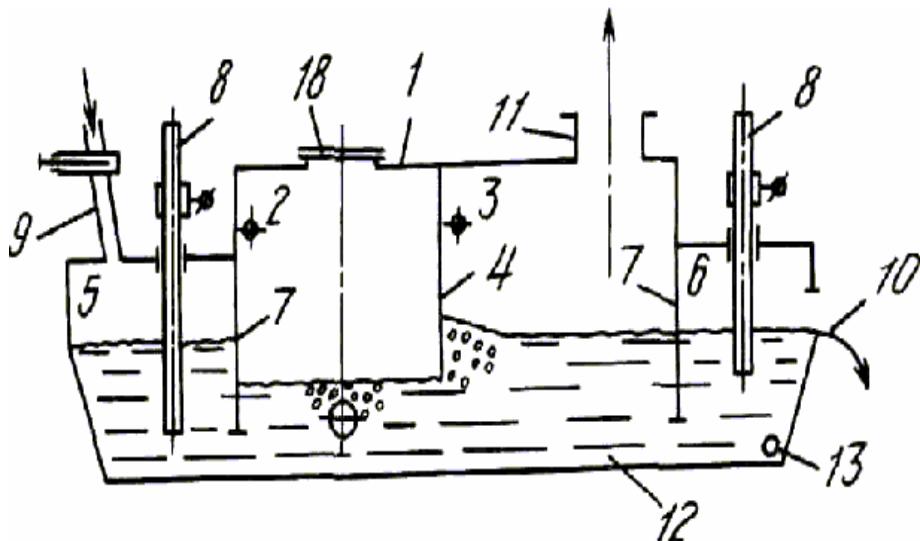


Рисунок 4.5 – Установка для переробки токсичних промислових продуктів

Таблиця 4.1 – Експлікація обладнання

Найменування і позиція	Характеристики	Кіл.
Реципієнт N ₂ (2)	P=30 атм, t=300°C, матер. сталь	2
Ємкість для живлення (2)	P=30 атм, t=300°C, V=6м ³ , матер. нержав. сталь	1
Реактор піролізу з камeroю спалювання (3)	P=1,1 атм, t=1100°C, H=8м, D=2,0 м, насадка кільця 50*50	1
Лужний адсорбер (7)	P=1,1 атм, t=600°C, H=8 м, D=1,5м	1
Абсорбер органічних домішок (10)	P=1,1 атм, t=50°C, H=2 м, D=1 м	1
Газгольдер (13)	V=600м ³	1
Повітродувка (14)	G=8000 м ³ /год, h=1500мм H ₂ O N=55 кВт	2
Газодувка (15)	G=800 м ³ /год, h=2000 мм H ₂ O N=8 кВт	2
Фільтр для повітря (9)		1
Ємкість відпрацьованого абсорбенту (11)	V=1 м ³	1
Ємкість для пускового пропілена (12)	V=3м ³ , P=16 атм, C=30°C	1

Даний спосіб призначений для термічної переробки токсичних і екологічно небезпечних промислових продуктів, наприклад, отруюючих речовин (ОР), інсектицидів, дефоліантів і побічних продуктів хімічної промисловості.

Відомий спосіб переробки токсичних продуктів, зокрема фосфоромісних ОР, шляхом їхнього розкладання в плазменому реакторі при температурі 1000-2000 К. У розплаві, що утвориться при такій температурі, розкладаються шкідливі сполуки важких кольорових металів, і металомісні продукти піролізу видаляються зі шлаком після охолодження і затвердіння останнього. Одержані в результаті піролізу газоподібні продукти окисляють у закритій камері в потоці кисню, після чого суміш, що утворилася, подають у триступінчасту установку для відмивання екологічно шкідливих домішок. Недоліками способу є його багатоступеневість і висока вартість за рахунок значного питомого енергоспоживання.

Відомий пристрій для переробки токсичних продуктів і речовин, зокрема для переробки побутових відходів і побічних продуктів металургійної промисловості. Пристрій являє собою двокамерну піч, причому в першій, реакційній, камері (шахті), пристосованій для утворення в ній жужільного розплаву, відбувається горіння і розкладання відходів, що переробляються, із плавленням неорганічних компонентів. Друга, барботажна камера (ванна) відділена від шахти перегородкою з прорізом (вікном) у придонній частині, що служить для барботажу газів, що утворюються в шахті, через шар розплаву у ванну, чим забезпечується більш повна переробка твердих відходів. Пристрій має пристикований до шахти засоби для нагрівання газу-окисника і регульованої подачі в неї відходів, що переробляються, а в барботажній камері є газохід для видалення газів, що відходять, і льотка для безупинного зливу жужільного розплаву. Необхідна температура в печі забезпечується встановленими в надгорновій частині шахти по її периметру плазменними пальниками і теплом від згорання речовин, що переробляються.

Недоліком цього пристрою є подача сировини, що переробляється, і окиснювача над поверхнею розплаву, що не забезпечує повноту переробки газоподібних і рідких легковипаруваних речовин через малий час перебування їх у зоні розплаву. Другий недолік полягає в тім, що використовувані електродугові плазмотрони мають обмежений ресурс роботи (100-500 годин), а їхня заміна неминуче зв'язана з розгерметизацією реакційного простору чи печі і вимагає припинення процесу переробки на невизначений тривалий період для повного знищення розплаву матеріалів у реакційній зоні і продуктів неповної переробки ОР. При переробці високотоксичних речовин, особливо ОР, це неприпустимо.

Метою пропонованого винаходу є поліпшення економічних показників процесу за рахунок використання дешевої і доступної сировини для утворення розплаву й одержання придатного для промислового застосу-

вання продукту, зокрема для виробництва добрив при переробці фосфоровмісних речовин, а також спрощення технології і створення пристрою для реалізації процесу, що забезпечує повне і надійне знищення високотоксичних продуктів, зокрема отруйних речовин, з гарантovаним запобіганням вилучення шкідливих речовин у навколошнє середовище.

Відповідно до винаходу зазначена мета досягається тим, що переробку токсичних промислових продуктів, у тому числі отруйних речовин, проводять шляхом їхнього нагрівання в присутності газоподібного окиснювача в розплаві неорганічних сполук, що вступають у хімічну взаємодію з речовою, що переробляється, при цьому процес ведуть при температурі 1300-2000 К, у якості утворюючих розплав компонентів використовують оксиди лужноземельних металів. Промислові продукти вводять у розплав з потоком попередньо нагрітого до 2500-6000 К кисневмісного газу, а газову суміш, що утворюється в процесі, перед видаленням з робочої зони вдруге пропускають через шар цього ж розплаву.

Висока температура газу-окиснювача в потоці із сировиною, що переробляється, забезпечує більш ранній початок процесів піролізу й окиснення, високу швидкість хімічних реакцій, змішування реагентів, а також сприяє нагріванню розплаву до необхідної температури, що підвищує його рідинотекучість і хімічну активність.

Запропонований пристрій схематично поданий рис. 4.5 – 4.7, на яких показані подовжній і поперечний розрізи і план печі.

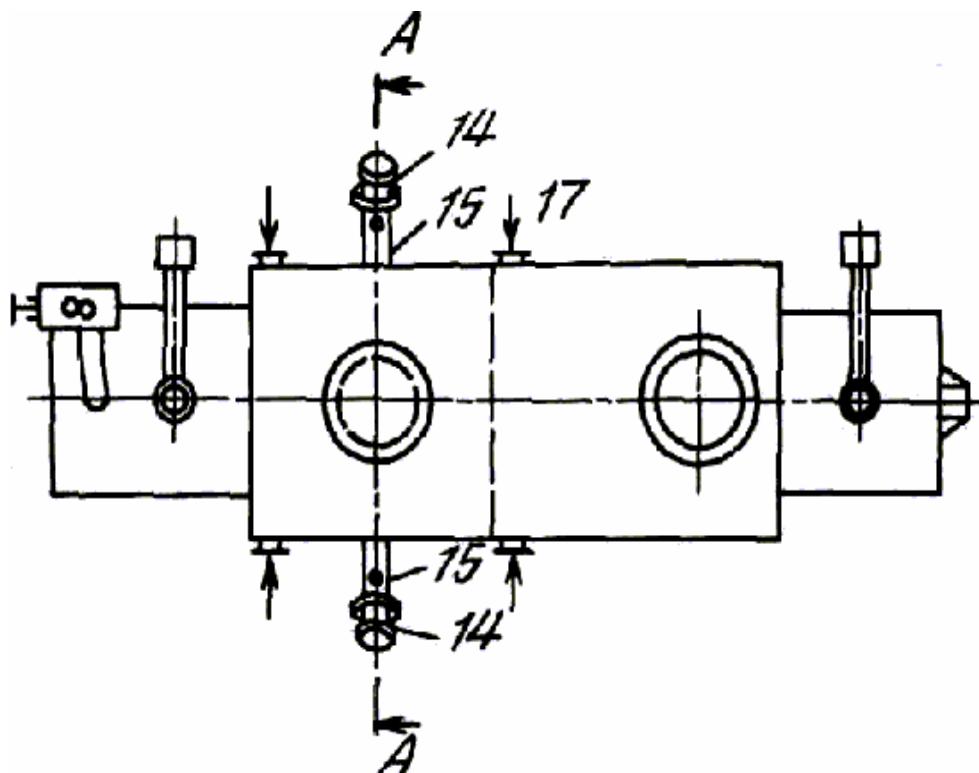


Рисунок 4.6

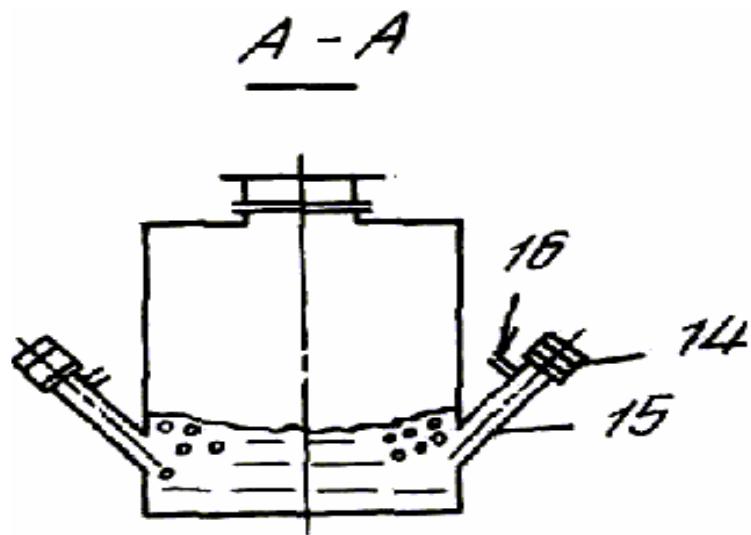


Рисунок 4.7

Корпус печі 1 розділений на реакційну 2 і барботажну камеру 3 перегородкою 4. До кожної з камер примикають відсіки відповідно 5 і 6, відділені від робочих просторів камер сифонними перегородками 7 і які мають графітові електроди 8, для прямого нагрівання жужільного розплаву з електроприводами осьового переміщення по типу стандартних сталеплавильних і руднотермічних електропечей. До верху відсіку 5 примикає канал 9 для регульованого завантаження шлакоутворювачів, а відсік 6 має лоток 10 для безупинного зливу насиченого продуктами переробки жужільного розплаву. Розташування верхніх рівнів придонних прорізів у перегородках і рівня сифонного лотка видно на рис. 4.5: різниця в рівнях лотка і верхнього краю створу в перегородці 4 складає 150-300 мм, що обмежує підвищення тиску в камері 2, забезпечуючи достатній контакт барботуючих газів з розплавом. Газохід для відводу газоподібних продуктів процесу переробки розміщений у верхній частині камери 3 на дальньому її кінці від перегородки 4, щоб уникнути великого викиду крапель шлаку з потоком газів, що відходять. У придонній частині одного з відсіків (рис. 4.5, відсік 6) для зливу всього розплаву 12 з печі у випадку її зупинки (вироблення сировини, ремонт) передбачений лоток 13. Електронагрівники газу-окиснювача 14 (плазмотрони) встановлені на патрубках 15, вварених у корпус печі в протилежніх бічних стінках камери 2, причому вони можуть розташовуватися в різних площинах, забезпечуючи круговий рух розплаву, і їхня кількість визначається потужністю нагрівачів і необхідною продуктивністю агрегату. На патрубках розташовуються вводи 16 для подачі речовини, що переробляється, у нагрітий струмінь газу-окиснювача. Для подачі додаткової кількості газу-окиснювача в камери 2 і 3 передбачені вхідні патрубки 17.

Всередині корпус печі може бути футерований вогнетривкою цеглою. Наявність сифонних перегородок 7 перед відсіками 5 і 6 не вимагає герметизації останніх.

У верхній частині камери 2 для робіт при запуску печі і ремонті може бути передбачений спеціальний люк 18, що закривається герметично перед початком кінцевого процесу.

Пристрій працює в такий спосіб. У початковий період розігріву печі на її піддон засипається шар коксу, через який по електродах 8 пропускається електричний струм. В міру розігріву печі в ней по каналу 9 порціями завантажують шлак і набирають ванну розплаву до рівня трохи вище верхнього краю прорізу в перегородці 4, після чого вводять у роботу електро-нагрівники газу 14 і продовжують додавати шлакоутворювачі до початку зливу розплаву через лоток 10, після цього в патрубки 17 і 15 починають подавати газ-окиснювач і сировину, що переробляється, контролюючи їхню витрату, тиск у камері 2, температуру і склад газів на вході в газохід і на виході з теплообмінного апарату і системи газоочистки, а також температуру і склад шлаку, і коректуючи за отриманими даними режимні керовані параметри процесу (потужність, що вводиться, витрати речовини, що переробляється, окиснювача і шлакоутворювачів) до виходу на стаціонарний режим процесу з необхідними результатами.

4.5 Спосіб спалювання відходів будь-якого походження, що містять токсичні речовини, і продукт випалювання

Даний спосіб відноситься до галузі переробки відходів шляхом спалювання, зокрема його можна застосовувати для спалювання відходів і суміші відходів будь-яких видів (як твердих, так і рідких), будь-якої природи (міського, промислового, лікарняного і т.п. походження), і які можуть становити небезпеку для навколишнього середовища (токсичні, радіоактивні і т.п. відходи).

Відомі способи спалювання промислових відходів мають у даний час визначене число недоліків. Серед останніх можна вказати:

- обмеженість застосування, тому що печі для спалювання відходів звичайно переробляють тільки визначені типи і визначені форми відходів;
- незадовільне зв'язування продуктів спалювання, зокрема, галогенів, ангідридних газів, кислот, оксидів азоту, а також важких металів;
- незадовільне розкладання таких стабільних продуктів як, наприклад, хлорвмісні органічні сполуки;
- швидке руйнування вогнетривких стінок, зумовлене, зокрема, присутністю розплавлених солей лужних металів;
- невисока годинна продуктивність, з огляду на труднощі з видаленням тепла;

- необхідність застосовувати часту подачу повітря, збагаченого киснем. Хоча використання печей для спалювання відходів у киплячому шарі забезпечують коректне розкладання визначених відходів, однак необхідно, щоб відходи були утворені дрібнодисперсними частками з однорідною гранулометрією і, щоб композиція містила тільки невелику частку легкоплавких продуктів, таких як, зокрема, солі лужних металів. На практиці мало відходів відповідають цим умовам, крім, наприклад, мулових відходів, що утворюються на станціях біологічного очищення міських стоків.

Відомий спосіб спалювання відходів, що містять токсичні речовини, шляхом здрібнювання відходів до розміру часток менш 5 мм, додавання рідких відходів до одержання пастоподібної маси і наступного її нагрівання до температури спалювання. Однак цей метод спалювання не може переробляти відходи будь-яких видів, такі як рідкі чи пастоподібні, а також приводить до шкідливих газоподібних викидів, що містять такі сполуки, як HCl , N_xO_x , SO_2 , SO_3 і т.д.

Одержані продукти спалювання вимагають додаткової обробки за допомогою вапна з утворенням нових відходів.

В основу винаходу поставлена задача створення способу спалювання відходів будь-якого походження, що містять токсичні речовини, що забезпечує можливість переробки в одній і тій же печі для спалювання різноманітних видів відходів різного походження і розмірів, а також у різних станах (пастоподібних, твердих, рідких), з одночасним зниженням викидів забруднюючих речовин, а також в одержанні твердого продукту, що легко переробляється.

Крім того, як реагент використовують мергель, чи суміш вапняку і глини зі вмістом вапняку не менше 70%, чи суміш вапняку і кварцового пісксу.

Поставлена задача вирішується тим, що продукт випалу від спалювання відходів будь-якого походження, що містять токсичні речовини, у тому числі сполуки галогенів, що включає клінкерні мінерали у вигляді твердих розчинів, відповідно до винаходу, містить клінкерні мінерали у вигляді сульфоалюмінату кальцію $(CaO)_4Al_2O_3SO_4$, фероалюмінату кальцію $(CaO)_4Al_2O_3Fe_3O_4$, а також мінерали $(Ca)_5Si_4SO_4$ і $(Ca)_{12}(Al_2O_3)_7 X$, де X – галоген і додатково метакаолін і діоксид кремнію, і отриманий шляхом здрібнювання зазначених відходів до розміру часток 5 мм, додавання рідких відходів і реагенту на основі карбонату кальцію, що містить оксид кремнію, оксид алюмінію і, можливо, оксид заліза в кількості, що забезпечує в продукті випалу таке співвідношення оксидів:

$$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} > 0,45$$

до одержання пастоподібної маси і наступного її нагрівання до температури спалювання 900-1100°C.

Отриманий продукт може містити також хлорований двокальційовий

силікат.

Подібні реагенти мають, зокрема, перевагу в тому, що вони не є дорогими й у ході згорання відходів приводять до сильно ендотермічних реакцій (через декарбонізацію вапняку) на відміну від способів спалювання з використанням вапна чи цементу. З цього випливає, що спалювання здійснюють при істотно нижчих температурах і, отже, для даної печі при тому самому капіталовкладенні можна спалювати набагато більше відходів.

На практиці зазначений реагент, названий тут R_1 , генерує в ході спалювання реагент R_2 , що містить в основному CaO (у результаті декарбонізації CaCO_3), модифікований у кристалографічному плані діоксид кремнію, оксид алюмінію і, можливо, оксид заліза (тривалентного). Цей реагент R_2 зв'язує шляхом капсулювання забруднюючі елементи відхідів і, крім того, у ході перетворення в золу він трансформується в продукти R_3 , що можуть містити, наприклад, метакаолін (Ca_2SiO_4), діоксид кремнію з активованою поверхнею, такі продукти, як: $(\text{CaO})_4 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{SO}_4$, $(\text{CaO})_4 \text{Al}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $(\text{CaO})_5$, $(\text{SiO}_2)_2\text{SO}_4$, $(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7\text{X}$, (X – галоген), хлорований $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$ (якщо відходи хлоруються), а також значне число твердих розчинів, що уловлювали метали, серед яких важкі і токсичні метали.

Як відомо, перетворення в золу відходів приводить до утворення трьох великих груп “напівпродуктів”, а саме: шлаків, летких зол (кіптяви, ЛЗ) і відходів очищення димів (ВОД).

Завдяки використанню продуктів (R_1), багатьох вапняком і діоксидом кремнію, можна позбутися від додавання іншого реагенту для одержання нерозчинних і інертних твердих речовин. Досить лише додати небагато води чи водних відходів.

Як приклад здійснення цього способу нижче описується переробка одного типу відходів, відомих як такі, що дуже важко піддаються коректному перетворенню в золу, а саме: промислові відходи, що містять хлоровані органічні речовини.

Приклад:

Застосовують ротаційну піч, укомплектовану пристроєм для додаткового згорання (постзгорання), але можна також використовувати піч циклонного типу. Тверду фракцію відходів, що підлягають переробці, направляють у подрібнювач, потім на млин для одержання часток із середнім розміром менше 5 мм. Потім додають (у змішувач) рідкі відходи (бруд після обробки води) так, щоб одержати пастоподібну масу. Потім додають тонко подрібнений реагент R_1 з розмірами часток менше 200 мкм. Цей реагент R_1 , в суміші вапняку і глини, має такий склад: 77,1% CaCO_3 ; 13,9% SiO_2 ; 2,6% Al_2O_3 ; 2,3% Fe_2O_3 , а залишок складається, в основному, з оксидів лужних металів. Відходи переробляють зі швидкістю 3 тонни за годину при таких співвідношеннях компонентів (табл. 4.2):

Таблиця 4.2 – Внутрішня теплота згорання (ВТЗ)

подрібнена тверда фракція: 1140 кг/год.	4000 кДж/кг
рідини з високою ВТС: 990 кг/год.	8500 кДж/кг
рідини з низькою ВТС: 270 кг/год.	1500 кДж/кг
хлорвмісні продукти: 450 кг/год.	1000 кДж/кг
порошкоподібний реагент R ₁ : 300 кг/год.	500 кДж/кг

Відходи вводять у піч через один чи кілька пальників переважно коаксіального типу, причому особливий пальник, крім того, може використовуватися для хлорвмісних відходів, наприклад, типу піралена. Температура полум'я складає порядка 1000°C.

В одержуваних кінцевих продуктах відзначено, що дими мають значно нижчий вміст по Cl₂, SO₂, SO₃ і т.д., ніж дими, отримані при звичайній переробці відходів за допомогою вапна чи цементу. Вміст HCl був нижче 100 мг/м³. Композиція містить, в основному, описані вище продукти типу R₃ і невеликі кількості R₁, і R₂.

З метою перетворення цих відходів у нерозчинний і компактний матеріал їх обробляють невеликою кількістю води чи водомісткого продукту, відповідно до відомої методики.

Наприклад, додають до 150 зважених частин R₃ 20 частин ВОД, що виходять у класичних печах по спалюванню побутових відходів, потім енергійно змішують з 100 частинами суміші пастоподібних промислових відходів (як джерело води), що має хімічну потребу в кисні (ХПК) 9000 мг/л, pH=7 і такий вміст металів – Pb : 0,5 ppm; Cu : 90; Cd : 2; Zn : 3; Fe : 0,4 і Al : 20 (кількості в ppm : частин на мільйон). Вони тверднуть менше, ніж за одну годину. Через 10 днів, твердий матеріал був підданий експерименту по перколоції (вилужуванню) у відповідності зі стандартом Д1 № 38414. Були отримані такі результати: ХПК : 200 мг/л; Pb : 0,2; Cu : 0,1; Cd : 0,1; Zn : 0,1; Fe : 0,1; Al менше 0,5 (усі кількості виражені в ppm).

Відзначено, що кінцевий продукт типу R₃, отриманий по закінченні перетворення в золу і, у разі потреби, після камери допалювання складається частково з тонкодисперсних часток (ЛЗ, ВОД) і частково з розплавленого некристалізованого шлаку внаслідок швидкого охолодження на виході з печі, що відіграє роль гартування. Цей шлак має гідралічні пучоланові властивості і, отже, швидко поглинає воду.

Спосіб може бути застосований для будь-якого існуючого типу печі по спалюванню відходів без модифікації конструкції.

4.6 Спосіб знищення токсичних речовин

Сутність способу полягає в термічному розкладанні хлор-, азот-, сірко- чи фосфорорганічних пестицидів у середовищі склоутворюючої шихти такої сполуки, мас. %:

Пестицид	5-25
Двоокис кремнію	40-60
Карбонат чи оксид кальцію	5-10
Карбонат натрію чи їдкий натр	15-25

Перед початком термообробки шихту змішують з водою чи відпрацьованою робочою рідиною зі стадії абсорбції газів, що відходять, хлорид, фосфат чи сульфат натрію, у кількості, необхідній для утворення консистенції густої маси (15-20 масових частин рідини на 100 масових частин шихти). Склад шихти, використаної для знищенння пестицидів, наведено у табл. 4.3.

Зазначена шихта забезпечує повне хімічне і термічне розкладання діючої речовини пестицидів при їхній взаємодії спочатку з гарячим йодним розчином лужних компонентів шихти (гідроліз), а потім, після випарування води, з масою розплавленої шихти з утворенням після охолодження твердого безпечного залишку (скла). При цьому мінеральні наповнювачі препаративних форм пестицидів беруть участь у хімічному процесі склоутворення.

Процес знищенння пестицидів був досліджений на лабораторній установці періодичної дії, що складається з послідовно з'єднаних муфельних печей, санітарної смолоскипової печі допалювання газоподібних продуктів знешкодження, скрубера для поглинання кислих газів, зрошуваного 10% водним розчином їдкого натру, і санітарного водяного скрубера. Шихту зі знищуваним пестицидом в спеціальних лотках з вогнетривкої цегли поміщають у робочу зону муфельної печі з температурою 1000-1500°C, де витримують протягом 1-8 годин. Газоподібні продукти розкладання компонентів шихти проходять санітарну смолоскипову піч допалювання з робочою температурою 900-1100°C, два скрубери і скидаються в атмосферу. Вміст хлористого водню, хлору, окислів азоту, пятиокису фосфору і пилу не перевищував значень відповідних ГДК у повітрі робочої зони. Тверді продукти знищенння пестицидів аналізувалися на гідролітичну стійкість і, вибірково, на вміст знищуваних пестицидів. Паралельно для обраних дослідів проводився аналіз змісту пестицидів у робочій рідині останнього санітарного скрубера, що дозволяло оцінити викиди незнищених пестицидів в атмосферу. Для випробування була використана стандартна методика НДІ скла “Випробування скла на гідролітичну стійкість” зерновим методом. У табл. 4.4 подані технологічні параметри знищенння пестицидів і дані по гідролітичній стійкості твердих продуктів знешкодження.

У табл. 4.5 подані результати вибіркових аналізів вмісту знищуваних пестицидів у твердому залишку знешкодження, його водному екстракті і робочій рідині (воді) останнього санітарного скрубера. Водний екстракт одержують шляхом кип'ятіння 10 кг подрібненого твердого залишку знешкодження в 250 мл дистильованої води протягом 1 години. Визначення пестицидів проводять газорідинною і тонкошаровою хроматографією за

відповідними методиками.

Залишковий вміст гексахлорану в робочій рідині останнього санітарного абсорбера (менше $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л), що визначається чутливістю використаного методу, відповідає максимальному вмісту пестициду в газових викидах в атмосферу з урахуванням витрати газу і робочої рідини абсорбера за один цикл знешкодження менше 8-10 мг/л. Хлорофос у газових викидах в атмосфері не виявлений.

Таким чином, даний спосіб знищення пестицидів забезпечує повне розкладання діючих речовин пестицидів, а також зв'язування мінерального наповнювача і твердих продуктів хімічного і термічного розкладання в інертну водонерозчинну склоподібну масу, що не містить вихідних пестицидів і безпечно для навколошнього середовища у випадку захоронення чи іншого практичного використання.

Таблиця 4.3 – Склад шихти, використаної для знищення пестицидів

Дос-лід	Знищуваний пестицид	Склад шихти, %					їдкий натр NaOH
		пестицид	діоксид кремнію SiO ₂	карбонат кальцію CaCO ₃	оксид кальцію CaO	карбонат натрію Na ₂ CO ₃	
1	Гексахлоран	25	50	–	–	25	–
2	Гексахлоран	15	60	–	–	–	25
3	Гексахлоран	5	60	10	–	25	–
4	Хлорофос	25	40	10	–	–	25
5	Хлорофос	15	60	10	–	–	15
6	Хлорофос	5	60	–	10	25	–
7	Протразин	20	55	–	–	25	–
8	Зиразин	20	60	–	–	–	20
9	2-КФ	10	60	5	–	25	–
10	Ридеон	20	60	–	–	20	–
11	Симазин	20	55	–	–	–	25
12	Хлорамп	10	60	–	5	25	–

Таблиця 4.4 – Технологічні параметри знищення пестицидів і властивості отриманого скла

Дослід	Знищуваний пестицид	Параметри знешкодження		Клас скла
		температура, °C	час, год	
1	Гексахлоран	1200	6	IV
2	Гексахлоран	1300	2	IV
3	Гексахлоран	1200	6	IV
4	Хлорофос	1200	6	III
5	Хлорофос	1300	2	III
6	Хлорофос	1500	1	III
7	Протразин	1200	6	IV
8	Зиразин	1200	6	IV
9	2-КФ	1000	8	IV
10	Ридеон	1200	6	IV
11	Симазин	1200	6	IV
12	Хлорамп	1000	8	IV

Таблиця 4.5 – Вміст пестицидів у продуктах знешкодження

Дослід	Шифр зразка	Знищуваний пестицид	Вміст пестициду		
			твірдий залишок (скло), мг/кг	водний екстракт скла, мг/л	вода з останнього абсорбера, мг/л
1	ТНПО-І	Гексахлоран	Немає	Немає	Сліди
2	ТНПО-ІІ	Гексахлоран	Немає	Немає	Сліди
3	ТНПО-ІІІ	Хлорофос	Немає	Немає	Немає
4	ТНПО-ІV	Хлорофос	Немає	Немає	Немає

4.7 Спосіб переробки високотоксичних речовин

Даний спосіб відноситься до переробки високотоксичних речовин, зокрема пестицидів, у корисні і більш нешкідливі, а саме, у речовини, що можуть бути використані в малотонажній хімії як поліфункціональні добавки до індустріальних олій, ультраприскорювачів вулканізації ненасичених каучуків, у кабельній і гумотехнічній промисловості.

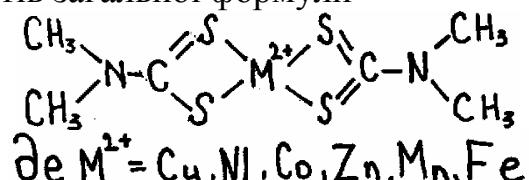
Найближчим за технічною сутністю і результатом, що досягається, є спосіб знищення токсичних речовин шляхом уведення їх у скляну шихту з наступною обробкою при температурі 1000-1500°C протягом 1-8 годин [Аvt. св. CPCP 1768875. кл. F 23 G 7/00. 15.10.92. бюл. № 38]. Так, наприклад, непридатний пестицид вводять у шихту, що містить двоокис кремнію і карбонат або гідроксид натрію при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

Діоксид кремнію	40-60
Карбонат чи гідроксид натрію	15-25
Пестицид	5-25

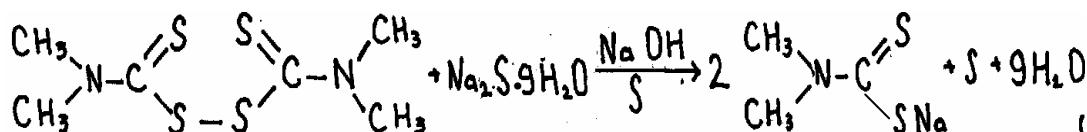
Недоліком цього способу є низький ступінь знешкодження високотоксичних речовин, зумовлений тим, що на першій стадії термообробки шихти, що включає непридатні хлор-, сірко-, фосфор- і азотомісткі пестициди, утворюються леткі високотоксичні органічні продукти розкладання, включаючи і діоксини. Крім того, необхідно подальше знешкодження води чи відпрацьованої рідини, що містить солі хлоридів, сульфатів чи фосфатів лужних металів. До недоліків також варто віднести високу енергоємність процесу і час їхньої утилізації.

Задача винаходу – безвідхідна переробка високотоксичних речовин, зокрема пестицидів, у корисні і більш нешкідливі продукти шляхом реагентної обробки пестицидів.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі переробки високотоксичних речовин, що включає термічну обробку їх, відповідно до винаходу, пестициди обробляють сульфідно-лужною сумішшю з концентрацією лугу 8-12 мас. % при температурі 55-65°C протягом 20-30 хв із наступною обробкою реакційної маси еквівалентною кількістю солі металу з утворенням метал-хелатів загальної формули



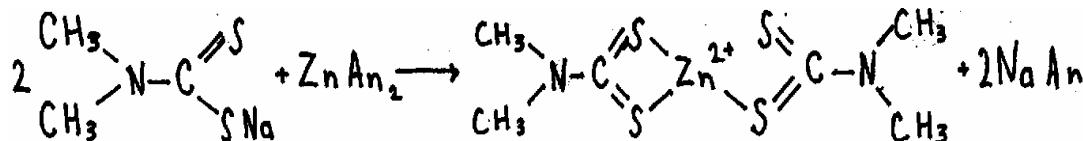
Істотною ознакою способу є реагентна обробка пестицидів, що прийшли в непридатність, з виділенням диметилдитіокарбаматів металів і їх



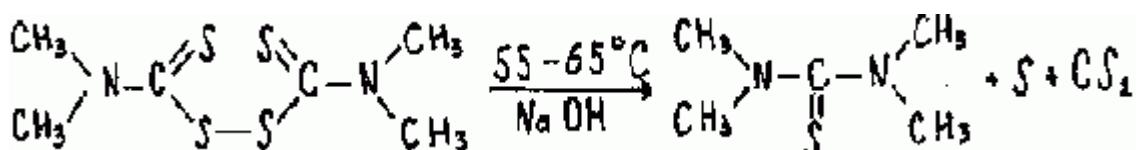
наступним корисним використанням у гумо-технічній промисловості.

Відповідно до запропонованого способу для регенерації пестициду (тіурама) останній обробляють сульфідно-лужним розчином згідно схеми

Наприклад, диметилдитіокарбамат цинку одержують додаванням солі цинку в цьому ж реакторі без виділення натрієвої солі диметилдитіокарбамата за схемою



При цьому проходить небажана побічна реакція, зв'язана з розкладанням тіураму при нагріванні в лужному розчині:

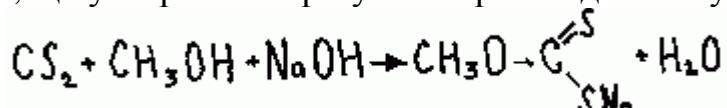


З метою досягнення максимального виходу N,N-диметилдитіокарбамату натрію визначають технологічні параметри, що дозволяють одержати, наприклад, цинкову сіль дитіокарбонової кислоти з максимальним виходом.

Кількість тіураму, що розклалась, визначають по кількості виділеного CS₂ (метод Гофмана).

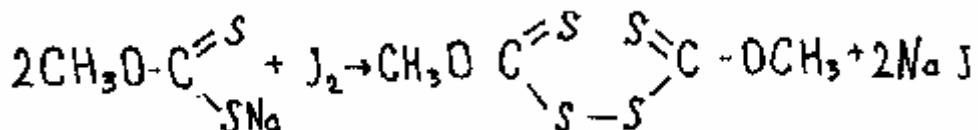
У способі, що пропонується, кількість CS₂ визначають модифікованим методом Гофмана. Модифікація методу полягає в тому, що на першій стадії реакційну систему попередньо продувають інертним газом (азот, аргон) протягом 30 хвилин. Це дозволяє забрати з першої поглинальної склянки ацетат кадмію і барієву сіль ЕДТА, використовувані по класичному методу Гофмана визначення сірковуглецю.

Сірковуглець, що утвориться в результаті розкладання тіурама,



поглинають у перших двох склянках метанольно-лужним розчином йодного натру.

Третя і четверта поглинальні склянки служать для поглинання залишків сірковуглецю. Надалі метанольно-лужні розчини ксантогената натрію першої і другої поглинальних склянок поєднують і відтитровують спиртовим розчином йоду. При цьому відбувається утворення діксантогената натрію за схемою



По кількості йоду, що витратили на титрування, визначають кількість тіураму за формулою

$$m = \frac{2 \cdot N \cdot V \cdot E \cdot M_{(E)TMTD}}{1000 \cdot M_{(E)J_2}}, \quad (4.1)$$

де N – нормальність розчину; E – еквівалентна маса йоду; $M_{(E)J_2}$ – 254 в.о., V – об'єм розчину 0,2Н йоду, витраченого на титрування, мл; $M_{(E)TMTD}$ = 240 в.о.

Приводимо приклади конкретного виконання.

Приклад 1. Шихту, що складається з 10,0 г тіурама, 60,0 г двоокису кремнію, 20,0 мл лугу і 10,0 г карбонату кальцію в спеціальному лотку з вогнетривкої цегли поміщають у робочу зону муфельної печі з температурою 1000°C, де витримують протягом 5 годин. Газоподібні продукти роз-

кладання компонентів шихти проходять санітарну смолоскипову піч допалювання з робочою температурою 900°C з кінцевим утворенням оксидів розкладання шихти: оксидів сірки, азоту і вуглецю, що утворилися. Кислі оксиди проходять два скрубери, де поглинаються лужним розчином до утворення відповідних натрієвих солей, інші газоподібні продукти розкладання пестицидів викидаються в атмосферу. Потім гарячі робочі розчини лужних компонентів подають у зону шихти, де після випаровування води сульфати і фосфати натрію розкладалися з утворенням оксиду натрію і кислотних оксидів сірки і фосфору. Останні обдувають інертним газом з робочої зони і фіксують індикаторним методом.

Приклад 2. Наважку 10,0 г технічного пестициду (тіурама) поміщають у перший реактор, і потім додають туди ж послідовно сульфід натрію у вигляді кристалогідрату $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ кількістю 10,0 г і 10%-ний розчин лугу NaOH . Відновлення дисульфіду до натрієвої солі тіураму здійснюють на водяній бані при температурі 65°C.

Температурний режим підтримують автоматичним регулятором температури і контактним термометром. Реакційна вода конденсується холодильником, а сірковуглець, що утворився в результаті розкладання тіураму, обдувають інертним газом (азот) у другий реактор, куди з мірників подають розчин лугу і необхідну кількість водного розчину диметиламіну. Утворення, наприклад, цинкової солі тіураму в першому і другому реакторах проводять через 30 хвилин після початку реакції додаванням кристалогідрату ZnCl_2 масою 4 г.

Реакційну масу в реакторах з'еднують, а осад, що випав, відфільтровують, промивають холодною водою і сушать у сушильній шафі.

Аналогічним чином одержують інші метал-хелати на основі N,N-диметилдітіокарбамату натрію додаванням еквівалентної кількості відповідної солі металу.

У табл. 4.6 подані технологічні параметри сульфідно-лужної обробки непридатних до подальшого використання пестицидів “Тіурам” і “Фентіурам”. При цьому змінювалися такі параметри: температура процесу, час проведення обробки, концентрація використовуваного розчину їдкого натру.

Результати, отримані при титруванні спиртовим розчином йоду, приведені в табл. 4.7.

У результаті обробки даних, приведених на прикладі цинкової солі тіураму, були визначені оптимальні параметри реагентної обробки непридатних до подальшого використання пестицидів. Так, обробка проби пестициду масою 10,0 г в умовах малих концентрацій (2-6 мас. % NaOH) і в інтервалі температур 30-50°C за 5-15 хвилин приводить у кращому випадку лише до сумарного утворення цинкової солі тіураму в кількості 46,5% від максимально можливого. Проведення цієї ж обробки у більш жорстких умовах: температура 70-85°C, концентрація їдкого натру 14-20 мас. % за

час 35-50 хвилин приводить до утворення цинкової солі тіураму в кількості 73,4-66,3 мас. %.

З наведеного прикладу видно, що запропонована високотемпературна технологія утилізації непридатних пестицидів у складі шихти зв'язана з утворенням великої кількості кислотних оксидів, інших газоподібних продуктів термічного розкладання органічних речовин, серед яких можуть знаходитися і високотоксичні. Запропонована технологія уловлювання кислих оксидів у скруберах може бути прийнятною лише у випадку низькотемпературного випарювання води й окремого виділення натрієвих солей: хлоридів, сульфатів і фосфатів. У тому випадку, коли гаряча технічна вода розчинів знову подається в робочу зону муфельної печі, перераховані вище солі піддаються повторній термічній дисоціації з утворенням кислих оксидів, що не дозволяє вирішити поставлену задачу.

Запропонована нами технологія сульфідно-лужної обробки непридатних пестицидів не пов'язана з деструкцією діючої речовини пестицидів і з утворенням кислих оксидів і інших газоподібних продуктів лужного гідролізу. Вона проста в технологічному й апаратурному оформленні і може бути впроваджена на типовому хімічному устаткуванні діючих очисних споруд. З іншого боку, у випадку існуючого дефіциту хімічної сировини на Україні ця технологія дозволяє рекуперувати дорогі хімічні сполуки з метою їхнього ефективного використання в гумо-технічній промисловості.

Таблиця 4.6 – Умови виділення діючої речовини з пестициду “Тіурам”, “Фентіурам”

№ досліду	Температура, °C	Час, хв	Концентрація NaOH, мас. %
1	30	5	2
2	40	10	4
3	50	15	6
4	55	20	8
5	60	25	10
6	65	30	12
7	70	35	14
8	75	40	16
9	80	45	18
10	85	50	20

Таблиця 4.7 – Результати титрування розчинів ксантогената натрію 0,2Н спиртовим розчином йоду і кількість диметилдитіокарбаматів металів (на прикладі Zn-солі)

№ дос- лід- у	Кількість прореаг. ТМТД в I р-ні		Об'єм йоду, який пішов на титрування, мл	Кількість ТМТД що розклалася в II р-ні		Загальна кількість про- реаг. ТМТД	
	Г	%		Г	%	Г	%
1	0,86	10,0	10,4	0,5	6,3	1,36	17,1
2	1,09	13,7	12,7	0,61	7,6	1,7	21,3
3	3,1	38,7	12,9	0,62	7,8	3,72	46,5
4	5,3	66,2	12,9	0,62	7,8	5,92	74
5	5,16	64,4	20,0	0,96	12,0	6,12	76,4
6	5,47	68,4	15,0	0,72	9,0	6,19	77,4
7	4,59	57,4	26,7	1,28	16,0	5,87	73,4
8	3,9	48,7	37,1	1,78	22,3	5,58	71
9	3,83	47,9	39	1,87	23,4	5,7	71,3
10	3,14	39,3	45	2,16	27	5,3	66,3

Таблиця 4.8

№ досліду	Кількість утвор. Zn- солі ТМТД в I р-ні	К-сть утвор. Zn- солі ТМТД в II реакторі		Загальна кількість утвор. Zn- солі ТМТД	
		Г	Г	Г	%
1	1,10	0,64	1,74	1,74	17,1
2	1,39	0,78	2,17	2,17	21,3
3	3,94	0,79	4,73	4,73	46,5
4	6,74	0,79	7,53	7,53	74
5	6,56	1,22	7,78	7,78	76,4
6	6,96	0,92	7,88	7,88	77,4
7	5,84	1,63	7,47	7,47	73,4
8	4,96	2,27	7,23	7,23	71,0
9	4,88	2,38	7,26	7,26	71,43
10	4,00	2,75	6,75	6,75	66,3

4.8 Спосіб знищення високотоксичних органічних сполук

Спосіб знищення високотоксичних органічних сполук шляхом піролізу без доступу кисневмісних газів з наступним очищеннем отриманого піролізного газу твердим лужним адсорбентом відрізняється тим, що процес піролізу проводять в один ступінь у циклічному режимі до заданого значення ступеня розкладання органічної сполуки з використанням регенеративного теплообміну на нерухомій теплоакумулюючій насадці, а піролізний газ після очищення твердим адсорбентом додатково очищають органі-

чним розчинником і після спалювання виділене тепло повертають у процес піролізу для обігріву нерухомої насадки.

4.9 Спосіб знешкодження фторхлорвуглеводнів

Спосіб знешкодження промислових відходів, що містять хлор-фторвуглеводні, включає їхню термічну обробку в струмі продуктів згорання органічного палива при надлишку повітря й у присутності гідрату окису кальцію відрізняється тим, що термічну обробку проводять при 1400-1500°C при коефіцієнті надлишку повітря стосовно стехіометричного співвідношення для палива 1,15 - 1,20 протягом 2 год, причому гідрат окису кальцію використовують у вигляді 30 - 35%-ної водної суспензії.

4.10 Спосіб знешкодження отруйних речовин і пристрій для його здійснення

1. Спосіб знешкодження отруйних речовин (ОР) шляхом термічного розкладання в зоні горіння рідкого органічного пального з киснем, введення в потік продуктів згорання і розкладання сполук кальцію в кількості, яка перевищує необхідну кількість для стехіометричного перетворення продуктів згорання, і уловлювання твердих продуктів, що утворилися, відрізняється тим, що, з метою скорочення часу процесу знешкодження і зменшення викидів в атмосферу, температуру в зоні горіння доводять до 2200 – 3200 К, а як сполуки кальцію використовують водний розчин ацетату кальцію.

2. Спосіб по п.1 відрізняється тим, що в якості рідкого органічного пального використовують гас у масовому співвідношенні до знешкоджуваних ОР – 4:1, а ОР подають у вигляді розчину в гасі.

3. Пристрій для знешкодження отруйних речовин (ОР), що включає реактор з камерою, на одному торці якої розташоване днище, а на іншому торці виконане вихідне критичне сопло і форсунки для введення пального, кисню, ОР і сполук металу, відрізняється тим, що, з метою підвищення ефективності знешкодження, камера розділена на зону термічного розкладання ОР, що примикає до днища, і зону нейтралізації, що примикає до вихідного критичного сопла, при цьому форсунки для введення пального, кисню і ОР розташовані в днищі, а форсунки для введення сполук металу – на межі зазначених зон.

4. Пристрій по п.3 відрізняється тим, що форсунки для введення ОР розташовані в центрі днища, форсунки для введення пального – по периферії, а форсунки для введення окиснювача – рівномірно по всій площині днища.

4.11 Спосіб знищення твердих відходів

Спосіб знищення твердих відходів відбувається так: в обертовій печі тверді відходи піддають примусовому капсулюванню, причому у якості матеріалу, що покриває, використовують речовину із температурою плавлення 1250-1450°С при такому співвідношенні її з твердими відходами, мас. % :

- | | |
|-------------------------|-------|
| – тверді відходи | 4-40 |
| – речовина, що покриває | 60-96 |

Співвідношення твердих відходів і матеріалу, що покриває, вибирається таким чином, щоб виключити вихід речовини відходу на поверхню капсули. Це співвідношення (при встановлені експериментальній оптимальній товщині прошарку речовини, що покриває, 1мм) залежить від початкових розмірів твердих відходів, предметів переробки. З 95% рівнем значимості радіус часток токсичних відходів можна прийняти в межах 0,1-3 мм. При їхньому радіусі 0,1мм кількість речовини, що покриває, з урахуванням кулеподібної форми капсул повинна перевищувати масу відходів у 24 рази, а при радіусі часток 3 мм - у 1,5 рази. Цим і обумовлені межі, що з'являються, співвідношенням твердих відходів, і речовини, що їх покриває. При інших розмірах часток відходів, співвідношення, що з'являється, забезпечується зміною товщини прошарку, що їх покриває.

Ефективність додаткової операції капсулювання підвищується зі збільшенням щільноті прошарку, що покриває, перешкоджаючому ранньому виходові з капсули продуктів термічного розкладання відходів. Важливо в цьому зв'язку, щоб самий верхній прошарок капсул був зацементований в'язкою речовиною, що набрала до моменту подачі капсул у пічний агрегат визначену тривкість і щільність. У той же час речовина внутрішнього прошарку, що покриває, повинна добре гранулюватися. Поєднання цієї вимоги з межами температури плавлення речовини, що покриває, обумовило вибір його складових.

Для внутрішнього прошарку, що наноситься на тверді відходи в процесі першої стадії капсулювання, найбільшою мірою підходить пил електрофільтрів обертової печі для випалу портландцементного клінкера. Природна каолінова глина сприяє гарній грануляції матеріалу і достатній тривкості гранул, спроможних без руйнації витримати другий етап капсулювання. На другій стадії в якості речовини, що покриває капсулу, можуть бути використані звичайний цемент або пил рукавних фільтрів цементного млина. Маса зовнішнього (цементного) прошарку складає не більш 10% усієї маси речовини, що покриває капсулу. З огляду на близькість хімічних складів цементу, пилу електрофільтрів (у розрахунку на прожарену речовину) і портландцементного клінкера, введення в пічний агрегат капсул не позначиться негативно на якості і складі основного продукту - клінкера.

Приклад здійснення.

Дослідження проводилися в лабораторних умовах із використанням у якості твердого відходу 300г дихлордифенілтрихлорметиліану (ДДТ), який являє собою білий порошок із середнім радіусом часток 1мм і різким запахом. Кількість матеріалу, що покриває капсулу, з урахуванням заданої товщини прошарку 1мм перевершує масу ДДТ у 7 разів, тобто складає 2100г. Таким чином кількість твердого відходу складає 12,5%, а матеріалу, що покриває – 87,5%, тобто їх співвідношення знаходиться в межах, що заявлені. З 2100г матеріалу, що покриває капсулу, 1800г припадає на пил електрофільтрів клінкеровипалювальної печі, відібраної із системи очищення газів печі №2 Балаклійського цементно-шиферного комбінату, а 300г складає рядовий портландцемент марки 500. Рідка фаза в пилу електрофільтрів за даними прямого визначення за допомогою конусів Зегера зафікована при температурі 1280°C. Температура появи розплаву в цементі 1315°C.

На першій стадії переробки використаний тарілчастий гранулятор, налагоджений на отримання гранул із радіусом 1,8-2,5мм. Вологість гранул підтримується на рівні 12-14%. Процес грануляції ведеться періодично: спочатку на гранулятор подається порція ДДТ, а потім поступово разом із водою розрахована (у співвідношенні до твердого відходу 6:1) кількість пилу електрофільтрів. Це дає можливість здійснити початкову присадку пилу безпосередньо на поверхню часток ДДТ. Гранули, що утворюються і збільшуються, згодом практично цілком покриті пилом електрофільтрів. Наявність у її складі глини і до 5% вільного оксиду кальцію CaO забезпечує достатню тривкість гранул.

На другій стадії отримані гранули поміщаються в барабанний гранулятор, куди подається портландцемент. У барабанному грануляторі при мінімальній кількості води відбувається остаточне покриття гранул в'язким матеріалом, у якому на виході з гранулятора починають протікати гідратаційні явища, що супроводжуються ростом тривкості. Збереження продукту (капсул) у повітряне – вологих умовах сприяє поряд із підвищеннем тривкості підвищенню монолітності зовнішнього прошарку гранул. Отриманий продукт характеризується повною відсутністю запаху, властивого ДДТ, що свідчить про досягнення заданого ефекту блокування токсичних відходів усередині капсул. Аналіз хімічного складу капсул полягає у визначенні утримання іона хлору.

Випал капсул, що містять ДДТ, відбувався в силітній печі в діапазоні температур 1050-1450°C. У силітній печі до температури 1050°C опікалася сировинна суміш традиційного хімічного складу з відомою масовою часткою іона хлору. По досягненні зазначеної температури в прошарок забраної з печі сировинної суміші поміщалися капсули, що містять ДДТ. Співвідношення маси сировинної суміші і капсул складало 10:1, що відповідало кількості чистого ДДТ у складі матеріалу, що обпікається, 1,5%. Капсули і частково обпалена сировинна суміш перемішувалися, після чого отрима-

ний матеріал поміщався знову в силітну піч, де й опікався до температури 1450°C з одержанням портландцементного клінкера. Таким чином, як за режимом випалу, так і за кількістю ДДТ, що спалюється в печі, експеримент відповідав виробничому режиму.

Контроль повноти термічного розкладання ДДТ здійснювався за даними аналізу складу проб обпаленого матеріалу, відібраних із різних прошарків. Баланс масової частки іонів хлору в системі сировина суміші – капсули, що містять ДДТ – клінкер показав, що 97,0-99,1% хлору засвоюється клінкерними мінералами в процесі клінкероутворення. Інша незначна частина хлору, взаємодіє із CaO і CaCO₃, та перетворюється в хлористий кальцій CaCl₂.

Таким чином, у результаті проведеного експерименту підтверджено досягнення поставленої мети – повний термічний розпад токсичних відходів і поглинання продуктів термічного розпаду клінкерними мінералами. Це забезпечує повну безпеку процесу знищення твердих відходів, що містять токсичні матеріали.

4.12 Установка для термічної переробки твердих відходів

Поставлена задача вирішується тим, що в установці для термічної переробки твердих відходів, що включає вузол завантаження шихти, камеру піролізу з електродами й отворами для випуску газів і розплаву, згідно винаходу, камера піролізу усередині по периметру обладнана радіально орієнтованими вогнетривкими ребрами, установленими на подині з рівним інтервалом між електродами, а в центрі подини містить кругову порожнину, що з'єднує камеру піролізу з камерою стерилізації, причому, довжина вогнетривких ребер складає 0,5 – 0,9 радіуса камери піролізу, а кругова порожнina співпадає з кругом, вписаним між торцевими стінками ребер.

Доцільно висоту камери стерилізації виконувати рівною частці від ділення 2 – 2,5 продуктивності установки по газу на площину живого поперечного перетину камери стерилізації, а над отвором для випуску розплаву установити допоміжні електроди.

Приведені вище ознаки складають суть винаходу. Технічна сутність винаходу пояснюється рисунками 4.8 і 4.9, на яких: 1 – вузол завантаження шихти, 2 – камера піролізу, 3 – електроди, 4 – отвір для випуску газів, 5 – отвір для випуску розплаву, 6 – вогнетривкі ребра, 7 – кругова порожнina, 8 – камера стерилізації, 9 – допоміжні електроди.

Перераховані вище конструктивні елементи виконані в такий спосіб.

Завантажувальний вузол 1 являє собою герметизований шлюзний пристрій, що забезпечує порціонне завантаження шихти без контакту з атмосферою. Камера піролізу 2 виконана круглого перетину, футерована вогнетривкого цеглою і обладнана розташованими по периметру на подині графітовими електродами 3. Між електродами 3 вертикально, з рівним ін-

тервалом по периметру камери на подині встановлені орієнтовані радіально вогнетривкі ребра 6. Довжина ребер складає 0,5 – 0,9 радіуса камери, їхня кількість дорівнює числу електродів, а подовжня осьова лінія кожного ребра поділяє простір камери між суміжними електродами на дві рівновеликі частини. Виготовляються ребра з матеріалів підвищеної вогнетривкості, наприклад, з мулітокорунду.

Установка працює в такий спосіб. Камера піролізу 2 і камера стерилізації 8 заповнюються коксом 10 розміром кусків 70 – 100мм до рівня, що покриває електроди 3. Після цього на електроди, приєднані до різних фаз пічного трансформатора, подається напруга, а зверху на шар коксу завантажується порція шихти. В результаті проходження струму між електродами в шарі коксу виділяється Джоулеве тепло по всій довжині шляху струму. Наявність вогнетривких ребер 6 між електродами виключає протікання струму по найкоротшій відстані між ними і визначає шлях струму в радіальному напрямку через геометричний центр камери піролізу.

Крім цього, осьове розташування зони максимальної теплогенерації дозволяє здійснювати безперешкодне завантаження шихтових матеріалів 11 безпосередньо в епіцентр підвищених температур і в такий спосіб інтенсифікувати процес. Високий рівень температур в осьовій зоні, відсутність вільного кисню в камері піролізу цілком виключають процеси окислювання, і створюють ідеальні умови для інтенсивного відновлення металів і протікання чистого процесу піролізу – термічного розкладання (температура 500 – 1100°C) органічної частини відходів на газоподібний продукт – пірогаз і вуглецевий залишок.

В інтервалі температур 1200 – 1500°C практично всі метали, що містяться у вихідній сировині, цілком відновлюються, а вуглецевий залишок – газифікується в синтез - газ (суміш CO і H₂). Далі – в інтервалі 1700 – 1800°C мінеральні складові відходів розплавляються до рідкого стану і виводяться з камери піролізу через кругову порожнину 7 та випускний отвір 5, розташований в придонній зоні камери стерилізації 8. Оскільки сполучувальна кругова порожнина 7 виконана в межах зони максимального тепловиділення й одночасно є верхнім відкритим входом в камеру стерилізації, то всі без винятку продукти термічної деструкції відходів, як газоподібні, так і рідкі, проходять зону максимальних температур, створену між електродами, і далі додаткову термообробку в камері стерилізації 8. У камері стерилізації здійснюється остаточне гарантоване знешкодження всіх отриманих продуктів. Шлаково-металічні складові, пройшовши через відновне середовище, створене коксом, виводяться у вигляді відновлених металів і екологічно стерильного шлаку. Газоподібні продукти також набувають екологічно безпечних властивостей, оскільки висота і перетин камери стерилізації встановлюються якраз з розрахунку виконання екологічного правила “двох секунд”, тобто виведені гази, піддаються високотемпературній обробці (вище 1200°C) протягом не менше 2 секунд.

Таким чином, у результаті переробки відходів в установці, що заявляється, досягається практично стовідсоткова деструкція матеріалів, що переробляються, з високим ступенем використання матеріально-енергетичного ресурсу відходів – метали, шлак, пірогаз.

При цьому, конструкцією установки забезпечується не тільки підвищена ефективність переробки відходів, але і гарантована екологічна безпека, як самого процесу, так і отриманих продуктів. В процесі випробування установки вогнетривкі ребра змінювали, встановлюючи їх різної довжини. Результати випробування з варіаціям довжини вогнетривких ребер приведені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Залежність технологічних показників роботи установки від довжини вогнетривких ребер

Довжина ребер відносно радіуса камери піролізу	Показники процесу	
	Продуктивність установки, кг/год	Ступінь деструкції відходів, %
0,45Р	120	92,5
0,50Р	130	96,8
0,70Р	150	99,7
0,90Р	1100	99,8
0,95К	90	99,9

З таблиці видно, що оптимальною за технологічними показниками є довжина ребер рівна 0,7Р. Зменшенням довжини ребер знижується концентрація теплової потужності в заданому об'ємі, а збільшенням – зменшується відносний обсяг зони теплогенерації. Як у першому, так і в п'ятому випадках питома продуктивність установки знижується. Що стосується підвищення ступеня утилізації відходів, то зі збільшенням довжини стінок, а отже, з підвищенням концентрації потужності і температури, вона росте.

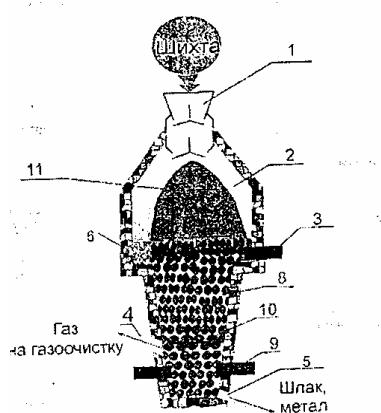


Рисунок 4.8 – Установка для термічної переробки твердих відходів

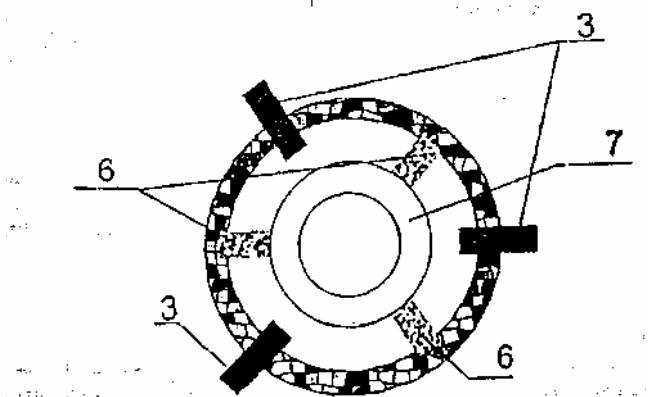


Рисунок 4.9 – Установка для термічної переробки твердих відходів

4.13 Спосіб утилізації органічних відходів

Суть винаходу полягає у тому, що в способі утилізації органічних відходів, який включає піроліз відходів у реакторі без доступу повітря при температурі $400 - 980^{\circ}\text{C}$ з отриманням твердого вуглецевого залишку та багатокомпонентної парогазової суміші, подальше її охолодження в багатоконтурній циркуляційній системі охолодження з розрахунковими кількістю контурів і температурами їх охолоджувачів, відбір важкої рідкої фракції та отримання на кінцевому контурі рідкої фракції з зазначеною молекулярною масою, згідно винаходу, здійснюють контроль значень молекулярної маси (M) рідкої фракції, отриманої на кінцевому контурі системи охолодження; при $M > 150$ температуру охолоджувачів кожного контуру, починаючи з першого, зменшують від розрахункової максимум на 50°C , а при $M < 150$ – збільшують на 50°C , починаючи з останнього контура, а якщо значення $M < 150$ не змінилося, тоді зменшують кількість контурів шляхом вирівнювання температур сусідніх контурів, починаючи з температури першого контура.

Установка для реалізації способу складається з реактора 1, бункера 2 для завантаження відходів та бункера 3 для відвантаження пірокарбону, патрубок 4 для відведення парогазової суміші з реактора 1 в багатоконтурну циркуляційну систему, яка має, наприклад, три контури Ік, ІІк, ІІІк. Кожний контур має охолоджувачі 5, 6, 7 з повітряним охолодженням за рахунок вентиляторів відповідно 8, 9, 10 з індивідуальними електроприводами, які дають направлений потік холодного повітря на охолоджувачі, а також трубопроводами 11, 12, 13 для повернення у реактор 1 важкої рідкої фракції.

Охолоджувачі кожного контура мають датчики температури 14, 15, 16, при цьому параметр функції зміни температури $i(i)$ від кожного контура передається на блок управління 17 по зв'язкам 18, 19, 20. Останній охолоджувач 7 з'єднаний з вихідним конденсатором 21 з водяним охолодженням. Індикатор 22 виробляє сигнал пропорційно параметру функції зміни

молекулярної маси вихідного рідкого палива і передає на блок управління 17 по зв'язку 23, а електроприводи повітряного охолодження 8, 9, 10 управляються з блоку управління 17 по зв'язкам 24, 25, 26. Реактор 1 постачається шнеком 27 з приводом 28.

Спосіб реалізують таким чином

Подрібнені органічні відходи (В) завантажують у бункер 2 з наступною подачею їх у реактор, в якому вони пересуваються шнеком 27 з приводом 28. Відходи в реакторі 1 піддаються піролізу без доступу повітря при температурі 400 - 980°C з отриманням багатокомпонентної парогазової суміші (ПГС) та твердого вуглецевого залишку - пірокарбону (С), який відвантажується у бункер 3. Отриману ПГС через патрубок 4 з реактора 1 подають в багатоконтурну циркуляційну систему з охолоджувачами 5, 6, 7, в яких підтримується розрахункова температура, наприклад, на першому контурі Ік - 350°C, на ІІк - 250°C, на ІІІк - 150°C.

Запропонований спосіб має велике народногосподарське значення як у плані покращання екології, так і в економіці. Він дозволяє утилізувати відходи, які в природних умовах практично не розкладаються, наприклад, гума, полімери, та забруднюють навколошнє середовище. Крім цього, з даних відходів можна отримати енергоресурси у вигляді рідкого палива для двигунів внутрішнього згоряння або котельне паливо, які являються гострорефіцитними у період енергетичної кризи.

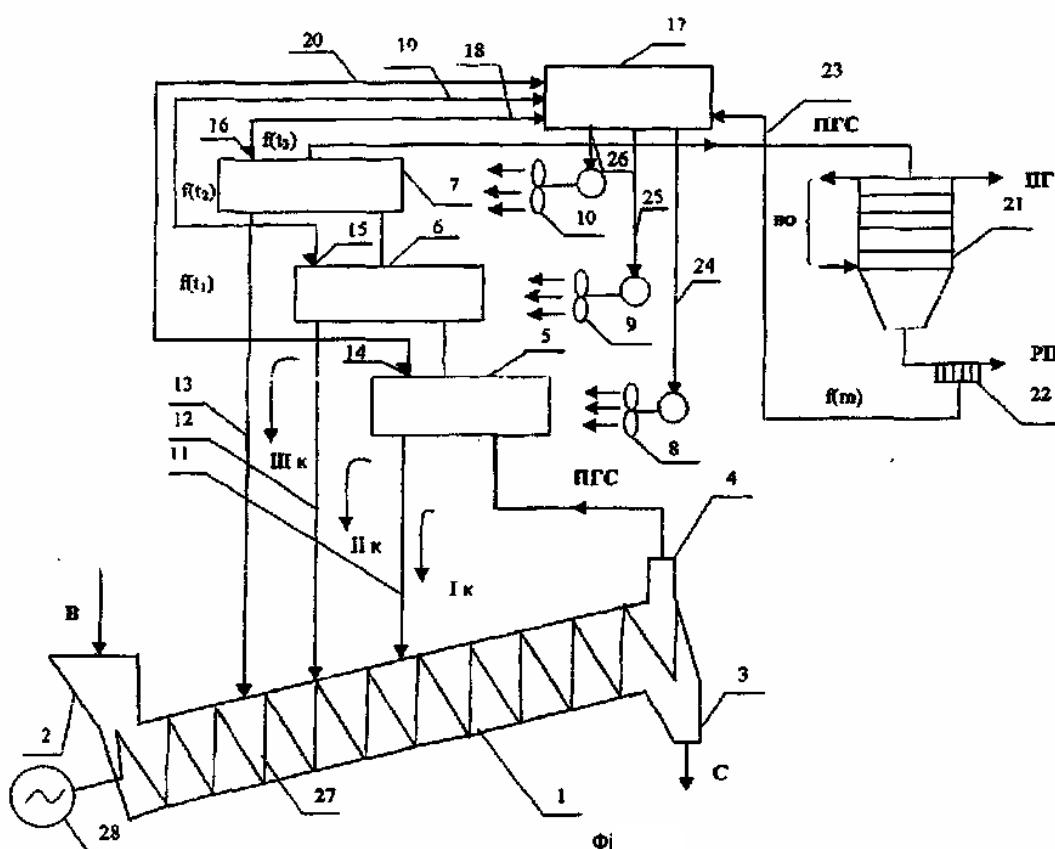


Рисунок 4.10 – Установка для утилізації органічних відходів

4.14 Спосіб термічної утилізації суміші високомолекулярних органічних побутових та промислових відходів і установка для його здійснення

Винахід відноситься до термічної утилізації суміші високомолекулярних органічних побутових та промислових відходів, зокрема для утилізації суміші: полімерних і паперових відходів, зношених автошин, нафтошламів, відпрацьованих машинних олій, забруднених неорганічними домішками: піском, землею, дрантям, та ін., пестицидів і т. д. і може бути використаний в комунальному господарстві, хімічній, нафтохімічній та інших галузях промисловості і для регенерації відходів вуглеводнів у рідкі, тверді і газоподібні палива масою $M < 750$, і забезпечують багаторазову рециркуляцію цієї рідини усередині рециркуляційної колони до її глибокого термічного розкладання, важку складову сконденсованої рідкої фракції, що залишилася, з $M > 750$ разом із гранулами повертають у реактор на сухий твердий вуглецевий залишок з температурою 600-980°C і витримують у реакторі до повного випарування важкої рідкої фракції з гранул і утворення парогазової суміші, яку подають у рециркуляційну колону, де її охолоджують потоком гранул, сконденсовану при цьому рідку фракцію при температурі 350-500°C піддають багаторазовій рециркуляції усередині реактора і глибокому термічному розкладанню до одержання вторинної парогазової суміші з молекулярною масою складових $M < 750$, яку з'єднують з первинною парогазовою сумішшю, що надходить у верхню частину колони, і процес повторюють.

Установка для термічної утилізації суміші високомолекулярних органічних побутових та промислових відходів, яка включає реактор із системою зовнішнього обігріву, бункери для завантаження і розвантаження і вихідний конденсатор з водяним охолодженням, яка відрізняється тим, що вона обладнана рециркуляційною колоною, установленою вертикально в середній частині реактора, пристроєм, що регулює подачу гранул, розташованим у верхній частині рециркуляційної колони, та циклоном, вхід якого з'єднаний з верхньою частиною рециркуляційної колони, а вихід – з вихідним конденсатором. Відомий спосіб утилізації відходів полімерних матеріалів, який включає термічне розкладання відходів при температурі 400-980°C і з утворенням парогазових продуктів і твердого вуглецевого залишку, наступне охолодження парогазових продуктів, розподіл їх на рідку і газоподібну фази і твердий вуглецевий залишок, який подрібнюють і гранулюють разом зі змочувальною рідиною, потім сушать гранули, при цьому рідку фазу розділяють шляхом відстоювання на легкі вуглеводні і суміш важких вуглеводнів і води. Зазначену суміш використовують як змочувальну рідину для гранулювання. Термічне розкладання забезпечують піролізом без доступу кисню і утворенням багатокомпонентної парогазової

суміші, охолоджують її та одержують на вихідному конденсаторі рідку і газоподібну фракції. Ознаки, що збігаються з істотними ознаками способу:

- процес термічного розкладання органічних відходів методом піролізу в реакторі без доступу кисню при температурі 400-980°C з утворенням багатокомпонентної парогазової суміші і твердого вуглецевого залишку, який гранулюють;
- охолодження багатокомпонентної парогазової суміші;
- одержання на вихідному конденсаторі рідкої і газоподібної фракції.

В основу даного винаходу поставлена задача удосконалити спосіб термічної утилізації суміші високомолекулярних органічних побутових та промислових відходів шляхом створення в рециркуляційній колоні різних температурних режимів конденсації важких складових парогазової суміші, що дозволить забезпечити саморегулюючий процес глибокого термічного розкладання сконденсованих важких складових рідкої фракції, що дозволить підвищити коефіцієнт корисної дії процесу на 30 % за рахунок використання утилізованого тепла.

В основу даного винаходу поставлена також задача удосконалити установку для реалізації способу термічної утилізації суміші високомолекулярних органічних побутових на промислових відходів шляхом введення нових конструктивних елементів, які дозволяють забезпечити саморегулюючий процес глибокого термічного розкладання сконденсованих важких складових рідкої фракції за рахунок цього збільшивши продуктивність установки на 10-15%. Суть винаходу полягає в тім, що в способі термічної утилізації суміші високомолекулярних органічних побутових та промислових відходів, що включає глибоке термічне розкладання відходів методом піролізу в реакторі без доступу повітря при температурі 400-980°C, одержання сухого твердого вуглецевого залишку, ніролізного газу і первинної багатокомпонентної парогазової суміші, охолодження парогазової суміші до конденсації важкої рідкої фракції та одержання на вихідному конденсаторі легкої рідкої фракції з заданою молекулярною масою, відповідно до винаходу, багатокомпонентну парогазову суміш подають у вертикальну рециркуляційну колону, охолодження парогазової суміші здійснюють потоком гранул вуглецевого залишку, попередньо нагрітих до температури і 20-350°C, які подають зверху колони назустріч потоку парогазової суміші, змінюють кількісний потік гранул і знижують температуру парогазової суміші на виході з рециркуляційної колони до початкової температури гранул, усередині рециркуляційної колони підтримують температурні рівні конденсації: верхній у межах 120-150°C, нижній – 250-300°C для сконденсованої рідкої фракції з молекулярною масою M<750 і забезпечують багаторазову рециркуляцію цієї рідини усередині рециркуляційної колони до її глибокого термічного розкладання, важку складову сконденсованої рідкої фракції з M>750, що залишилася, разом із гранулами повертають у реактор на сухий твердий вуглецевий залишок з температурою 600-980°C і витри-

мують у реакторі до повного випарування важкої рідкої фракції з гранул і утворення парогазової суміші, яку подають у рециркуляційну колону, де її охолоджують потоком гранул, сконденсовану при цьому рідку фракцію при температурі 350-500°C піддають багаторазовій рециркуляції усередині реактора і глибокому термічному розкладанню до одержання вторинної парогазової суміші з молекулярною масою складових $M < 750$, яку з'єднують з первинною парогазовою сумішшю, що надходить у верхню частину колони, і процес повторюють.

Суть винаходу полягає також у тому, що установка для термічної утилізації суміші високомолекулярних органічних побутових та промислових відходів, яка включає реактор із системою зовнішнього обігріву, бункери для завантаження і розвантаження і вихідний конденсатор з водяним охолодженням, відповідно до винаходу, обладнана рециркуляційною колоною, установленою вертикально в середній частині реактора, пристроєм, що дозує подачу гранул, розташованим у верхній частині рециркуляційної колони і циклоном, вхід якого з'єднаний з верхньою частиною рециркуляційної колони, а вихід – з вихідним конденсатором.

Суть винаходу пояснюється кресленнями, де:

на рис. 4.11 представлена схема установки для реалізації запропонованого способу.

На рисунку стрілками позначені потоки:

А – відходи, що утилізуються; С – сухий вуглецевий залишок; В – гранульований твердий залишок; ПГС – парогазова суміш; ПГ – піролізний газ; ВО – водяне охолодження; Р – вихідна рідка фракція з заданою молекулярною масою; СП – вуглецевий пил; ДГ – димові гази.

Установка для реалізації способу (рис. 4.11) включає реактор 1 із системою зовнішнього обігріву 2, що включає пальник (на кресленні не показано) і димохід газів, що обігривають реактор, бункери для завантаження 3 і розвантаження 4 і вихідний конденсатор 5 з водяним охолодженням. Установка обладнана рециркуляційною колоною 6, установленою вертикально в середній частині реактора 1, пристроєм 7, який дозує подачу гранул, що містить бункер 8 і діафрагменний розподільник 9, встановлений у нижній частині бункера 8, циклоном 10, вхід 11 якого з'єднаний з верхньою частиною рециркуляційної колони 6, а вихід 12 – з вихідним конденсатором 5. Усередині реактора 1 установлено шнек 13 з електроприводом 14. Вихідний конденсатор 5 обладнаний нижнім трубопроводом 15 для відбору легкої рідкої фракції і верхнім трубопроводом 16 для добору піролізного газу. Усередині рециркуляційної колони 6 зазначені потоки рециркуляції 17 і 18 важких рідких фракцій з молекулярною масою $M < 750$ і потоки рециркуляції 19 і 20 важких рідких фракцій з $M > 750$, які повертаються в реактор 1.

Із даних розрахунків видно, що ККД запропонованого способу більше ніж на 30%. Спосіб здійснюють в установці таким чином:

Відходи дроблять і подають у завантажувальний бункер 3, і якого вони надходять у реактор 1, де переміщаються по довжині реактора шнеком 13 з електроприводом 14. Попередньо реактор 1 нагривають системою зовнішнього обігріву 2 за рахунок тепла димових газів, що проходять по димоходу реактора, який охоплює зовнішню оболонку реактора 1. Під дією підвищеної температури в реакторі, у межах 400-980°C, відходи нагріваються, і всі летучі з них випаровуються, утворюючи первинні) багатокомпонентну парогазову суміш, що з температурою 400-600°C надходить у рециркуляційну колону.

Охолодження висхідної багатокомпонентної парогазової суміші здійснюють спадним потоком гранул вуглецевого залишку, що попередньо нагривають до температури 120-150°C і завантажують у бункер 8. За допомогою діафрагменного розподільника 9 регулюють кількісний потік гранул, які поступають зверху колони назустріч потоку парогазової суміші, тим самим знижують температуру парогазової суміші на виході з рециркуляційної колони до початкової температури гранул 120-150°C. При цьому ПГС по всій висоті рециркуляційної колони віддає своє тепло гранулам вуглецевою залишку і охолоджується, а гранули у свою чергу нагріваються. У результаті, в рециркуляційній колоні від верху до низу температура плавно підвищується від 120-150°C до 400-600°C.

Як показали дослідження, по даному способу і на даній установці можна утилізувати в екологічно безпечному режимі такі небезпечні відходи як пестициди, хлоровані трансформаторні олії та інші.

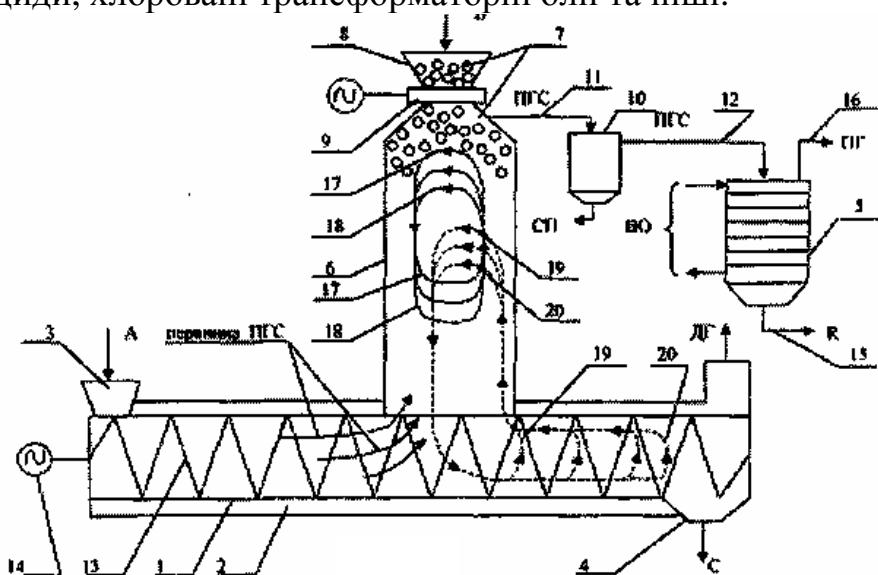


Рисунок 4.11 – Установка для термічної утилізації суміші високомолекулярних органічних побутових та промислових відходів

4.15 Спосіб спалювання твердих відходів та установка для його здійснення

Поставлене завдання вирішено тим, що в установці для спалювання ТВ, яка складається з транспортного приймальника з бункером, сміттєвої шахти, живильника, а також сміттєспалюючої печі, системи шлаковидалення та очистки газоподібних продуктів згоряння, згідно з винаходом, система очистки газоподібних продуктів згоряння зроблена у вигляді енергетичного котла, який з'єднано з системою підготовки та подавання палива та повітря і системою шлаковидалення, а між сміттєспалюючою піччю та енергетичним котлом розташовано рекуператор для охолодження газоподібних продуктів згорання та попереднього нагрівання повітря, що подається на спалювання ТВ. Відрізняючі ознаки запропонованого способу дозволяють вирішити поставлену задачу спалення ТВ, тому що спалення здійснюють при більш високих температурах, ніж у відомих способах, і в кількості, яка є оптимальною для повного спалення ТВ. При цих умовах токсичні органічні мікродомішки, які містяться у ТВ, вигорають більш повно і якість допалювання підвищується. Відрізняючі ознаки запропонованої установки дозволяють вирішити поставлену задачу вдосконалення таких пристрій тому, що котел, який є в її складі, забезпечує підвищену температуру до палення токсичних органічних мікродомішок, в результаті їх концентрація у газоподібному викиді зменшується і тим самим відпадає потреба у громіздкому обладнанні для очистки димових газів.

Спосіб спалення ТВ здійснюють так. ТВ завантажують у бункер, звідки їх подають на спалення без попереднього підігріву в сміттєспалюючу піч з додаванням природного газу для розпалення і з додаванням попередньо підігрітого повітря для підтримання горіння в печі при температурі 800-1000°С. Повітря, яке потрібне для спалювання ТВ і природного газу в режимі розпалення, попередньо подають у рекуператор, де його нагрівають до температури 80-100°С газами, що виходять із сміттєспалюючої печі. Після спалення ТВ твердий залишок видаляють у шлакоприймальник, а газоподібні продукти згоряння охолоджують у рекуператорі, де їх тепло використовують для попереднього підігріву повітря, яке подається на спалювання ТВ у сміттєспалюючій печі, й спрямовують на допалення в енергетичний, промисловий або опалювальний котел, у який газоподібні продукти згоряння об'ємом V_g подають в кількості 5-25% від загальної кількості повітря $V_n + V_g$, яке потрібне для згорання палива у котлі. Основним параметром, який визначає співвідношення об'єму газоподібних продуктів згоряння V_g і об'єму повітря V_n , є ступінь розбавлення:

$$r = V_g \cdot 100 / (V_g + V_n), \% \quad (4.2)$$

Приклад 1. Спалення твердих відходів у прототипі здійснюють у такий спосіб. ТВ завантажують у бункер, звідки їх подають на спалювання без попереднього підігріву в сміттєспалючий котел з додаванням приро-

дного газу для підтримання температури горіння у котлі в межах 1000-1100°C. Повітря для спалювання ТВ і природного газу попередньо нагрівають. Після спалення ТВ твердий залишок видаляють у шлакоприймальник, а газоподібні викиди видаляють в атмосферу, попередньо пропустивши їх крізь системи очистки газових викидів. Концентрації основних органічних компонентів у газовому викиду сміттєспалюючого котла (до систем очистки) надані в табл. 4.10.

Приклад 2. Спалення твердих відходів згідно з запропонованим способом здійснюють так. ТВ завантажують у бункер, звідки їх подають на спалювання без попереднього підігріву в сміттєспалюючу піч з додаванням природного газу для розпалу та попередньо нагрітого повітря для підтримання горіння у печі при температурі 800-1000°C. Повітря, потрібне для спалювання ТВ та природного газу в режимі розпалювання, попередньо подають у рекуператор, де це повітря нагрівають до температури 80-100°C газами, які відходять від сміттєспалюючої печі. Після спалення ТВ твердий залишок видаляють у шлакоприймальник, а газоподібні продукти згорання охолоджують у рекуператорі, де їх тепло використовують для попереднього підігріву повітря, яке подається на спалювання ТВ у сміттєспалюючій печі, а далі направляють в енергетичний котел на допалення зі ступенем розбавлення $r=3\%$. Газоподібні продукти згорання сміттєспалюючої печі разом з основним повітрям проходять крізь ядро факелу горіння у топці енергетичного котла, де їх допалюють знову при температурі 1300-1700°C протягом 1-2 с. В умовах режиму повторного допалювання в ядрі факелу органічні сполуки, які є в газових викидах сміттєспалюючої печі, згорають. Результати вимірювань концентрацій основних органічних компонентів наведені в табл. 4.10.

Приклад 3. Спалювання твердих відходів згідно з запропонованим способом здійснюють аналогічно прикладу 2. Газоподібні продукти згорання сміттєспалюючої печі направляють на допалювання в енергетичний котел зі ступенем розбавлення $r=5\%$. Результати вимірювань наведені також у табл. 4.10.

Приклад 4. Спалювання твердих відходів згідно з запропонованим способом здійснюють аналогічно прикладу 2. Газоподібні продукти згорання сміттєспалюючої печі направляють на допалювання в енергетичний котел зі ступенем розбавлення $r=15\%$. Результати вимірювань наведені також у табл. 4.10.

Приклад 5. Спалювання твердих відходів згідно з запропонованим способом здійснюють аналогічно прикладу 2. Газоподібні продукти згорання сміттєспалюючої печі направляють на допалювання в енергетичний котел зі ступенем розбавлення $r=25\%$. Результати вимірювань наведені також у табл. 4.10.

Приклад 6. Спалювання твердих відходів згідно з запропонованим способом здійснюють аналогічно прикладу 2. Газоподібні продукти зго-

ряння сміттєспалюючої печі направляють на допалювання в енергетичний котел зі ступенем розбавлення $r=28\%$. Результати вимірювань наведені також у табл. 4.10.

Як видно з прикладів 1-6, концентрації органічних мікродомішок у газоподібних продуктах згорання для прототипу (табл. 4.10) і для сміттєспалюючої печі (табл. 4.10) суттєво (на 1-4 порядки) перевищують концентрації тих самих мікродомішок для запропонованого способу (у газових викидах енергетичного, промислового або опалювального котла). Ці результати підтверджують основну концепцію запропонованого винаходу щодо суттєвого зниження концентрацій органічних мікродомішок у газових викидах після допалення їх у ядрі факела енергетичного чи іншого котла. При ступеню розбавлення $r=3-25\%$ (приклади 2-5) це зниження суттєве, при ступеню розбавлення $r=28\%$ (приклад 6) зниження концентрацій також має місце, але воно недостатнє.

Таблиця 4.10 – Концентрації органічних та інших домішок у газових викидах, $\text{мг}/\text{м}^3$

Параметри	Прототип	Винахід						
		Після печі	Після енергетичного котла при різних ступенях розбавлення $r=100/(V_r+V_n)$, %					
			3	5	15	25	28	
Температура, $^{\circ}\text{C}$	900-1100	900-1000	1300-1700					
Мікро-домішки								
Оксид вуглецю	500	480	1	1	15	20	250	
Бензол	1320	1500	2	2	10	20	700	
Толуол	1860	2000	1	1	15	25	500	
Сажа (вуглець)	150	180	0	15	20	20	120	

На рис. 4.12 представлена схема установки для спалювання твердих відходів згідно із запропонованим способом. Винахід містить транспортний приймальник 1, до якого приєднано бункер подачі ТВ 2 і сміттєву шахту 3, у верхній частині якої встановлено кран з грейфером 4 для подавання сміття. Поряд встановлений живильник 5, який з'єднано з сміттєспалюючою піччю 6, у якій на фронтальній стіні розташовано газовий пальник 7 для розпалювання ТВ та підтримання їхнього горіння. До сміттєспалюючої печі 6 приєднано послідовно рекуператор 8, вентилятор 9, енергетичний чи інший котел 10, електрофільтр 11, димосос 12, охолоджувач 13, сухий скрубер 14, димову трубу 15. До котла 10 приєднана система підготовки та подавання основного палива, яка має вугільний пальник 16, живильник сирого вугілля 17, бункер сирого вугілля 18. До сміттєспалюючої печі 6 та

енергетичного котла 13 приєднано систему шлаковидалення 19, яка розташована під ними.

Установка працює так. Тверді відходи подають у транспортний приймальник 1 і вивантажують в бункер подавання ТВ 2, через який сміття надходить у сміттєву шахту 3. Далі за допомогою грейфера 4 сміття подають у живильник сміттєспалюючої печі 5. З живильника 5 ТВ надходять в сміттєспалючу піч 6, куди також подають повітря для горіння та природний газ для розпалювання ТВ і підтримання його горіння (пальник 7). Повітря для горіння попередньо підігривають у рекуператорі 8 газоподібними продуктами горіння зі сміттєспалюючої печі. Шлак, який утворюється при спалюванні ТВ у сміттєспалючій печі, видаляють через систему шлаковидалення. Газоподібні продукти горіння сміттєспалюючої печі V_g проходять рекуператор 8 і вентилятором 9 разом з основним потоком повітря V_n , яке потрібне для горіння палива в котлі 10, подають як частину дуттєвого повітря у топку котла зі ступенем розбавлення $r=5-25\%$. В енергетичному котлі 10 при спалюванні палива відбувається допалювання органічних додмішок, які є в газоподібних продуктах згорання сміттєспалюючої печі 6. При проходженні крізь ядро факелу топки енергетичного котла, де температура становить $1300-1700^{\circ}\text{C}$ і вище, органічні сполуки, які є в газоподібних продуктах згоряння сміттєспалюючої печі 6, згорають. Таке допалення суттєво знижує токсичність газових викидів з установки. Після виходу з котла газові викиди проходять очистку в електрофільтрі 11 та скрубері 14.

Перевагами способу та установки спалювання ТВ є зменшення токсичності газоподібних продуктів горіння у запропонованій установці; повна дезодорація газових викидів установки; економія палива, тому що органічні сполуки, які містяться в газоподібних продуктах горіння сміттєспалюючої печі, при допалюванні в котлі виділяють додаткове тепло, що знижує витрати палива для котла; спрощення установки, оскільки відпадає потреба у громіздких системах очистки газових викидів, якими звичайно укомплектовані сміттєспалюючі установки.

4.16 Спосіб утилізації органічних відходів

В основу запропонованого винаходу поставлено задачу створити спосіб утилізації органічних відходів, в якому застосування нових технологічних прийомів при багатоконтурному піролізі дозволить збільшити рівень розкладу відходів у безперервному технологічному процесі, що забезпечить екологічну чистоту процесу та підвищить його продуктивність. Суть винаходу полягає у тому, що в способі утилізації органічних відходів, який включає первинний піроліз відходів у реакторі без доступу повітря при температурі $400-980^{\circ}\text{C}$ з отриманням твердого вуглецевого залишку та багатокомпонентної парогазової суміші, подальше охолодження парогазової суміші в багатоконтурній циркуляційній системі охолодження з відбиран-

ням важкої рідкої фракції на кожному контурі системи та подачу її для піролізу у реактор до отримання на кінцевому контурі газоподібної фракції та рідкої фракції з зазначеною молекулярною масою, згідно з винаходом, відібрану важку рідку фракцію подають у реактор на рівень з температурою відходів, яка відповідає температурі рідкої фракції даного контуру, піроліз проводять у дві стадії, на першій стадії нагріті відходи перемішують з важкими рідкими фракціями, що подаються у реактор, до отримання однорідної маси, а на другій – з однорідної маси відділяють твердий залишок і ведуть процес піролізу до отримання сухого пірокарбону.

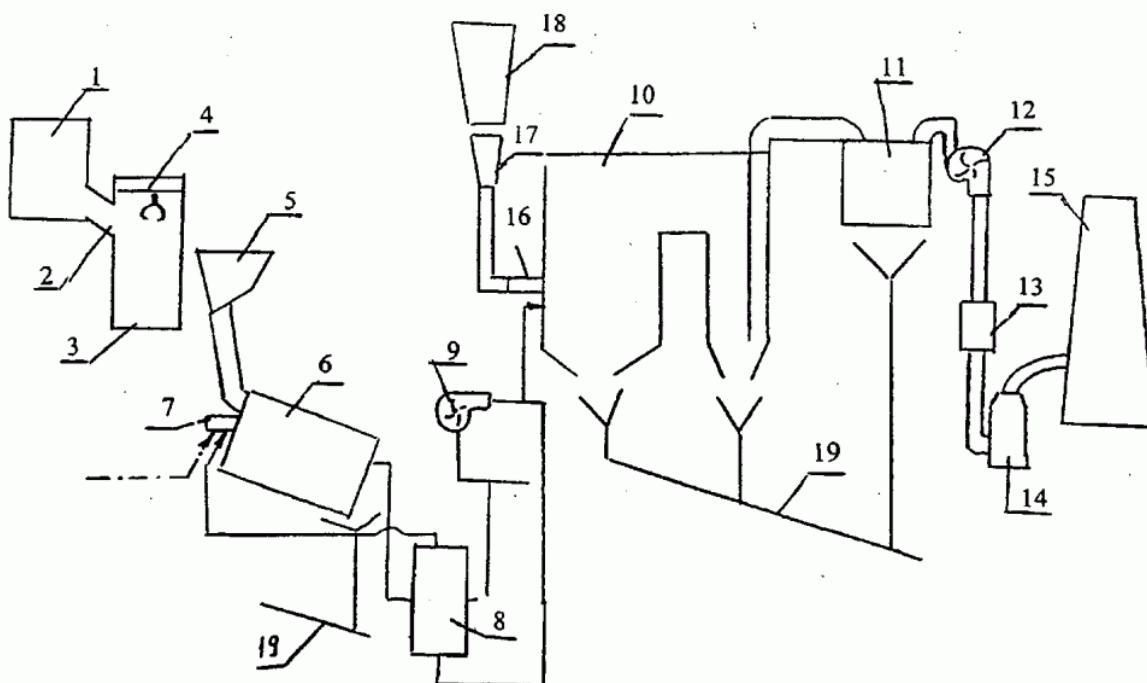


Рисунок 4.12 – Установка для спалювання твердих відходів

Суть винахodu пояснюється кресленням (рис. 4.13), де показана схема установки для реалізації запропонованого способу (стрілками зображені потоки):

В – відходи; С – пірокарбон; ПГС – парогазова суміш; ВРФ – важка рідка фракція відповідного контуру; І к, ІІ к, ІІІ к – контури циркуляційної системи; ВО – вода для охолодження вихідного конденсатора; ПГ – піролізний газ; РП – вихідна фракція рідкого палива. Установка складається з реактора 1, який знаходиться під кутом, має шнек 2 з електроприводом 3, шнек 4 з електроприводом 5, бункер 6 для подачі відходів (В), бункер 7 для видалення пірокарбону (С) та патрубок 8 для відбору ПГС, яка подається в парогазову циркуляційну систему, що має, наприклад, три контури І к, ІІ к, ІІІ к. Кожний контур має індивідуальні ступені охолодження 9, 10, 11, які з'єднані трубопроводами 12, 13, 14 з реактором 1. Останній ступінь і 1

з'єднаний з вихідним конденсатором 15, який охолоджується водою (ВО) і має трубопроводи для виходу піролізного газу (ПГ) та рідкого палива (РП).

Спосіб здійснюють таким чином:

Подрібнені органічні відходи (В) завантажують у бункер 6, а потім у реактор 1, де без доступу повітря при температурі 400-980°C відбувається первинний піроліз відходів з утворенням багатокомпонентної парогазової суміші (ПГС) та твердого вуглецевого залишку. Утворену парогазову суміш виводять з реактора 1 через патрубок 8 та охолоджують на ступенях 9, 10, 11 багатоконтурної циркуляційної системи з пониженням температури на кожному контурі, наприклад, для 3-х контурної системи 350°C; 250°C; 150°C. На першому контурі (І к) у відповідному ступені охолодження 9 конденсуються у рідку фракцію найбільш важкі складові з високою температурою кипіння (ВРФ), які неповністю пройшли деструкцію і мають молекулярну масу, набагато перевищеною, ніж потрібно для рідкого палива (РП), тобто 100-200. Утворену важку рідку фракцію (ВРФ) подають трубопроводом 12 у реактор на рівень з температурою відходів, яка дорівнює температурі рідкої фракції (350°C). Залишенну більш легку частину ПГС подають на другий контур (ІІ к) системи охолодження 10 з температурою 250°C, де також утворюються ВРФ, більш легкі, ніж на І контурі, але які ще не задовольняють вимогам вихідного РП. Їх подають трубопроводом 13 у реактор 1, але на рівень з температурою відходів, яка дорівнює 250°C. Ще легшу ПГС, яка залишається, подають на контур (ІІІ к) з температурою 150°C. Утворену ВРФ трубопроводом 14 теж подають у реактор 1, на рівень з температурою відходів, яка дорівнює 150°C. Легку ПГС подають на кінцевий конденсатор 15, що охолоджується водою до температури не більше 50°C, звідки виходить рідке паливо з заданою молекулярною масою та піролізний газ (ПГ).

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє збільшити рівень розкладу відходів у безперервному технологічному процесі та підвищити продуктивність.

Запропонований спосіб має велике народногосподарське значення як у плані покращення екології, так і в економіці. Він дозволяє утилізувати відходи, які в природних умовах практично не розкладаються, наприклад, гума, полімери, та забруднюють навколишнє середовище. Крім цього, з даних відходів можна отримати енергоресурси у вигляді рідкого палива для двигунів внутрішнього згоряння або котельне паливо, які являються гостро дефіцитними у період енергетичної кризи.

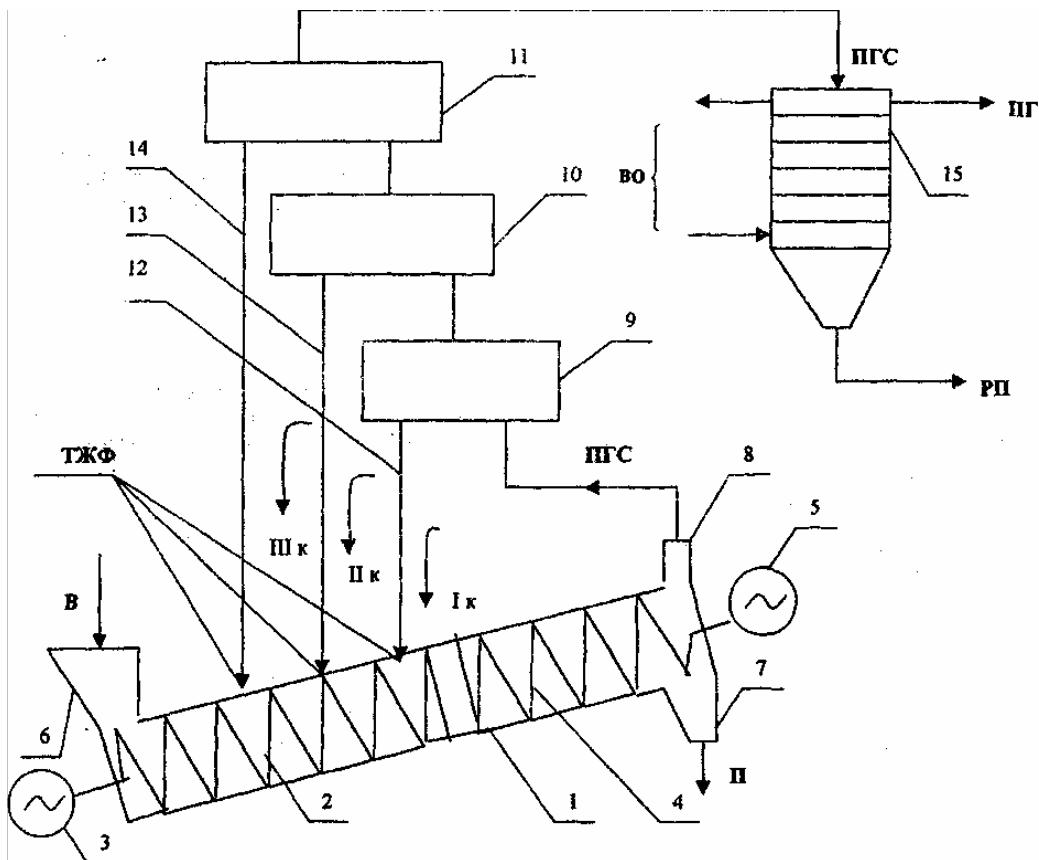


Рисунок 4.13 – Установка для утилізації органічних відходів

4.17 Спосіб термічної переробки твердих органічних відходів та установка для його здійснення

В основу винаходу поставлена задача вдосконалити спосіб і установку для 45 термічної переробки твердих побутових і промислових відходів шляхом створення умов, за яких досягається деструкція всієї маси відходів і виключається розрідження парогазової суміші продуктами спалювання 50 піролізних газів. Процес переробки мусить задовольняти екологічні вимоги, бути високоефективним і забезпечуватися простим апаратурним оформленням. Поставлена задача досягається тим, що в способі переробки твердих побутових промислових відходів, що містить в собі подачу відходів у вертикальну шахту-реактор, сушіння і нагрівання відходів до температури піролізу газоподібним теплоносієм, виведення парогазових продуктів піролізу і твердого залишка, в якості газоподібного теплоносія для піролізу застосовані циркулюючі гази піролізу, які нагрівають в автономній топці-теплообміннику продуктами спалювання піролізного газу, а для сушіння і нагрівання відходів до температури початку піролізу продукти спалювання піролізного газу, які відходять від топки-теплообмінника. При цьому для збільшення ступеню використання тепла продуктів спалення, які відходять від топки-теплообмінника, і спрошення конструкції установки сушін-

ня і нагрівання відходів до температури початку деструкції здійснюють в режимі прямотечії-протитечії.

Для здійснення способу в установці для термічної переробки твердих побутових і промислових відходів, що містить в собі вертикальний реактор з пристроями для завантажування відходів, вивантажування твердого залишку (відведення парогазової суміші) в камеру спалювання, камера спалювання розташована автономно, а реактор виконано у вигляді двох шахт, сполучених звуженою горловиною. Крім того, верхня шахта забезпечена пристроями для підведення від камери спалювання продуктів спалювання і відведення їх, а нижня шахта – пристроями для підведення від топки-теплообмінника піролізного газу і відведення парогазової суміші. Для збільшення економічності, поліпшення умов теплопередачі верхня шахта забезпечена рядами відкритих знизу коробів, по яких підводять до шахти і відводять від неї відпрацьовані гази.

Установка містить в собі реактор 1, виконаний в вигляді шахти 2 і шахти 3, сполучених між собою звуженою горловиною 4, пристрой 5 і 6 для завантажування твердих відходів вивантаження твердого залишку, топку-теплообмінник (камера спалювання піролізного газу) 7, пристрій для розподілення продуктів спалювання піролізного газу 8, пристрій для, відведення відпрацьованих продуктів спалювання піролізного газу 9, розподільну колону 10, з виходами фракцій конденсату 11, 12, 13 і виходу піролізного газу 14, розподільні колектори 15, 16, збірні колектори 17, 18, теплообмінники повітря 19 і піролізного газу 20, системи підведення піролізного газу до камери спалювання 21 і тепlopриймальника 22, системи підведення повітря до теплообмінника 23 і відведення нагрітого повітря до камери спалювання 24. В шахті 2 розташовані перемінні між собою ряди підвідних продуктів спалювання піролізних газів і відвідних коробів 25 і 26. Ці короби відкриті знизу. Установка забезпечена системою очистки відвідних від шахти 2 газів, системами розподільної арматури і контрольно-вимірювальних приборів.

Спосіб здійснюється таким чином. Роздрібнені тверді органічні промислові і побутові відходи, зокрема зношені шини, пристроєм 5 подаються в шахту 2 реактора 1. Опускаючись по шахті 2 під власною вагою, відходи проходять стадії сушіння і нагрівання до температури початку піролізу. Теплоносієм для сушіння і нагрівання відходів є продукти спалювання піролізного газу, які надходять від топки-теплообмінника 7 до пристроя для розподілення продуктів спалювання 15 і далі до підвідних коробів 23. Після виходу із підвідних коробів гази проходять крізь шар відходів і надходять до біжніх відвідних коробів 24. Оскільки короби 23, 24 обмежені зверху двома похилими гранями, відходи вільно, без затримки проходять між коробами. Віддавши тепло твердим відходам, гази із коробів поступають в пристрій для відведення відпрацьованих газів 9. Далі гази проходять систему очистки (на кресленні не зображену) і викидаються в атмосферу.

Нагріті до температур початку піролізу відходи поступають в шахту 3 через звужену горловину 4. Геометричні розміри горловини (поперечний переріз і висота) вибрані із умов створення необхідного гіdraulічного опору перетечії газів із шахти 2 в шахту 3 і навпаки. В шахті 3 відбувається швидкісне термічне розкладання відходів в наслідок контакту його з циркулюючим газоподібним теплоносієм, в якості якого використовується піролізний газ, нагрітий в топці-теплообміннику до потрібних температур. В процесі термічного розкладання утворюється парогазова суміш, яка надходить до розподільної колони 10, де відбувається конденсація бензинових фракцій і мазутів, які через виходи 11, 12 і 13 подаються в збірні ємкості. Газ, який не сконденсувався через вихід 14 надходить частково по системі підведення 21 до камери спалювання 7, частково по системі підведення 22 до теплообмінника 20, частково споживачу. Потрібне для спалювання піролізного газу повітря по системі підвodu 23 надходить в теплообмінник 19, а потім по системі 24 до камери спалювання 7.

Нагрітий в теплообміннику 20 до потрібних температур піролізний газ надходить в нижню частину шахти 3. Твердий залишок із шахти 3 евакується за допомогою пристрою для відвантаження 6.

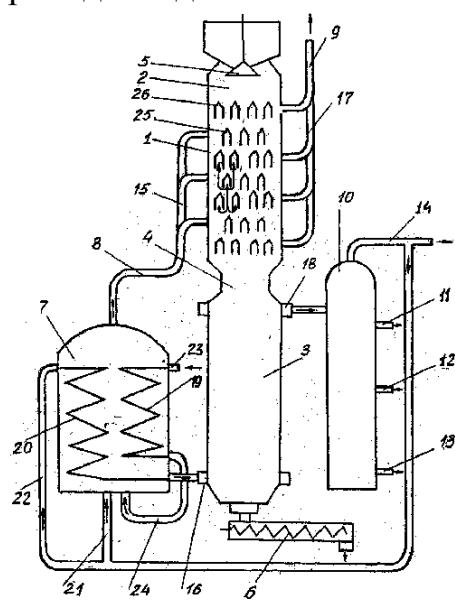


Рисунок 4.14 – Установка для термічної переробки твердих органічних відходів

РОЗДІЛ V

САНІТАРНО-ГІГІЄНІЧНЕ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБ- ГРУНТУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ І МОБІЛЬНИХ СИСТЕМ ТЕР- МІЧНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ НЕПРИДАТНИХ ПЕСТИЦІДІВ

5.1 Санітарно-гігієнічна оцінка різноманітних схем знешкодження пестицидів

Основним критерієм оцінки ефективності роботи будь-якої установки, яка призначена для знешкодження непридатних пестицидів, є вміст токсичних речовин у продуктах, що надходять після процесу знешкодження в атмосферу. Кінцевий вміст шкідливих речовин не повинен перевищувати значень їх гранично допустимих концентрацій (ГДК).

На практиці ефективність роботи апаратів знешкодження визначають за формулами, що використовуються для оцінки ефективності технологічних процесів:

$$\eta = \frac{G_n - G_k}{G_n} \cdot 100 = \frac{V_n C_n - V_k C_k}{V_n C_n}, \quad (5.1)$$

Коли $V_n = V_k$, ефективність визначають за формулою

$$\eta = \frac{G_n - G_k}{G_n} \cdot 100, \quad (5.2)$$

де G_n , G_k – вагова витрата продуктів, що входять у систему знешкодження і виходять з неї, відповідно; C_n , C_k – початкова і кінцева концентрації контролюваної речовини; V_n , V_k – початковий і кінцевий об'єми продуктів, що знешкоджуються.

Кінцева концентрація речовини сама по собі ще нічого не свідчить про небезпеку продуктів, що викидаються в навколишнє середовище. Тому запропоновано ефективність систем знешкодження пестицидів виражати через коефіцієнт санітарної ефективності, чисельно рівний

$$\eta_c = \eta / B, \quad (5.3)$$

де B – критерій небезпеки, який визначається як відношення кінцевої концентрації шкідливої речовини до значення гранично допустимої концентрації цієї речовини, тобто

$$B_{p.z} = \frac{C_k}{\Gamma DK_{p.z}}; \quad B_{cc} = \frac{C_k}{\Gamma DK_{cc}}; \quad B_e = \frac{C_k}{\Gamma DK_e}; \quad B_{p.z} = \frac{C_k}{\Gamma DK_{m.p}},$$

де $\Gamma DK_{p.z}$, ΓDK_{cc} , $\Gamma DK_{m.p}$ і ΓDK_e – відповідно гранично допустима концентрація речовини в повітрі робочої зони, середньодобова, максимально разова, у водоймі.

Тоді

$$\eta_c = \frac{\eta \cdot ГДК}{C_k} . \quad (5.4)$$

При $C_k = ГДК$ маємо $\eta_c = \eta$, тільки в цьому випадку $\eta > 100\%$ або $\eta_c = 1$.

На повноту знешкодження побутових і промислових пестицидів термічними методами впливає велика кількість факторів, основними з яких є:

1. Температурний рівень процесу ($t, ^\circ C$ – температура газів, що відходять до камери згорання);
2. Питоме навантаження [$g_{об}, t/(m^3 \cdot год)$] робочого об'єму речовини, яку знищують, до ГДК, що зв'язує вплив фізико-хімічних властивостей продуктів з умовами їхнього розподілу і тривалістю перебування в реакційному об'ємі;
3. Коефіцієнт надлишку повітря (а);
4. Конструктивне рішення зон введення і виведення продуктів, виражене через відношення часу перебування продукту в реакційному об'ємі в часі, необхідному для знешкодження речовини до ГДК (τ / τ_{kp} – коефіцієнт нерівномірності перебування продукту в зоні горіння).

Таблиця 5.1 – Порівняльна характеристика роботи установок термічного знешкодження рідких пестицидів різного складу (групи А, Б, В)

Показники	Тип печей					
	Камерні	Багатоподібні	Барabanні	Розпиловальні	Циклонні	З псевдо-зрідженим шаром
$t, ^\circ C$	650-900	310-520	650-1000	650–860	950	600–850
$g_{об}$ кг/($m^3 \cdot год$)	≤ 250	200-400	10-80	80–100	600 – 850	300–800
A	1,08-1,2	1,08-1,2	1,1-1,6	1,1–1,8	1,04 – 1,3	1,04-1,4
τ / τ_{kp}	$\ll 1$	$\ll 1$	$0 \leq 1$	< 1	1	≤ 1
Відповідність санітарним вимогам	Не відповідають по органічним та мінеральним речовинам				Не відповідають по мінеральним речовинам	Не відповідають по органічним і мінеральним речовинам
Додаткові пристрої, що забезпечують знешкодження до санітарних норм	Зона допалювання, очищення газів від мінеральних речовин				Очищення газів від мінеральних речовин	Зона допалювання, очищення газів від мінеральних речовин

Таблиця 5.2 – Порівняльна характеристика роботи установок термічного знешкодження рідких пестицидів різного складу Б, В)

	Тип печей										
	камерні, шахтні		циклонні			з псевдозрідженим шаром			РФО		
	A	B	A	B	B	A	B	B	A	B	
t, °C	Можливо 950	650 - 820	950	1050 - 1300	950	950	950	950	150-310	150-310	
g _{об} , кг/(м ³ ·год)	40 - 250	40 - 250	600 - 2500	-	1800 - 2500	600-2500	150-1000	800-2000	150-1000	700-2500	700-2500
a	1,07 - 1,1	1,07 - 1,1	1,04 - 1,1	1,04	1,04 - 1,1	1,04 - 1,2	-	1,4	1,04 - 1,2	1,1 - 1,2	1,1 - 1,2
τ /τ _{kp}	Можливо 1	Можливо ≤1	Забезпечує 1	1	1	1	При подачі у пласт 1	1	1	1	1
Відповідність санітарним нормам	Відповідають	Не відповідають по мінеральним та органічним речовинам	Відповідають	Не відповідають по мінеральним речовинам		Відповідають при подачі у шар	Не відповідають по мінеральним та органічним речовинам		Не відповідають по складу солей	Не відповідають по мінеральним речовинам	
Додаткові пристрої, забезпечуючі знешкодження до санітарних норм	-	Зона допалювання, очистка газів від мінеральних речовин, вивантаження солі	-	Газопрочистка, вивантаження плаву	-		Газопрочистка	Вузол випарки або кристалізації	Вузол випарки або кристалізації		

У табл. 5.2-5.3 наведені дані, що характеризують роботу різних установок термічного знешкодження відповідно до санітарних вимог.

Таблиця 5.3 – Порівняльна характеристика роботи печей при знешкодженні газоподібних відходів, що містять органічні речовини

Показники	Тип печей		
	камерні шахти	циклонні	з псевдозрідженим шаром
t, °C	950	950	950
g _{об} , кг/(м ³ ·год)	≤ 650	900 – 2500	600 – 2200
τ/τ _{kp}	1	1	1
a	1,1	1,06 ÷ 1,2	1,1 ÷ 1,2
Відповідність санітарним вимогам	Відповідають по органічним речовинам		

Аналіз роботи установок термічного знешкодження констатує:

1. Жодна конструкція печі спалювання твердих відходів при самостійному використанні не відповідає санітарним нормам. Для ефективного очищення вони повинні бути оснащені додатковими камерами спалювання і системою газоочистки від мінеральних часток. Вміст останніх, згідно з літературними даними, складає до 20% від усіх мінеральних продуктів, що надходять у камеру згорання;

2. При вогневому знешкодженні рідких і газоподібних пестицидів, що містять тільки органічні речовини, усі розглянуті конструкції установок можуть забезпечувати знешкодження токсичних речовин відповідно до санітарних вимог. При знешкодженні рідких пестицидів, що містять тільки неорганічні (група Б), органічні і неорганічні (група В) речовини, усі конструкції установок, як і при знешкодженні твердих пестицидів, повинні бути оснащені додатково системами очищення газів (чи стоків) від мінеральних часток (солей). Крім того, шахтні, камерні печі повинні мати другу камеру згорання для знешкодження залишкової кількості органічних продуктів.

Останні 2 – 3 роки в зв'язку з ростом вимог до повноти знешкодження пестицидів відбувається модернізація ряду печей термічного знешкодження шляхом встановлення додаткової камери згорання і систем очищення від мінеральних часток (циклони, скрубери, електрофільтри).

У випадку спалювання пестицидів, що містять галогени (F, Cl, Br, I) та елементорганічні сполуки (S, P, As і т. п.), необхідне додаткове очищення газів від кислих продуктів типу HC1, HF, HBr, HI, SO₂, P₂O₅, SO₃, AsH₃ та ін.

У табл. 5.4 наведені дані, що характеризують ефективність існуючих методів очищення газів. Як видно, очищення газоподібних продуктів згорання пестицидів повинно бути двохступеневе. На першому етапі відбувається охолодження газів до 70 – 90°C й часткове поглинання кислих продуктів, на другому – остаточне очищення газів до санітарних норм. Застосування двоступеневого очищення здорожчує знешкодження і, крім того, створює додаткову кількість рідких пестицидів, що містять солі, які теж потрібно переробляти.

3. Використання методу рідкофазного окиснення (РФО) для обробки рідких пестицидів дозволяє цілком знешкоджувати останні від хворобтворних мікробів і бактерій, а осад після обробки застосовувати як мінеральне добриво. Обробка рідких пестицидів, що містять галоген-, сульфур-, фосфор, елементорганічні сполуки, методом РФО приводить практично цілком до руйнування органічних речовин; рідкі пестициди, після вилучення з них солей, можна знову використовувати в системі водообігу підприємств. Повітря, використане для окиснення органічних речовин, перед викиданням в атмосферу містить 0,4% H₂, 82,8% N₂, 0,9% O₂, 13,9% CO₂, < 0,02% вуглеводнів і є безпечним з санітарної точки зору.

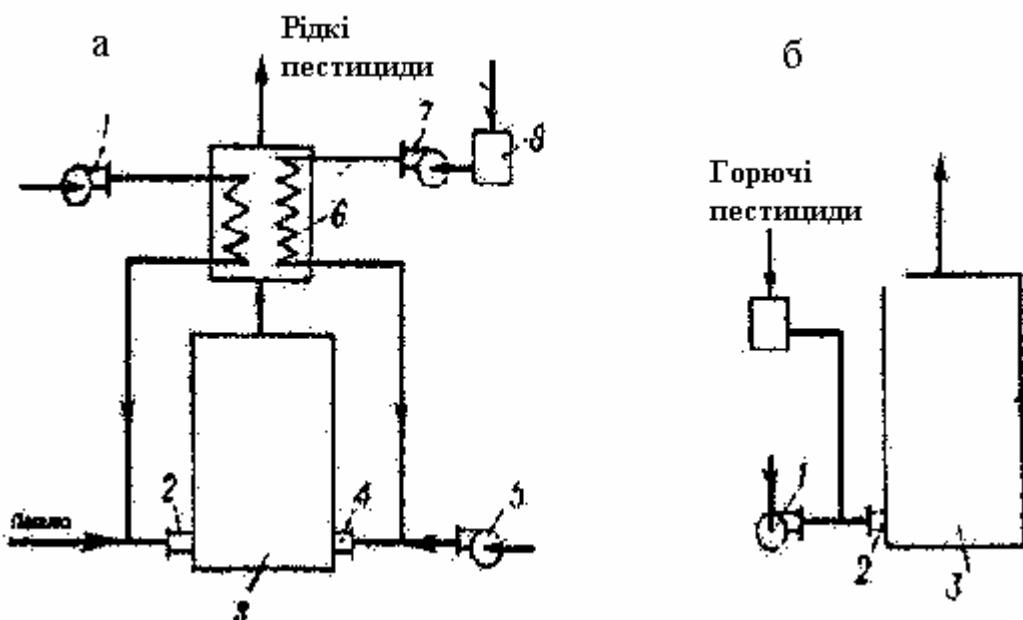


Рисунок 5.1 – Схема установки для спалювання горючих пестицидів та рідких пестицидів, які не містять мінеральні речовини:

а – з утилізацією тепла; б – без утилізації тепла; 1 – газодувка; 2 – штуцер для введення паливно-повітряної суміші; 3 – камера згорання; 4 – штуцер для введення пестицидів та повітря; 5 – повітродержувка; 6 – рекуператор тепла; 7 – помпа; 8 – ємність з пестицидами.

На ряді промислових підприємств з метою використання тепла для концентрування органічних речовин топкові пестициди охолоджують шляхом розпилювання в них рідких пестицидів, які піддаються надалі спалюванню. Використання такої схеми на Ангарському нафтохімічному комбінаті у виробництві малеїнової і фталевої кислот привело до забруднення топкових пестицидів токсичними продуктами і забиванню димаря утвореними солями. Кількість органічних речовин, відносених газами, склало 42,5% від наявних у рідких пестицидах. Застосування такої схеми для концентрування вихідних рідких пестицидів у виробництві β -нафтола на Рубежанському хімічному комбінаті за рахунок забруднення газів від печі з псевдозрідженим шаром органічними одорантами привело до забруднення усього повітряного басейну міста. Тому використання тепла газоподібних пестицидів, що відходять, за рахунок безпосереднього контакту з концентрованою рідиною за санітарними вимогами не прийнятно.

4. Дотепер за кордоном і в нашій країні ще, на жаль, продовжується знешкодження відходів шляхом їхнього спалювання на поверхні землі, у ямах, канавах і спеціальних траншеях.

Таблиця 5.4 – Порівняльна оцінка ефективності різних засобів знешкодження газів в процесі знешкодження пестицидів

Знешкоджу- вальний газ	Засіб очищення	Концентра- ція, мг/м ³		η , %	$\Gamma\Delta K_{p^3}$ мг/м ³	$B_{p^3} = \frac{C_k}{\Gamma\Delta K_{p^3}}$	$\eta_c^{p^3}$ %
		Сн	Ск				
Оксиди нітрогену	Абсорбція 75 - 91% сульфатною кислотою в пінних апаратах	9000	1900	79,0	5	380	0,208
	Кatalітичне відновлення	9000	900	90,0	5	180	0,500
	Абсорбція на СКТ	11000	450	96,0	5	90	1,065
Оксид карбону	Абсорбція мідноаміачноацето-карбонатним розчином	584	0,46	99,9	20	0,023	100
Сульфур оксид	Адсорбція	5000	1000	80,0	10	100	0,8
Фтористий водень	Абсорбція розчином лугу у насадочному скрубері	1200	10	99,2	0,5	20	4,960
	в апараті ДЮХ	29000	70	99,7	0,5	140	0,712
	в апараті КСШ	70	0,2	99,7	0,5	0,4	100
	у пінному апараті	800	70	91,4	0,5	140	0,65
	у прямоточному скрубері	1700	50	97,0	0,5	100	0,97
	в апараті Вентурі	650	39	94,0	0,5	78	1,21
	в апараті Аеромікс	500	50	90,0	0,5	100	0,90
Хлористий водень	Озвучування 159 дБ	500	30	93,5	5	6,0	15,5
	Абсорбція розчином соди в пінному скрубері	1630	420	74,4	5	84	0,88
Пил (0-90 мкм)	Осадження в інерційному пиловловлювачі	4000	200	96,0	5	40	2,4
	Фільтрування	3200	10	99,8	5	2	49,9

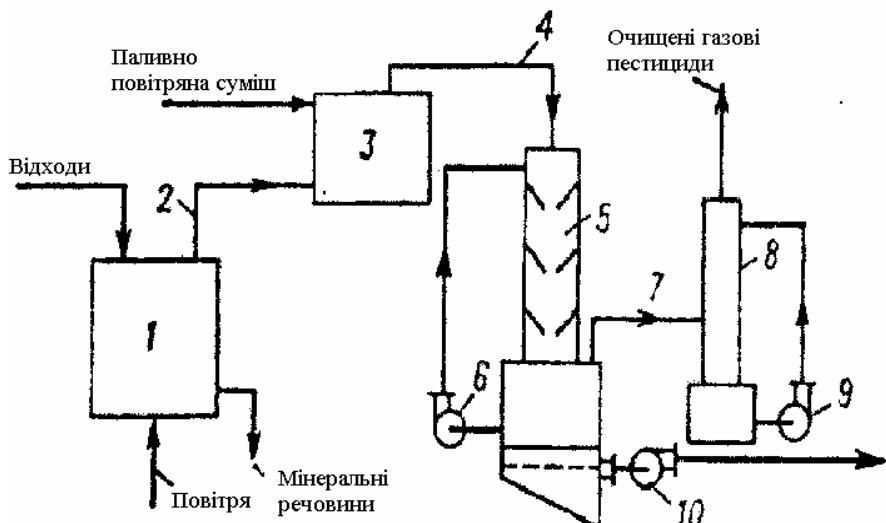


Рисунок 5.2 – Схема установки знешкодження полум’ям пестицидів з видаленням золи у вигляді гранул:

1 – піч; 2 – трубопровід для топкових пестицидів, які містять органічні речовини; 3 – камера допалювання; 4 – трубопровід для топкових пестицидів, які містять HCl, HF, SO₂, P₂O₅, HI, HBr; 5 – скрубер, зрошуваний вапняним розчином; 6,9 – помпи; 7 – трубопровід для охолодження газоподібних відходів; 8 – скрубер тонкого очищення; 10 – помпа для видалення осідання солей (CaF₂, CaSO₄, CaCl₂, та ін.)

Дослідження гігієнічної оцінки такого методу показали його невідповідність санітарним вимогам. У димових газоподібних відходах міститься 2,27 – 30,5% незгорілих органічних продуктів. Після припинення горіння на дні резервуарів залишається рідина в кількості 21 – 78% від початкового об’єму, у якій міститься 0,9 – 5,7% органічних і 0,6 – 2,1% мінеральних речовин. Ці дані підтверджуються роботами закордонних учених. Оскільки цей метод знешкодження пестицидів не забезпечував повне згорання токсичних речовин, у Державному інституті прикладної хімії (ДІХ) були проведені дослідження зі створення надійної, ефективної і простої установки для спалювання горючих відходів відкритим способом (ВС). Апробація пройшла успішні випробування при спалюванні горючих відходів. На установці з печами ВС спалені до санітарних норм:

- 1) забруднені розчинники – ацетон, бензол, толуол, спирти, ефіри, гас, бензин;
- 2) нафтovі залишки і машинні олії – компресорні, вакуумні та ін.;
- 3) кубові залишки від розділення різних органічних речовин;
- 4) тверді залишки, забруднені розчинниками;
- 5) газо-, пастоподібні продукти і рідини з температурою кипіння нижче нуля.

Таким чином, для знешкодження промислових і побутових відходів термічними методами відповідно до санітарних норм можна рекомендувати такі схеми:

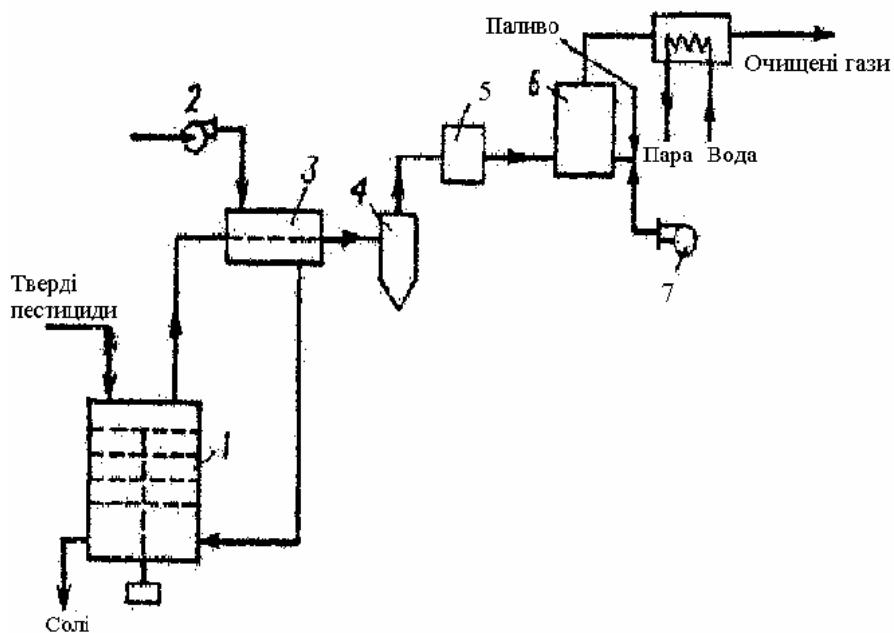


Рисунок 5.3 – Схема установки вогневого знешкодження твердих пестицидів, які не містять галогени, сірку, фосфор:

1 – піч; 2, 7 – газодувка; 3 – рекуператор тепла відхідних газів; 4 – циклон; 5 – електрофільтр; 6 – камера допалювання

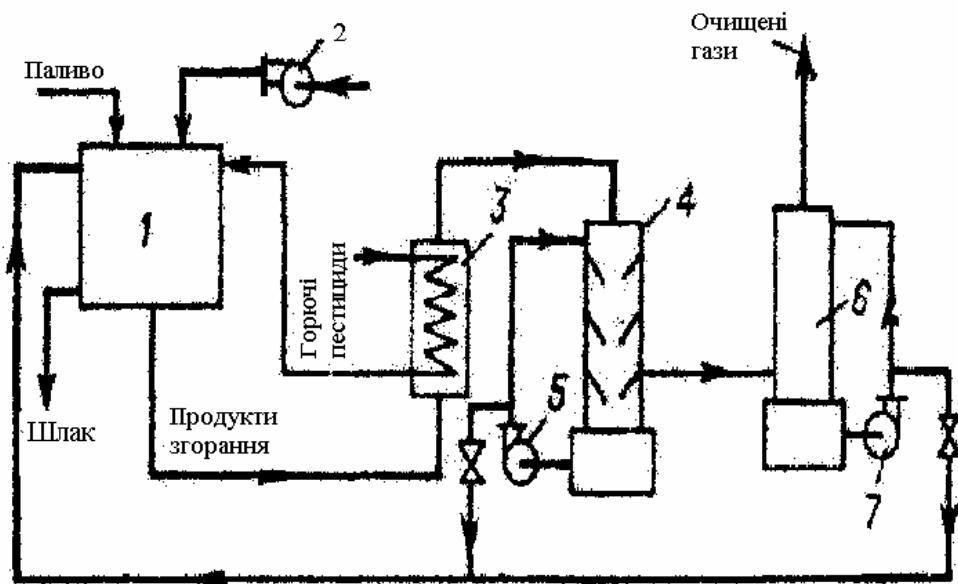


Рисунок 5.4 – Схема установки вогневого знешкодження рідких пестицидів групи А і В, з рідким шлаковидаленням:

1 – циклонна топкова камера; 2 – газодувка; 3 – нагрівач; 4 – скрубер АРТ; 5,7 – помпи; 6 – аероліфтний абсорбер

Установки характеризуються невеликими капіталовкладеннями, надзвичайною простотою в експлуатації, і їхнє виготовлення може бути здійснене в короткий термін.

Схема, показана на рис. 5.3, призначена для знешкодження твердих пестицидів, які не містять галогени, сульфур і фосфор. Як перша камера згорання можуть бути використані існуючі печі (камерні з колосникової, вальцевою решітками, багатоподові, розпилювальні, із псевдозрідженим пластом). Другим ступенем служать циклонні печі, як найбільш ефективні і надійні в роботі. Розглянута схема реалізована на ряді промислових підприємств за рубежем.

Спалювання твердих пестицидів, стічних вод груп А, В в циклонній печі з рідким шлаковиділенням здійснюється за схемою, приведеною на рис. 5.4. Подібна технологічна схема випробувалася на Новокуйбишевському нафтохімічному комбінаті.

На рис. 5.1 – 5.4 показані схеми знешкодження будь-яких видів пестицидів, у тому числі таких, що містять галогени, сульфур і фосфор. Подібні схеми знайшли практичне здійснення на регіональних комплексах по знешкодженню промислових відходів.

Запропоновані технологічні схеми не охоплюють усіх можливих варіантів організації процесу термічного знешкодження відходів відповідно до санітарно-гігієнічних норм і можуть, у залежності від конкретних умов підприємств, видозмінюватися.

5.2 Техніко-економічне порівняння різних схем термічного знешкодження пестицидів

Для задоволення високих вимог до знешкодження пестицидів необхідні відповідні методи, дороге і складне обладнання. У зв'язку з цим важливе значення має вартість систем знешкодження.

Відсутність техніко-економічних досліджень ефективності застосовуваних методів знешкодження не дозволяє дати правильну оцінку економічної доцільності використання того чи іншого методу. Однак ми визнали за необхідне привести дійсні витрати на здійснення різних методів знешкодження для конкретних видів відходів з метою орієнтованої оцінки самого процесу термічного знешкодження.

У табл. 5.5 – 5.10 приведені дані по вартості діючих установок знешкодження промислових рідких пестицидів. Економічна оцінка існуючих методів знешкодження осадів з урахуванням санітарних норм дає підставу вважати на сучасному рівні розвитку техніки методи каталітичного окислювання і спалювання в печах найбільш прогресивними. Метод рідкофазного окиснення, застосовуваний для знешкодження промислових стічних вод з концентрацією органічних речовин 0,5 – 100 г/л, також може виявитися вигідним для цілого ряду промислових виробництв. У табл. 5.5 при-

ведені порівняльні дані по вартості знешкодження рідких пестицидів, що містять 1 г/л азоторганічних сполук.

Вартість каталітичного знешкодження з рекуперацією тепла в 2,5 рази дешевше вогневого спалювання і складає, наприклад, при очищенні газованих пестицидів виробництва стрептоміцину 17 коп. за 1000 м³. За літературними даними, на установці продуктивністю 3000 м³/год вартість каталітичного очищення в 2 рази нижче, ніж вартість високотемпературного очищення, а на установці продуктивністю 50 000 м³/год – у 4 рази нижче.

Порівняльні дані про вартість знешкодження 10000 м³/год газованого пестициду, що віходить, вогневим методом і каталітичним допалюванням представлені в табл. 5.5, причому тут розглянуті також випадки знешкодження газів з одночасною рекуперацією тепла і рекуперацією тепла з використанням очищеного газу. Слід зазначити, що ці дані повинні розглядатися як орієнтовні, тому що в них не враховуються витрати на очищення до санітарних норм.

Таблиця 5.5 – Вартість діючих промислових установок для термічного знешкодження пестицидів

Тип установки	Продуктивність		Вартість установки, тис. грн		Вартість знешкоджування, грн	
	т /добу	м ³ /добу	повна	на 1 т	на 1 т	на 1 м ³ водних пестицидів
Осад твердих пестицидів						
Камерна піч з колосниковою граткою	144		860	5,97	3,9	
	480		1750	3,65	2,4	
	5,7		90	15,8		
Багатоподова піч	7,2		610	85,5	12,9	
	12,0				6	
	3,6		150	41,7	9,25	
	30,0		450	15,0	3,05	
	200		1400	7,0		
Барабанна піч	48		2500	52,0		
Рідкофазне окислювання	3,65		196	26,6	12,7	0,77
Рідкі пестициди						
Відкрите спалювання		2,4				20
Камерна піч		4100	3175	0,78		18,65
Шахтна піч		168	400	4,20		7,6
Циклонна піч		168	7	0,04		5-6 (8-12)
Піч з псевдо-зрідженим шаром		11	330	30		2,5
Рідкофазне окислювання		1680	2340	1,39	33,4	1,19- 1,6

Таблиця 5.6 – Вартість знешкоджування осадів рідких пестицидів

Метод знешкодження та оброблення осаду	Продуктивність, т/добу	Вартість знешкоджування, грн. на 1т твердої речовини
Розподіл на полях або заховання	1000	6,5
Добрива напівсухі або таровані	950	10,3

Таблиця 5.7

Метод знешкоджування та оброблення осаду	Продуктивність, т/добу	Вартість установки, тис. грн.		Вартість знешкоджування, грн.	
		повна	на 1т	на 1т	на 1м ³ рідких пестицидів
напівсухі добрива з використанням вакуумфільтрів	100			33,5	
обробка осаду для одержання жирових речовин	80			7,6	
спалювання в печах:					
камерних	480	1750	3,66	2,4	
багатоподових	7,2	610	84,5	12,9	
барабанних	48	2500	52		
розпорошувальних	12			125	5
з киплячим шаром	10			62,5	2,5
рідкофазне окислення:					
3% твердого, м. Чікаго	200	16830	84	23,3	0,70
8,5% твердого, м. Улінг	7,35	284	38,7	20	1,68
6% твердого, м. Левітаун	3,65	196	26,6	12,7	0,77
5,6% твердого, м. Рай	2,5	263	105	26,4	1,47
8,5% твердого, м. Півден. Мілуокі	2,1	110	52,4	18,2	1,54
м. Рокленд	12,4	618	49,4		
6,5% твердого, м. Блайнд - Брук	1,12	92,6	82,5	26,8	1,56

Таблиця 5.8 – Порівняльна вартість знешкодження осаду рідких пестицидів (40 т/добу)

Показники	РФО з вакуумфільтрацією	Вакуумфільтрація з термопушкою	Анаеробне бродіння	
			з вакуум-фільтрацією	з підсушуванням на молових площаціях
Капітальні витрати, тис. грн.	531,65	750,00	800,00	545,00
Експлуатаційні витрати, тис. грн.	272,00	448,0	432,0	285,0
Приведені витрати, тис. грн..	334,00	541,8	532,0	353,0
Вартість обробки 1т твердої речовини, грн.	18,40	30,8	30,2	19,5
Площа дільниці для обробки осідання, га	0,50	0,6	0,8	50,0

Таблиця 5.9 – Порівняльна вартість очищення рідких пестицидів, які містять до 1 г/л органічних продуктів

Метод знешкодження	Капітальні витрати (у грн.) на установку продуктивністю 100 м ³ / добу			Собівартість очищення 1м ³ /добу
	реагенти	обладнання	енергія, паливо	
Хлорування	430,65	239570	32,45	7,02
Окислення оксидами металів змінної валентності	68,64	294395	52,17	3,96
Сорбція		461000	74,05	4,80
		18000	7,81	9,28
Зпалювання у камерній печі РФО		200000	35,00	1,87
Біологічне окислення на аерофільтрах				2,0

Таблиця 5.10 – Відносна вартість очищення газів вогневим та каталітичним допалюванням на установці з продуктивністю 10000 м³/год

Втрати	Вогняне спалювання (750 °C)			Кatalітичне допалювання (250 °C)		
	без теплообміну	з теплообміном	з теплообміном та використанням очищеного газу	без теплообміну	з теплообміном	з теплообміном та використанням очищеного газу
Капітальні	100 000	143 000	143 000	138 000	202000	190 000
Експлуатаційні (з розрахунком на с)	45,18	29,38	29,38	16,82	12,83	14,73
а) амортизаційні на каталізатор	-	-	-	3,45	3,45	3,45
теплообмінники	-	1,64	1,64	-	1,83	0,76
інше обладнання	2,00	1,73	1,73	1,93	1,93	2,45
б) поточні на паливо	41,70	22,80	22,80	9,65	1,93	4,48
енергію	0,69	2,07	2,07	0,69	2,07	2,07
обслуговування	0,79	1,14	1,14	1,10	1,62	1,52
Економія			16,00			16,00
Разом	45,18	29,38	13,38	16,82	12,83	Прибуток 1,27

Забруднення зовнішнього середовища привело до підвищення вимог, пропонованих до систем знешкодження відходів, що, у свою чергу, викликало додаткові витрати на удосконалення діючих установок знешкодження і сприяло економічним дослідженням у цій сфері. Однак виконані дослідження часто не відтворюють дійсної економічної цінності того чи іншого методу знешкодження, оскільки вони виконуються без обліку вимог санітарних норм. Так, у США у 1968 р. працювало близько 300 печей, у яких спалювалося більш 190 млн. т пестицидів, що складало 8% усіх пестицидів, що піддаються знищенню даним методом. До 1972 р. кількість таких печей знизилося до 173, причому багато з них працювали на 50-60% своєї потужності. Таке скорочення установок викликане тим, що вартість знешкодження в печах у три рази вище вартості знешкодження шляхом поховання. Удавана низька вартість поховання без обліку санітарних норм і майбутніх витрат на відновлення ґрунту і додаткове очищення рідких пестицидів призвело до неправильних висновків.

Таким чином, економічна доцільність застосування того чи іншого методу знешкодження відходів і їхнє порівняння повинні визначатися тільки з урахуванням забезпечення виконання санітарно-гігієнічних норм.

5.3 Обґрунтування раціонального місця розташування блочно-модульних установок з переробки пестицидних препаратів

Розроблена методика визначення раціонального об'єму переробки пестицидних препаратів з одного місця розміщення блочно-модульної установки, максимальної відстані переміщення пестицидних препаратів до місця переробки, оптимальної кількості місць розміщення блочно-модульної установки при переробці пестицидних препаратів у регіоні.

Методика базується на розповсюдженому методі “витрати-вигоди”. Стосовно до ризикових ситуацій при визначенні сукупних витрат і вигод, пов'язаних із упровадженням конкретної технології, реалізацією чи проекту функціонування підприємств у визначеному регіоні вони перераховуються з урахуванням фактора ризику – йовірностей конкретних видів негативних впливів, отриманих у ході оцінки ризику. Далі вони відповідно підсумовуються і зіставляються у вигляді дробу чи різниці:

$$E = \frac{\sum_{i,j,k=1}^n R_{ij}Y_{ik}}{\sum_{i,j,k=1}^m R_{ij}C_{ik}} \quad \text{чи} \quad E = \sum_{i,j,k=1}^n R_{ij}Y_{ik} - \sum_{i,j,k=1}^m R_{ij}C_{ik}, \quad (5.5)$$

де R_{ij} – ризик, пов'язаний із впливом i -го джерела ризику на j -й об'єкт; Y_{ik} – вигоди, пов'язані з використанням i -го джерела ризику в k -й галузі діяльності; C_{ik} – витрати, пов'язані з використанням i -го об'єкта (джерела ризику) у k -й галузі діяльності.

Стосовно до організації переробки пестицидних препаратів на блочно-модульних установках, як вигоди враховується дохід від реалізації корисного продукту (розвчинники, присадки до мастильних матеріалів), отриманого в процесі переробки пестицидних препаратів.

Витрати, пов'язані з організацією переробки пестицидних препаратів, включають: капіталовкладення на створення блочно-модульної установки; витрати на монтаж і демонтаж блочно-модульної установки; експлуатаційні витрати на переробку пестицидних препаратів; транспортні витрати на переміщення пестицидних препаратів до місця переробки; можливі втрати від попадання пестицидних препаратів у навколошне середовище при ймовірній транспортній аварії в процесі переміщення пестицидів до місця переробки.

З урахуванням відзначеного, критерій E приймає вигляд:

$$E = \frac{\Pi_O Q_{peo} (1 - k_\pi^2 P \lambda_T Q_O)}{K[1 + (k_m + k_\partial) Q_{peo} Q_O^{-1}] + S_\pi Q_{peo} (1 - k_\pi^2 P \lambda_T Q_O) + k_\pi \lambda_T Q_O Q_{oi} (C_{mp} + PY_{y\partial})}, \quad (5.6)$$

де Π_O – вартість корисного продукту, отриманого при переробці 1 т пестицидного препарату, грн.; K – капіталовкладення на створення блочно-модульної установки, грн.; k_m, k_∂ – витрати на монтаж і демонтаж установки (у частках від вартості установки); S_π – експлуатаційні витрати на переробку 1 т пестицидних препаратів, грн.; Q_{peo} – загальний об'єм пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки, т; k_π – питома вага пестицидних препаратів у загальному їхньому об'ємі, не потребуючого переміщення (враховує об'єм пестицидних препаратів, що знаходяться на збереженні в місці передбачуваного розміщення блочно-модульної установки); Q_O – об'єм пестицидних препаратів, що переробляються з одного місця розміщення блочно-модульної установки, т; Q_{oi} – середній об'єм пестицидних препаратів, що знаходяться на збереженні на одному складі, т; λ_T – збільшення відстані переміщення пестицидних препаратів у регіоні при збільшенні об'ємів їхньої переробки на 1 т, км (середня відстань переміщення пестицидних препаратів до місця переробки $L_{mp} = \lambda_T Q_O$); $Y_{y\partial}$ – питомий збиток при попаданні 1 т пестицидних препаратів у результаті транспортної аварії в навколоишне середовище, грн.; P – ймовірність транспортної аварії з забрудненням компонентів навколоишнього середовища пестицидними препаратами, кількості на 1 км транспортування; C_{mp} – витрати на транспортування пестицидних препаратів до місця переробки, грн./т.км. Аналіз цього виразу показує, що найбільш чутливим критерієм E є до зміни ймовірності транспортної аварії P і загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки Q_{peo} . Так, при значенні показника $P = 10^{-6}$ для всіх значень параметра Q_{peo} функції $E=f(L_{mp})$ характеризуються як такі залежності, що монотонно змінюються з неяскраво враженими екстремумами. При цьому зміна загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки, з 25 до 150 т приводить до зміни критерію E на 64%. Збільшення ймовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколоишнього середовища до $P = 10^{-5}$ істотно змінює характер залежності $E=f(L_{mp})$. Для $Q_{peo}=25$ т характер залежностей $E=f(L_{mp})$ збігається для показників $P=10^{-5}$ і $P=10^{-6}$ при зміні критерію E не більш, ніж на 8%. Зі збільшенням показника Q_{peo} ступінь розбіжності значення критерію E для різних значень ймовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколоишнього середовища істотно зростає. При відстані переміщення пестицидних препаратів до місця переробки не більш як 70 км ця розбіжність складає 2-3 і більше разів. Вплив інших показників на критерій E менш істотний. Так, при зміні величини Π_O на 100% критерій E змінюється тільки на 25-28%. Ще в меншому ступені даний критерій чутливий до зміни показників S_π , $Y_{y\partial}$ і C_{mp} .

Екстремальний характер залежності критерію E від основних параметрів переробки пестицидних препаратів дозволив встановити раціональні їхні значення. Досліджуючи функцію (2) методами математичного аналізу на екстремум (визначені диференціали d/dQ_O , $d/dLmp$), отримані вирази для визначення раціональних параметрів переробки пестицидних препаратів (раціональний об'єм пестицидних препаратів, що переробляються з одного місця розміщення блочно-модульної установки, максимальна відстань транспортування пестицидних препаратів до місця переробки, раціональна кількість місць розміщення блочно-модульної установки N , максимальна площа території, що обслуговується блочно-модульною установкою з одного місця розміщення S_{max}).

Так, раціональні об'єми пестицидних препаратів, що переробляються, з одного місця розміщення блочно-модульної установки визначаються за формулою

$$Q_O = \sqrt{\frac{(k_m + k_\partial) K Q_{per}}{\lambda_T k_P [(U_O - S_P) k_P P Q_{per} + (C_{mp} + PY_{y\partial}) Q_{O_i}]}} , \text{ т} \quad (5.7)$$

Аналіз виразу показує, що раціональний об'єм пестицидних препаратів, які переробляються з одного місця розміщення блочно-модульної установки зростає зі збільшенням капіталовкладень на створення такої установки, вартості монтажно-демонтажних робіт і загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки. Збільшення інших параметрів, що характеризують процес переробки пестицидних препаратів, приводить до зниження значення Q_O . На рис. 5.5 приведені графіки зміни показника Q_O від ймовірності транспортної аварії P і загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки Q_{per} .

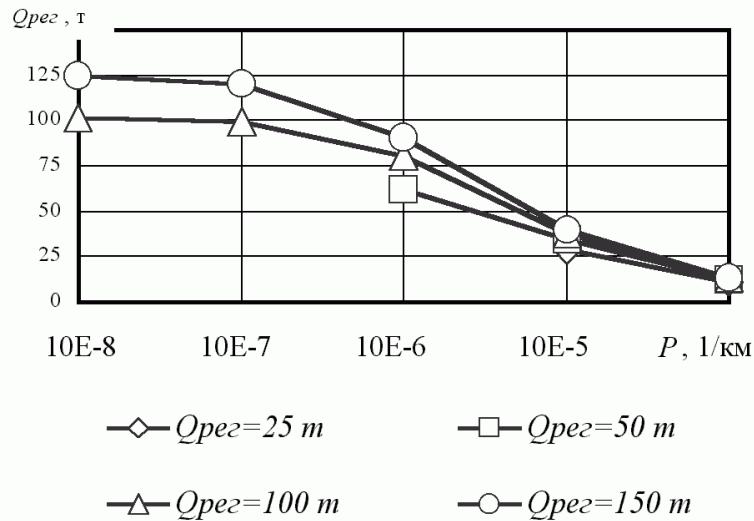


Рисунок 5.5 – Графіки залежності Q_O від ймовірності транспортної аварії P і загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки Q_{per}

Приведені графічні залежності показують істотний вплив на величину

Q_O ймовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколошнього середовища P . При цьому такий вплив характерний для величини P більш 10^{-7} . Так, при $Q_{pez} = 50$ т збільшення P з 10^{-6} до 10^{-4} приводить до зниження Q_O в 5,2 рази; при $Q_{pez} = 100$ т збільшення P з 10^{-7} до 10^{-4} зумовлює зниження Q_O в 7,9 разів; при $Q_{pez} = 150$ т - у 9,2 рази.

Аналіз представлених даних також показує, що при зниженні P менш 10^{-7} величина раціонального об'єму пестицидних препаратів, що переробляються, з одного місця розміщення блочно-модульної установки практично не залежить від P (не більш, ніж на 5-10%) і може визначатися за формулою

$$Q_O = \sqrt{\frac{(k_m + k_d) K Q_{pez}}{C_{mp} Q_{O_i}}}, \text{ т} \quad (5.8)$$

Максимальна відстань переміщення пестицидних препаратів до місця переробки може визначатися за формулою

$$L_{mp} = \sqrt{\frac{\lambda_T (k_m + k_d) K Q_{O_i}^2}{k_P^2 Q_{pez} [(U_O - S_P) k_P P Q_{pez} + (C_{mp} + PY_{y\delta}) Q_{O_i}]}} \text{, км} \quad (5.9)$$

Аналіз виразу показує, що максимальна відстань транспортування пестицидних препаратів до місця переробки зростає зі збільшенням капіталовкладень на спорудження блочно-модульної установки, вартості монтажно-демонтажних робіт. Однак, зі збільшенням загального об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки, і ймовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколошнього середовища величина L_{mp} істотно знижується. На рис. 5.13 приведені графічні взаємозв'язки цих показників. Графічні залежності, приведені на рис. 5.13, також свідчать про вплив на величину L_{mp} ймовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколошнього середовища P . При цьому такий вплив найбільш істотний для величини P більш 10^{-7} . Так, при $Q_{pez} = 25$ т збільшення P з 10^{-7} до 10^{-4} приводить до зниження L_{mp} у 4,6 рази; при $Q_{pez} = 150$ т збільшення P з 10^{-7} до 10^{-4} зумовлює зниження L_{mp} у 9,2 рази. Як і для залежності $Q_O = f(P)$, при зниженні P менш 10^{-7} величина максимальної відстані переміщення пестицидних препаратів до місця переробки практично не залежить від P і може визначатися за формулою

$$L_{mp} = \sqrt{\frac{\lambda_T (k_m + k_d) K Q_{O_i}}{C_{mp}}} \text{, км} \quad (5.10)$$

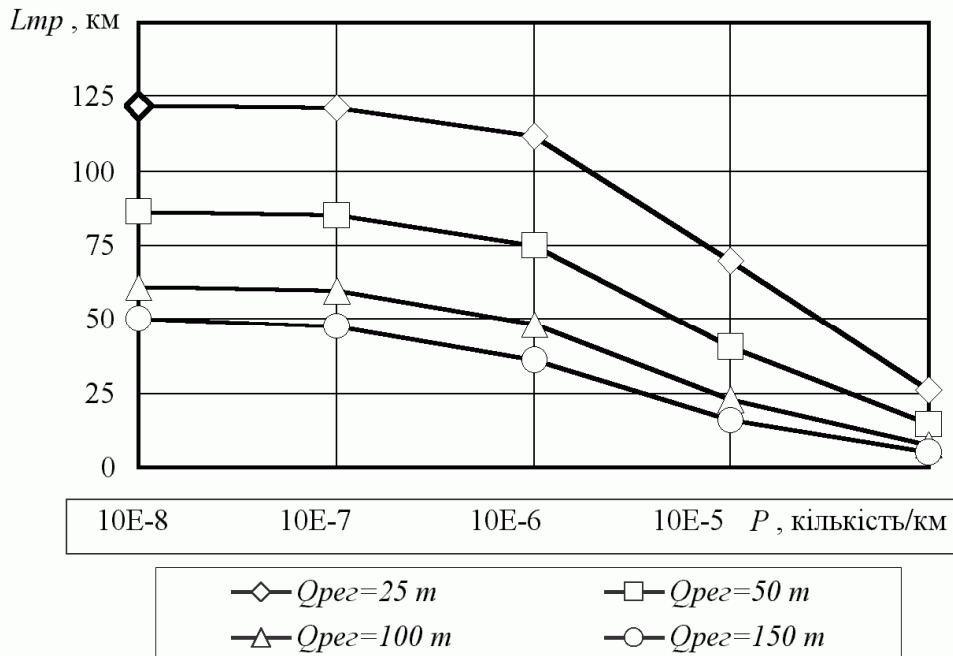


Рисунок 5.6 – Графіки залежності L_{mp} від ймовірності транспортної аварії P і об'єму пестицидних препаратів у регіоні, що вимагає переробки Q_{peg}

Раціональна кількість місць (пунктів) розміщення блочно-модульної установки може бути визначене за формулою

$$N = \frac{Q_{peg}}{Q_o}, \quad (5.11)$$

а площа території, що обслуговується блочно-модульною установкою з одного місця розташування, складе

$$S_{\max} = \frac{3,14 \lambda_T (k_m + k_o) K Q_{oi}^2}{k_{\pi} Q_{peg} [(L_o - S_{\pi}) k_{\pi} P Q_{pe} + (C_{mp} + PY_{yo}) Q_{oi}]} . \quad (5.12)$$

Таким чином, аналіз аналітичних залежностей, а також графіків, представлених на рис. 5.5 і 5.6, дозволяє зробити висновок: при величині P менше 10^{-7} параметри переробки пестицидних препаратів на блочно-модульній установці не залежать від ймовірнісних характеристик транспортних аварій з негативними наслідками для навколошнього середовища і можуть визначатися без їхнього врахування; при значенні параметра P більше 10^{-4} переробка пестицидних препаратів повинна бути організована з виключенням транспортної складової процесу, при цьому блочно-модульна установка повинна розміщатися в кожному складі (сховищі) з пестицидами, що вимагає переробки.

Розроблений ескізний проект і методика визначення раціональних параметрів переробки пестицидних препаратів на блочно-модульній установці в Дніпропетровській області стосовно хлормістких ядохімікатів. Цей досвід можна також застосувати і у Вінницькій області.

Раціональний об'єм пестицидних препаратів, що переробляються, з одного місця розміщення блочно-модульної установки і максимальна відстань транспортування пестицидних препаратів до місця переробки визначився таким: для області – $Q_O = 30\text{-}40$ т, $L_{mp} = 75\text{-}95$ км.

З врахуванням цього встановлено, що переробка хлормістких пестицидних препаратів у кожній частині області повинна вироблятися з одного місця розташування блочно-модульної установки. Розміщення блочно-модульної установки дозволить максимізувати можливі доходи від переробки пестицидних препаратів з одержанням при цьому корисних продуктів і мінімізувати можливий збиток навколошньому середовищу від наслідків транспортних аварій при переміщенні пестицидних препаратів до місця переробки.

Можливий ефект від організації процесу переробки пестицидних препаратів з раціональними параметрами, визначеними за розробленою методикою, може бути визначений виходячи з можливої шкоди навколошньому середовищу при транспортній аварії

$$Y = \lambda_T P Y_{y\delta} k_P Q_O Q_{O_i}, \text{ грн.} \quad (5.13)$$

Обчислюючи співвідношення Y_1 з параметром Q_O і Y_2 з параметром Q_O , можна одержати величину відверненої шкоди навколошньому середовищу від транспортних аварій (у %) за формулою

$$\Delta = 100 \left[\sqrt{\frac{(Q_O - S_{\Pi}) k_P P Q_{pe\gamma} Q_{O_i}^{-1} + (C_{mp} + P Y_{y\delta})}{C_{mp}}} - 1 \right], \% \quad (5.14)$$

Стосовно параметрів переробки хлормістких пестицидних препаратів Вінницької області можлива шкода може бути знижена при застосуванні раціональних параметрів переробки на 40,2%.

Загальна відвернена шкода від забруднення компонентів навколошнього середовища пестицидами в області складає близько 750 тис. грн. В результаті їх знешкодження звільняються близько 600 га земель, раніше зайнятих складами з пестицидами і їхніми санітарно-захисними зонами.

5.4 Техніко-економічні показники процесу утилізації пестицидів

Сумарний економічний ефект

$$E_{\sum} = \Delta Y_{np} - \Delta KZ + P_{pe} + P_e + Y_{zk} + P, \quad (5.15)$$

де ΔY_{np} – укрупнена величина річного економічного збитку, якому можна запобігти в результаті припинення викиду шкідливих речовин у навколошнє середовище по кожному джерелу забруднення, визначається за формuloю

$$Y_{np} = j \cdot \sigma \cdot f + \Delta M, \quad (5.16)$$

де j – константа, числове значення якої для водного середовища рівне 400 грн/ум.т; σ – безрозмірний показник відносної небезпеки забруднення для

водного середовища (Каховське водоймище) – 2,33; f – коефіцієнт, який враховує характер розсіювання забруднюючих речовин, для водного середовища $f = 1,0$; ΔM – зниження питомої маси викидів у навколишнє середовище, ум.т.

$$Y_{\text{пр}} = 400 \cdot 2,33 \cdot 1,0 \cdot (6129,14 - 4642,71) = 12964,47 \text{ грн.}$$

Величина зниження питомої маси скидау забруднюючої речовини у навколишнє середовище визначається за формулою:

$$\Delta M = M_1 - M_2, \quad (5.17)$$

де M_1 і M_2 – питомі маси викиду речовини (пестициду) джерелом забруднення до і після запровадження в дію блочно-модульної установки, грн/ум.т.

Величина питомих кількостей скиду забруднюючих речовин визначається за формулами:

$$M_1 = \sum A_i \cdot m_i, \quad (5.18)$$

$$M_2 = \sum A_i \cdot m_2, \quad (5.19)$$

де A – показник відносної агресивності i -ої забруднюючої речовини, грн./ум. т.

Загальна величина річного економічного збитку, що запобігається при рекуперації хлоровмісних пестицидів за допомогою розробленої технології, дорівнює 12964,47 грн.

KB – капітальні витрати на монтаж, складання і придбання апаратів, ємностей і засобів експлуатації технологічної схеми

$$KB = KB_a + KB_{\text{ємностей}} + KB_{\text{насосів}} + KB_{\text{конденсаторів}} + KB_{\text{фільтрів}} + (M+E), \quad (5.20)$$

де M – витрати на монтаж технологічної лінії; E – витрати на експлуатацію технологічної лінії.

$$KB_a = KB_1 + KB_2 + KB_4 + KB_{10} + KB_{11} + KB_{14}, \quad (5.21)$$

де KB_a – капітальні витрати на основне обладнання, KB_1 , KB_2 , KB_4 , KB_{10} , KB_{11} , KB_{14} – капітальні витрати на основний реактор декарбоксилювання, додатковий реактор, апарат розчинення лугу, апарат збирання “сирого” хлороформу, апарат збирання “чистого” хлороформу, випарні апарати відповідно.

$$KB_a = (9287 \cdot 2) + 6660 + 6470 + 4900 + 973 + 6119 = 41696 \text{ грн.}$$

KB_e – капітальні витрати допоміжного обладнання.

$$KB_e = KB_3 + KB_6 + KB_7 + KB_9, \quad (5.22)$$

де KB_3 , KB_6 , KB_7 , KB_9 – капітальні витрати на ємність для ТХАН, мірник питної води, мірник для лугу, розділова ємність.

$$KB_e = 273 + 260 + 1060 + 266 = 1848 \text{ грн.}$$

KB_h – капітальні витрати на відцентрові насоси;

$$KB_h = KB_0 \cdot 3; KB_h = 766 \cdot 3 = 2298 \text{ грн.}$$

$$KB = KB_8 + KB_{12} + KB_6; \quad (5.23)$$

$$KB = 389 \cdot 3 = 1167 \text{ грн.}$$

де KB_k – капітальні витрати на конденсатори; $KB_{\phi 16}$ – капітальні витрати на нунч-фільтр, $KB_{\phi 16} = 973$ грн.

Економічний збиток від підвищення захворюваності населення в результаті забруднення навколошнього середовища отрутохімікатами залежить від числа, тривалості і важкості захворювання, швидкості відновлення працездатності та ін. За даними медико-біологічної оцінки санітарно-гігієнічних умов проживання у Вінницькій області, розраховано умовний економічний збиток, нанесений джерелами забруднення.

Локальні сумарні річні витрати на лікування по конкретному виду захворювання можуть бути представлені у вигляді

$$B_{\text{зп}} = B_1 + B_2 + B_3, \quad (5.24)$$

де B_1, B_2, B_3 – відповідно сумарні річні витрати на лікування населення до робочого, робочого і після робочого періодів діяльності.

Як показники впливу забруднення навколошнього середовища на здоров'я населення були досліджені такі, найбільш чуттєві до середовища показники, як захворюваність, смертність і фізіологічний розвиток дитячого населення, а також комплекс показників, пов'язаних з репродуктивною функцією жінки (мертвонароджуваність, народжуваність дітей з уродженими аномаліями розвитку і т.д.). Крім того, був проведений аналіз загальної захворюваності, захворюваності діловими формами хвороб, адекватних дій шкідливих факторів подібним отрутохімікатам і показник звертання населення до лікарів.

При цьому встановлено, що санітарно-гігієнічні умови проживання у Вінницькій області з погляду їхнього впливу на здоров'я населення, по їх вищезгаданих показниках несприятливі і у 1,8-2 рази перевищують такий по Україні в цілому.

Прогноз захворюваності населення гірничопромислового регіону показав, що при збереженні існуючих тенденцій варто очікувати подальше збільшення рівня поширення захворювань окремих класів: “хвороба кістково-м'язової системи”, “хвороба органів дихання”, “хвороба ендокринної системи”, “вроджені аномалії розвитку”.

При вивченні стану здоров'я сільського населення області встановлено, про особливо збільшується ризик формування патологій у дітей, що проживають в умовах спільної дії негативних факторів навколошнього середовища радіаційної і нерадіаційної природи (пестициди, органічні і неорганічні добрива, солі важких металів). Збільшується ризик формування патологій травлення в 3 рази, хвороб системи органів кровообігу в 3-6 рази, хвороб ендокринної системи – 2,1-3,4 рази, хронічних патологій у цілому 2-3 рази.

Орієнтований збиток від підвищеного забруднення атмосфери, ґрунтів і підземних вод в області по статті “Охорона здоров'я” складає 1170 грн. у рік (1989 рік). Слід зазначити, що даний збиток не може відобразити роз-

мір справжніх втрат, тому що він враховує лише втрати, що мають вартісне вираження і пов'язані з подоланням наслідків впливу забруднення навколошнього середовища на здоров'я дитячого і дорослого населення області. Разом з тим, і у випадку втрати здоров'я ймовірність потенційних втрат значна:

$$УЗ = 1170 \cdot 36 = 40960 \text{ грн},$$

де 36 – коефіцієнт перерахунку.

Хлорорганічні пестициди, незастосовувані більше у сільському господарстві, являються канцерогенними для екосистеми: забруднення відбувається в ґрунті, атмосфері, підземних ґрунтах і воді, однак найбільші обсяги пестицидів надходять у ґрунт, тому основні санкції накладаються на ліміти за складування отрутохімікатів. Випаровування і попадання в підземні ґрунти нами враховувалися у вигляді відверненого збитку.

Величина платежів за розміщення відходів у навколошньому природному середовищі включає дві складові: плати в обсязі встановлених лімітів розміщення відходів і плату за перевищення лімітів розміщення відходів у природному середовищі. Ця величина виражається формулою

$$\Pi_{\text{рв}} = \sum [H_{il} \cdot M_{il}] + [K_n H_{il} \cdot M_{in}] \cdot K_M K_0 K_{ind}, \quad (5.25)$$

де H_{il} – норматив плати за розміщення 1 тонни відходів 1-го класу токсичності в умовах ліміту, грн./т; (І клас особливо небезпечні $H_{il} = 6,6$; ІІ клас – високонебезпечні – 0,2);

M_{il} – річна маса відходів 1-го класу токсичності в обсязі ліміту, т;

K_n – коефіцієнт кратності плати за наднормативне розміщення відходів у навколошньому середовищі ($K_n = 6$);

M_{in} – маса понадлімітного річного розміщення відходів 1-го класу токсичності, т;

K_M – коефіцієнт, що враховує розташування місця розміщення відходів, (Вінницька область – $K_M = 3$);

K_0 – коефіцієнт, що враховує характер обладнання місця розміщення відходів ($K_0 = 10$);

K_{ind} – коефіцієнт індикації ($K_{ind} = R_T$);

R_T – коефіцієнт, що враховує територіальні соціально-екологічні особливості:

$$K_T = K_{\text{нac}} \cdot K_{\phi} = 1,80 \cdot 1,66 = 2,97.$$

$$\Pi_{\text{рв}} = 6 \cdot 0,2 \cdot 113,6 \cdot 2,97 \cdot 10 \cdot 1 = 3373,93 \text{ грн.}$$

Крім зниження екологічного навантаження, у ході технологічного декарбоксилювання пестициду ТХАН одержують кінцевий хімічно чистий продукт – хлороформ, що використовується як розчинник у багатьох галузях хімічної промисловості, що враховується при підрахунку економічної доцільності технології в добутку Π :

$$\Pi = K \cdot C = 334 \cdot 10 = 3340 \text{ грн.}$$

де C – вартість хімічно чистого хлороформу (на 1997 – 10 грн/кг), K – кількість кілограм ХФ при переробці 1т пестициду ТХАН;

Π_b – розмір платежу за викид забруднюючих речовин у поверхневі територіальні, внутрішні морські води, а також підземні ґрунти:

$$\Pi_b = \sum [H_{bi} \cdot M_{li} + K_p \cdot H_{bi} \cdot M_{pi}] \cdot K_t \cdot K_{ind};$$
$$\Pi_b = 6 \cdot 0,2 \cdot 113,6 \cdot 2,97 \cdot 10 \cdot 1 = 3373,92 \text{ грн.}$$

Сумарний економічний ефект від переробки 1т пестициду ТХАН складає:

$$E_{\Sigma 1} = 12964,47 - 47882 + 3373,93 + 3373,92 + 40960 + 3340 = 16030,32 \text{ грн.}$$

Розрахунок сумарного економічного ефекту по пестициду Зеазин-50 і Атразин визначали за аналогічною методикою. Для пестициду Зеазин-50 сумарний економічний ефект склав 12770,31 грн.

У результаті переробки хлоровмісних пестицидів загальний ефект складе біля 600-760 тис. грн. При цьому звільняються близько 600 га земель, раніше зайнятих складами з пестицидами і їхніми санітарно-захисними зонами.

Таким чином, узагальнюючи вищевикладені дані, можна зробити такі висновки:

1. Підставою для раціонального розміщення блочно-модульної установки, з погляду екологічної безпеки, є: 1) ризик забруднення навколошнього середовища пестицидами пов'язаний із транспортними аваріями при переміщенні небезпечних відходів до місця переробки; 2) економічні аспекти (транспортування небезпечних відходів).

2. Вперше з позицій єдиної природно-техногенної системи “регіон-хранилище пестицидів – блочно-модульна установка по їхній переробці” обґрунтована методика визначення раціональної організації переробки хлоровмісних пестицидів, що враховує складні взаємозв'язки між вартісними параметрами технології переробки, транспортування пестицидів до місця утилізації, ймовірності забруднення навколошнього середовища пестицидами в результаті транспортних аварій і величиною можливого збитку при цьому.

3. Визначено, що комплексна переробка хлоровмісних пестицидів повинна вироблятися на мобільних установках блочно-модульного типу (БМУ), а параметри такої переробки враховувати ймовірність забруднення навколошнього середовища пестицидами в результаті транспортних аварій при значенні цього показника в діапазоні $R = 10^{-7} - 10^{-4}$ аварій на 1 км переміщення пестицидів до місця переробки. При величині R менше 10^{-7} параметри переробки пестицидів на БМУ не залежать від ймовірнісних характеристик транспортних аварій з негативними наслідками для навколошнього середовища і можуть визначатися без їхнього врахування. При значенні R більш 10^{-4} переробка пестицидів повинна бути організована ви-

ключенням транспортної складової процесу, а БМУ повинна розміщатися в кожному складі (сховищі) з пестицидами, що вимагає переробки.

4. Встановлено, що для Подільського регіону, загальний економічний ефект і відвернений збиток від забруднення пестицидами навколошнього середовища в результаті їх переробки, може становити 600-760 тис. грн. При цьому звільнюється близько 600 га земель, раніше зайнятих під склади і санітарно-захисні зони.

5.5 Техніко-економічний аналіз існуючих мобільних систем термохімічного та плазмохімічного знешкодження непридатних ХЗЗР

5.5.1 Пересувний плазмотермічний комплекс для переробки непридатних і неопізнаних пестицидів та отрутохімікатів

Опис процесу плазмотермічної переробки непридатних і неопізнаних пестицидів і отрутохімікатів. На рис. 5.7 приведені результати плазмового термічного розкладання (ПТР) фунгіциду Імпакт. Як видно з рис. 5.7, у дослідженному діапазоні температур фунгіцид починає розкладатися при температурі 100°C, з виділенням сажистого вуглецю, а шкідлива сполука NH_4F повністю розкладається при температурі 100°C з утворенням фтористого водню. Кількість фтористого водню зі збільшенням температури зростає (рис. 5.8). Оскільки в дослідженному діапазоні температур концентрація газоподібного фтористого водню набагато перевищує ГДК, то для його зв'язування гази, що відходять, пропускали через вапно (рис. 5.9). Як видно з рис. 5.9, при співвідношенні на 1 тонну Імпакта 0,4 тонни вапна в газоподібних продуктах, що відходять, повністю відсутній фтор, що утворить стійку сполуку CaF_2 .

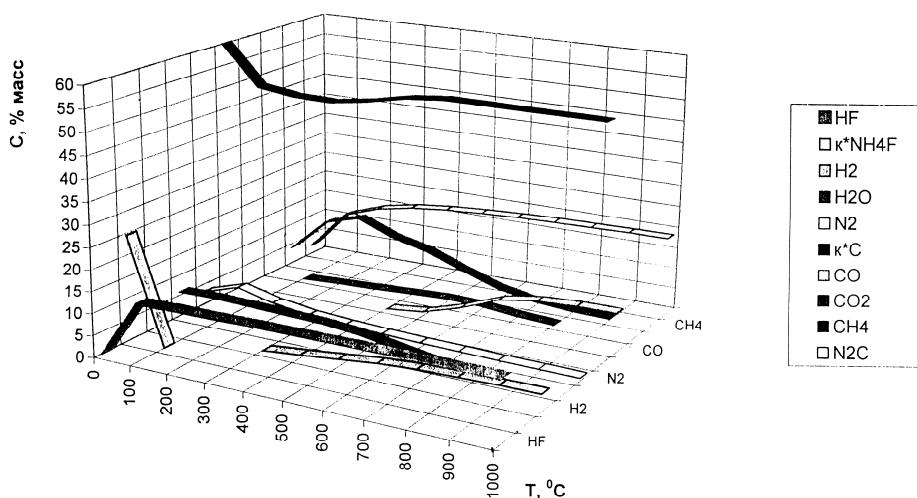


Рисунок 5.7 – Вплив температури на процес плазмового термічного розкладання (ПТР) Імпакта

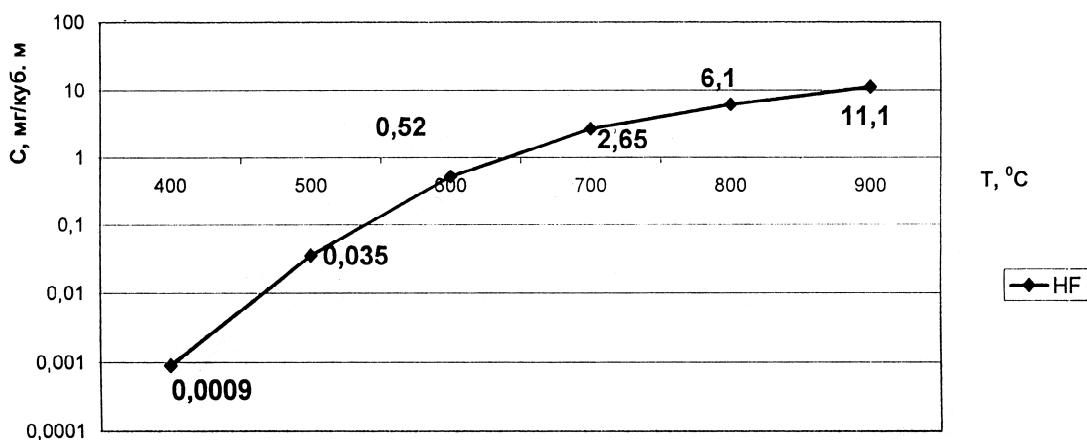


Рисунок 5.8 – Зміна вмісту HF у залежності від температури ($\Gamma\text{ДК} = 1 \text{ мг}/\text{м}^3$)

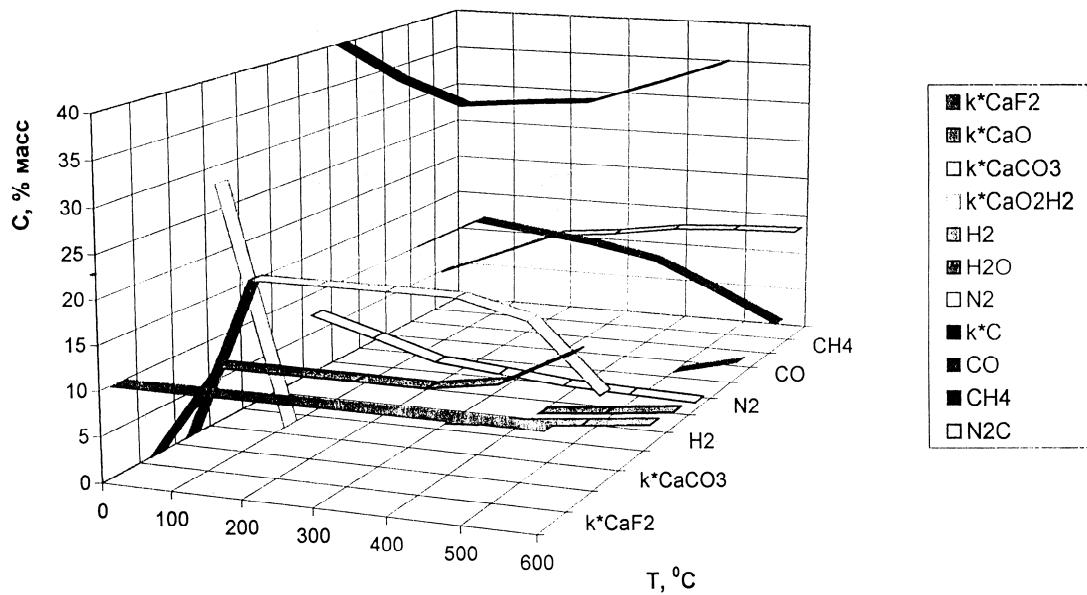


Рисунок 5.9 – Вплив температури на процес ПТР Імпакта у присутності CaO (на 1 т пестициду – 0,4 т CaO)

У відповідності з Європейським стандартом 17 BlmSchV концентрація HF у газах, що відходять, не повинна перевищувати $1 \text{ мг}/\text{м}^3$. Розроблена ІНПП “Колорит” технологія забезпечує концентрацію зазначеної сполуки в газах, що відходять, не більш $0,52 \text{ мг}/\text{м}^3$, що значно нижче ГДК. При застосуванні у якості плазмоутворюючого газу – повітря, істотних якісних змін у процесі ПТР не відбувається (рис. 5.10 і 5.11).

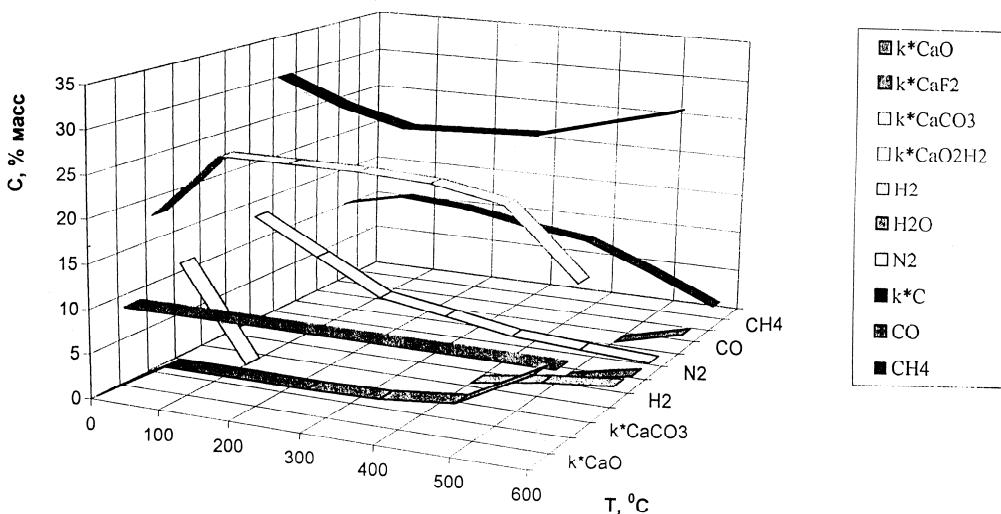


Рисунок 5.10 – Вплив температури на процес ПТР Імпакт і CaO (1 т пестициду, 0,4 т CaO і 15,4 м³ повітря) при плазмоутворюючому газі – повітрі

Якісний механізм плазмової переробки інших отрутохімікатов істотно не відрізняється від описаного вище. Для порівняння на рис. 5.12 приведені результати ПТР пестициду Толурона. Як видно з рис. 5.12 при ПТР Толурона виділяється HCl. За Європейськими нормами ГДК даної речовини не повинне перевищувати 10 мг/м³. На рис. 5.13 приведена залежність впливу температури ПТР Толурона на концентрацію HCl у газах, що відходять, звідки видно, що при температурі 500°C концентрація HCl не перевищує значення ГДК, тому ПТР даного пестициду проводять при T < 500°C. На рис. 5.14 приведені результати розрахунку ПТР Толурона при прокачуванні газів, що відходять, через шар вапна. Як випливає з рис. 5.14, HCl взаємодіє з кальцієм з утворенням хлорного вапна CaOCl₂, що є цінним продуктом, застосовуваним для санітарної обробки побутових і виробничих об'єктів.

Попередні дослідження дозволили також встановити залежність впливу потужності плазмотрона на годинну продуктивність отрутохімікатів (рис. 5.15). Як видно з рис. 5.15, зі збільшенням потужності плазмотрону продуктивність процесу зростає майже лінійно. Однак витрати на виготовлення установок різної потужності не змінюються лінійно.

На підставі отриманих результатів, на прикладі переробки фунгіциду Імпакт, розроблена схема плазмової технології переробки отруйних сільськогосподарських відходів у плазмовому вертикальному реакторі закритого типу (ПВРЗТ), що реалізована у вигляді мобільного комплексу.

Пересувний плазмотермічний комплекс для переробки непридатних і неопізнаних пестицидів і отрутохімікатів. Пересувний плазмовий комплекс, далі “ППК Колорит” (рис. 5.16), призначений для утилізації (переробки) непридатних і неопізнаних пестицидів і отрутохімікатів, розташованих у різних місцях на території Вінницької області, у тому числі на

старих польових складах, у зруйнованих приміщеннях і інших місцях, звідки їх транспортування небезпечно для здоров'я людей. Планова продуктивність комплексу складає 1000 т/рік.

“ППК Колорит” складається із шести вантажних автомобілів і двох причепів з розміщеним на них обладнанням, запасами дизельного палива, технічної води, видаткових матеріалів і кунгом для відпочинку вільного від вахти персоналу. Дизель-генератор 1 подає енергію на комплект електрообладнання 2, що включає силові перетворювачі, блоки підпалу й апаратуру керування процесом. Основний елемент комплексу 3 – реактор ПВРЗТ із установленими на ньому плазмотронами 4, здійснює термічне розкладання будь-яких отруйних речовин, що знаходяться як у рідкому, твердому, газоподібному стані, так і у вигляді паст, гелів, аерозолів, що подаються в реактор за допомогою системи завантаження 5.

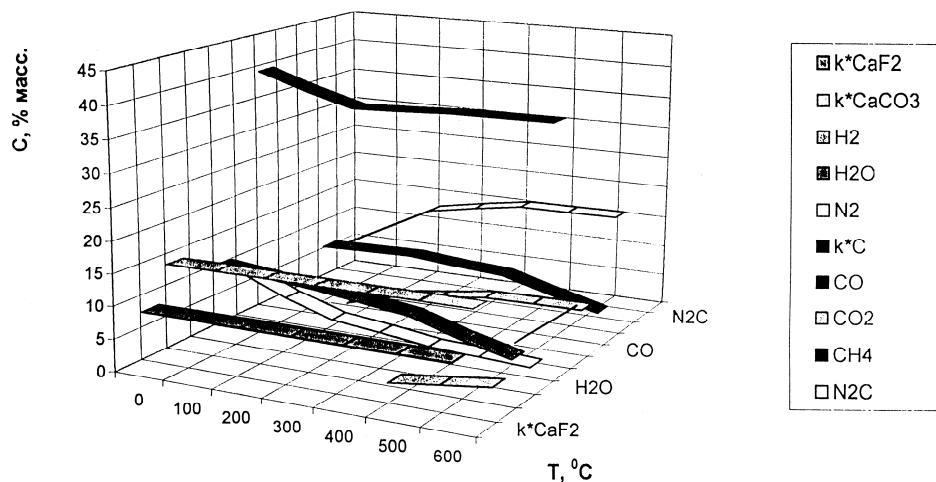


Рисунок 5.11 – Вплив температури плазми на процес ПТР Імпакт і CaCO_3 (1 т пестицидів, 0,4 т CaCO_3 і 5 m^3 повітря)

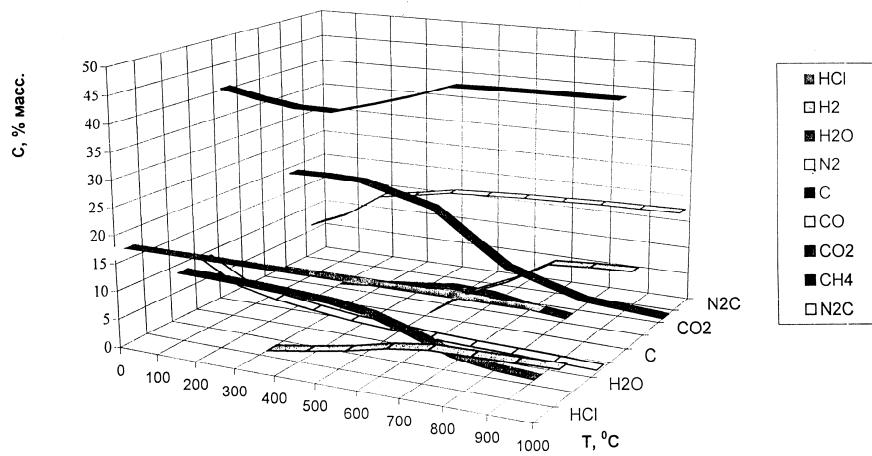


Рисунок 5.12 – Вплив температури на процес ПТР пестициду Толурона

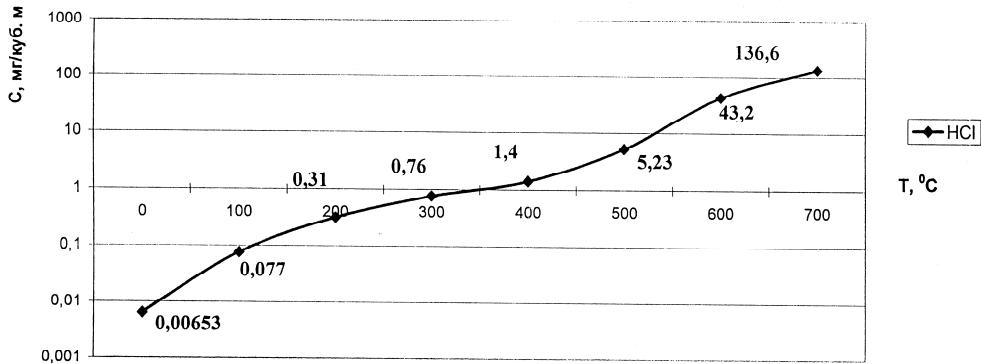


Рисунок 5.13 – Вплив температури на концентрацію HCl при ПТР Толурона

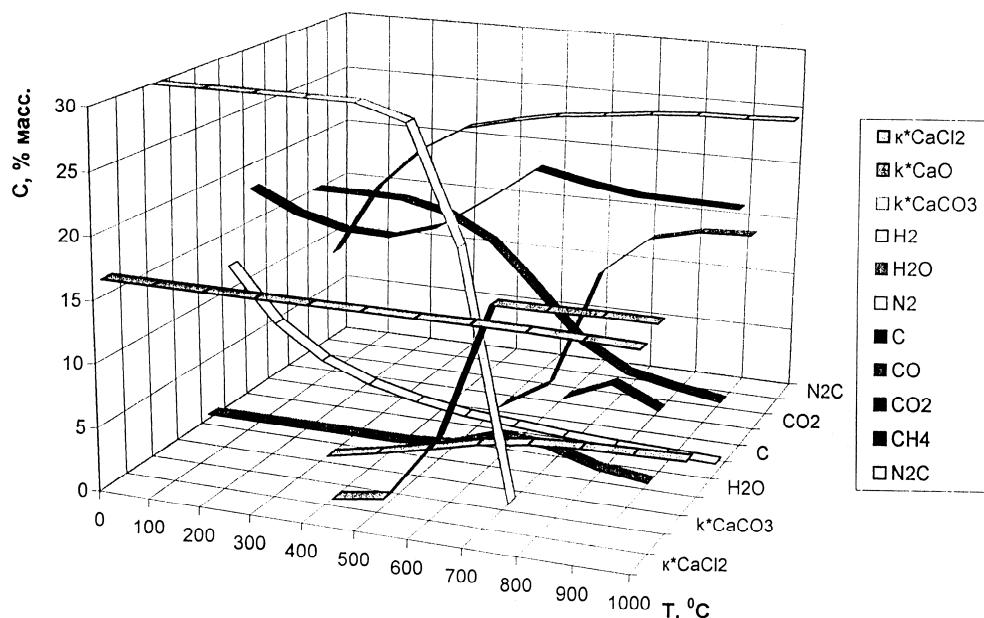


Рисунок 5.14 – Вплив температури ПТР Толурона в присутності CaO

Продукти розкладання отруйних речовин в атомарному вигляді разом з частками піровуглецю надходять через комплект з'єднувальних трубопроводів (умовно не показаний) у циклон і рукавний фільтр 6, потім проходять через колону адсорбції 7, заповнену вапняком, де відбувається утворення нешкідливих чи корисних для життєдіяльності людини речовин, наприклад, хлорного вапна. Оскільки в задачі роботи “ППК Колорит” не входить виробництво дезинфікуючих засобів, що строго відповідають стандартам і санітарним нормам, то отримані речовини можуть застосовуватися там, де потрібна їх значна кількість без особливих претензій до якості, наприклад, для санітарної обробки території тваринницьких господарств, проїздів до будівель, що знаходяться на карантині і т.п.

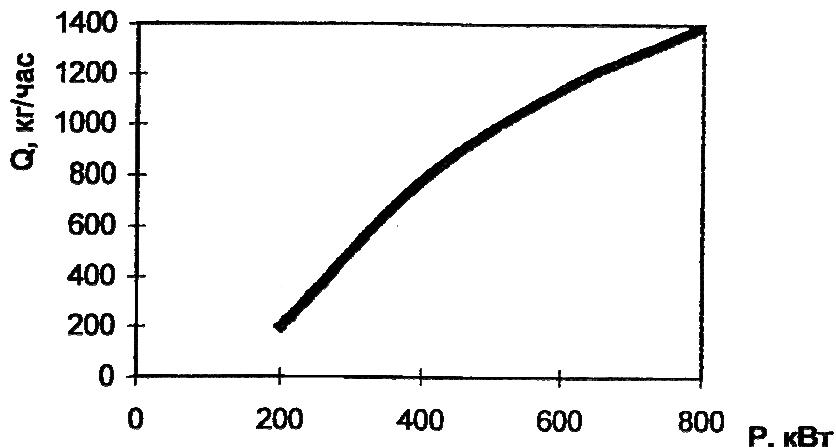


Рисунок 5.15 – Вплив потужності плазмотрону на годинну продуктивність установки з переробки отрутохімікатів

Далі в установці газоподібна фракція відкачується димосмоком 8, а корисні речовини по завершенні циклу переробки одиничної партії отрутохімікатів видаляються за допомогою системи вивантаження 9. Тверді компоненти також видаляються з реактора за допомогою системи 11. Завантаження вапна в колону абсорбції здійснюється системою 12, а газ, що залишився, що складається в основному з водню, метану і N_2C , допалується системою 13, перетворюючись у нешкідливі речовини.

Видаткові матеріали для очищення газів, що розклалися в реакторі, зберігаються в бункері 14. Керування роботою комплексу позмінно здійснює персонал, що складається з водіїв автомобілів (за сумісництвом) і операторів плазмової установки, розташованих у кунгі 15. Запас дизельного палива перевозиться в паливо-заправнику 16, а технічної води – у водній ємності 17, з'єднаній з установкою через систему охолодження оборотної води.

Отруйні речовини 19 вручну завантажуються одягненим у захисні костюми персоналом у ємності, що необхідні для кожного конкретного виду отрутохімікатів, звідки вони надходять у реактор. Електричні компоненти комплексу зв'язані комплектом міжблокових електричних кабелів (умовно не показані). Автомобілі у транспортному і по можливості у робочому стані покриваються збірно-розбірними тентами.

На всіх етапах переробки використовується переважно автоматика, а, тому запропонований процес має високу гнучкість і без великих витрат може бути перенастроєний під будь-який інший отрутохімікат, що переробляється .

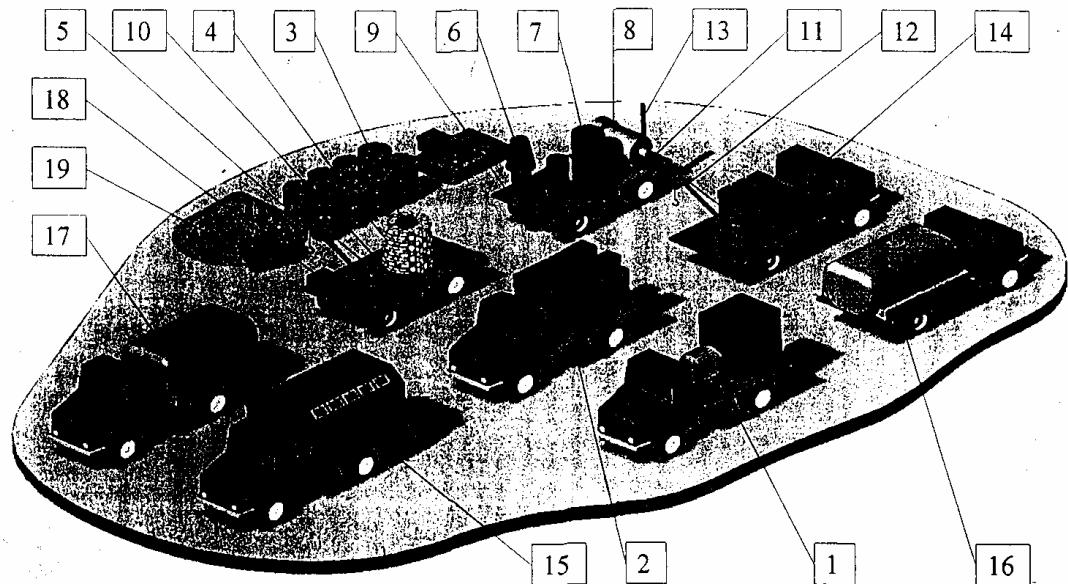


Рисунок 5.16 – Пересувний плазмовий комплекс для переробки непридатних і неопізнаних пестицидів і отрутохімікатів:

1 – пересувна електростанція (дизель-генератор); 2 – комплект електрообладнання; 3 – реактор ПВРЗТ; 4 – плазмотрони; 5 – система завантаження вихідної сировини; 6 – циклон і рукавний фільтр; 7 – колона адсорбції; 8 – димосмок; 9 – система вивантаження корисних речовин; 10 – система вивантаження твердого компонента з реактора; 11 – система вивантаження CaF_2 ; 12 – система завантаження CaCO_3 ; 13 – система допалювання газів, що відходять; 14 – бункер з витратними матеріалами; 15 – кунг для персоналу; 16 – паливозаправник; 17 – водна ємність; 18 – система охолодження оборотної води; 19 – отруйні речовини.

Використане обладнання і розрахунок основних техніко-економічних показників. Специфікація обладнання, як покупного, так і виробленого ТОВ ІНПП «Колорит», з вказанням його кількості, цін і підприємства-виробника наведена в таблиці 5.11. Загальна вартість комплексу з ПДВ складає 700850 дол. США, з них покупні машини вузли й агрегати коштують у сумі 294850 дол. США з ПДВ. До автотранспорту, що купується, не висуваються високі вимоги по пробігу, оскільки переїзди від одного місця переробки отрутохімікатів до іншого складають біля 10 % загального часу роботи. Кошторис витрат на створення комплексу ППК Колорит представлений у таблиці 5.12, а розшифровка статті витрат на матеріали й енергносії – у таблиці 5.13.

У таблицях 5.14, 5.15 і 5.16 дані розрахунки собівартості утилізації 1кг отрутохімікатів при використанні пересувного плазмового комплексу “ППК Колорит”, розрахунки витрати дизельного палива при роботі установки на місці утилізації шкідливих речовин і також при переїздах ком-

плексу по території області від одного місця їхнього збереження до іншого. Вартість утилізації 1 кг отрутохімікатів, включаючи ПДВ, складає 1,01 дол. США з урахуванням трипроцентного прибутку цього виробництва. Довжина маршруту пересування комплексу по території області між місцями утилізації отрутохімікатів умовно прийнята рівною 2000 км і може уточнюватися додатково на карті реального розташування шкідливих речовин у регіоні.

Таблиця 5.17 містить розрахунок річного фонду робочого часу комплексу при використанні вахтового методу роботи персоналу, що складає 4320 год.

Відомо, що середня вартість утилізації отруйних речовин по європейським мірках складає біля 5 дол. США за 1 кг, тоді витрати на переробку 13000 т отрутохімікатів обійшлися б Україні в 65 млн. дол. США (не враховуючи на придбання і монтаж обладнання). Використовуючи запропонований пересувний плазмовий комплекс вартість ліквідації непридатних і неопізнаних пестицидів й отрутохімікатів у масштабах країни коштувала б всього 13 830 850 дол. США включаючи витрати на виготовлення комплексу. Прибуток до оподатковування склала б більш 51 млн. дол. США, а вся процедура зайняла б 13 років. Капітальні витрати в сумі 700 850 дол. США (вартість комплексу) окупилися б після переробки перших 140 т отрутохімікатів, тобто через 1,7 місяця роботи або через 1,15 року після початку інвестування проекту (тривалість виготовлення обладнання підприємством ІНПП “Колорит” складе 12 місяців).

Таблиця 5.11 – Спеціфікація обладнання пересувного плазмового комплексу для утилізації 1000 т/рік пестицидів

№ п/п	Найменування	Основна технічна характеристика	Кіл., шт.	Ціна за од. з ПДВ, US\$	Вартість з ПДВ, US\$	Виробник
1	Автомобіль КрАЗ бортовий	Вантажоємність 14т	3	17000,00	51000,00	КрАЗ
2	Автомобіль КрАЗ паливозаправник	Смість цистерни 10м ³	1	25000,00	25000,00	КрАЗ
3	Автомобіль кунг	Спальних місць – 4	1	20000,00	20 000,00	КрАЗ
4	Автомобіль КрАЗ водовіз	Смість цистерни 10 м ³	1	20000,00	20 000,00	КрАЗ
5	Причіп	Довжина 8,1 м, вантажопідйомність 15 т	2	7125,00	14250,00	Ставропольск. завод
6	Кран-маніпулятор	Довжина стріли 7м, вантажопідйомність 0,3 т	2	12200,00	24400,00	Дрогобич. завод
7	Циклон №		1	3000,00	3000,00	
8	Рукавний фільтр		1	2000,00	2000,00	
9	Димосмок №6,3		1	1300,00	1300,00	
10	Дизель-генератор	Потужність 730 кВА, напруга 0,4 кВ	1	122850,00	122850,00	ELTA, Словаччина
11	Компресор, з урахуванням резерву	Подача 200 л/хв., тиск 6 кг/см ²	2	4000,00	8000,00	Полтавський завод
12	Насос водяник, з урахуванням резерву	Подача 200 л/хв., тиск 6 кг/см ²	2	500,00	1000,00	ЕВАРА, Італія
13	Комплект шланцевих інструментів і захисних костюмів	10 захисних костюмів, по 5 лопат, ломів і відер	1	1 000,00	1 000,00	м. Луганськ
14	Системи пожежегасіння електроустановок і хімічних пожеж АГС 7/2	Об'єм, що покривається, 65 м ³	3	350,00	1 050,00	Росія
	Усього покупних:				294850,00	
15	Реактор ПВРЗТ	Продуктивність 1000 т/рік (300 кг/годину)	1	42 000,00	42 000,00	ІНПП "Колорит"
16	Плазмотрон, з урахуванням резерву	Потужність 250 кВт	4	39 000,00	156000,00	ІНПП "Колорит"
17	Система вивантаження твердих відходів		1	10000,00	10000,00	ІНПП "Колорит"
18	Система вивантаження корисних речовин		1	2000,00	2000,00	ІНПП "Колорит"
19	Система допалювання газів, що відходять		1	5000,00	5 000,00	ІНПП "Колорит"
20	Система охолодження оборотної води		1	1000,00	1000,00	ІНПП "Колорит"
21	Комплект електрообладнання	Потужність 250 кВт	1	163000,00	163000,00	ІНПП "Колорит"
22	Бункери для витратних матеріалів	Загальна смість 5 м ³	1	1000,00	1000,00	ІНПП "Колорит"
23	Колона абсорбції		1	12000,00	12000,00	ІНПП "Колорит"
24	Комплект міжблочних електричних кабелів		1	2000,00	2000,00	ІНПП "Колорит"
25	Комплект міжблочних трубопроводів		1	2000,00	2000,00	ІНПП "Колорит"
26	Газоводний пульт	5-ти канальний	1	5000,00	5000,00	ІНПП "Колорит"
27	ЗПІ		1	5000,00	5000,00	ІНПП "Колорит"
	Усього плазмового обладнання:				406000,00	
	Разом вартість комплексу:				700 850,00	

Таблиця 5.12 – Кошторис витрат на створення пересувного плазмового комплексу

№ п/п	Найменування статей витрат	Вартість, US\$
1	Фонд оплати праці (85 чол. х 12 міс. х 400 грн/чол.)	76504,78
2	Нарахування на зарплату 37,8 %	28918,81
3	Матеріали й енергоносії	154843,27
4	Покупні вузли, агрегати комплектуючі	294850,00
5	Командировочні	8000,00
6	Амортизаційні відрахування	5050,00
7	Інші прямі витрати	0,00
8	Накладні витрати, 18 %	102270,03
	Усього власних витрат	670436,89
9	Послуги сторонніх організацій	10000,00
	Собівартість	680436,89
10	Прибуток 3 %	20413,11
	Усього з ПДВ	700850,00
	У тому числі ПДВ 20 %	116 808,33
	Усього без ПДВ	584041,67

Таблиця 5.13 – Калькуляція витрат на матеріали й енергоносії, необхідні для створення плазмового комплексу

№ п/п	Найменування	Кількість	Ціна за одиницю з ПДВ, US\$	Вартість із ПДВ, US\$
1	Металопрокат в асортименті (нержавіючий лист, профіль), т	15,6	1200,00	18720,00
2	Вогнетривкі матеріали в асортименті, т	4,3	750,00	3225,00
3	Електротехнічні й електронні деталі в асортименті, шт.			74999,27
4	Кабельно-проводникова продукція в асортименті, т			25000,00
5	Зварювальні матеріали, кг	520,0	4,00	2080,00
6	Інструмент різальний і вимірювальний, шт.			25000,00
7	Гази промислові у балонах, шт.	28,0	5,50	154,00
8	Матеріали витратні і спеціальні, трубна й електротехнічна арматура, кг	260,0	10,00	2 600,00
9	Електроенергія, кВт*год	15000,0	0,20	3000,00
10	Газ природний, м ³	1000,0	0,07	65,00
	Усього:			154843,27

Таблиця 5.14 – Калькуляція собівартості утилізації 1 кг на пересувному комплексі продуктивністю 1000 т/рік отрутохімікатів

№ п/п	Найменування статей, витрат	Річна потреба	Витрата на 1 кг отрутохімікатів	Ціна за од., з ПДВ, US\$	Вартість на 1 кг отрутохімікатів з ПДВ, US\$
1	Фонд оплати праці (10 чол. х 12 мес. Х 1000 грн/чіл.), US\$	22 501,40	0,02		0,02
2	Нарахування на зарплату 37,8 %, US\$	8505,53	0,01		0,01
3	Матеріали й енергоносії:				
	у т.ч. дизельне паливо, т	79,75	0,00	330,00	0,03
	Вапняк, т	100,00	0,10	5,00	0,50
	вода технічна, т	50,00	0,05	5,00	0,25
4	Амортизаційні відрахування, US\$	104022,50	0,10		0,10
5	Авторський супровід, US\$	20000,00	0,02		0,02
6	Інші прямі витрати, US\$	0,00	0,00		0,00
	Накладні витрати, 30 %, US\$	46562,75	0,05		0,05
	Собівартість, US\$				0,98
7	Прибуток 3 %, US\$				0,03
	Усього з ПДВ, US\$				1,01
	У тому числі ПДВ 20 %, US\$				0,17
	Усього без ПДВ, US\$				0,84

Примітка: курс НБУ 5,333 US\$

Таблиця 5.15 – Розрахунок витрат дизельного палива на 1 годину роботи пересувного плазмового комплексу

Теплотворна здатність дизпалива	Витрата дизпалива на отримання. 1 кВт-год, кг/год		Потужність плазмотрону, кВт	Кіл. працюючих плазмотронів	Потужність допоміжних механізмів, кВт	Загальнє споживання електроенергії, кВт-год	Витрата дизпалива, кг/год
	без врахування ККД	з врахуванням ККД (40 %)					
4.27·10 ⁴ кДж/кг	8.43·10 ⁻²	3.37·10 ⁻²	250	2	12	512	17,27

Таблиця 5.16 – Розрахунок витрати дизельного палива на пересування комплексу по території області з урахуванням втрат на обігрів персоналу узимку

Загальна довжина маршруту руху комплексу по області, км	Витрата палива, л на 100 км	Кількість автомобілів, шт	Витрата палива на обігрів узимку, л/шт	Загальне споживання дизпалива комплексом за рік, т
2000	45	6	100	5

Таблиця 5.17 – Розрахунок річного фонду робочого часу пересувного плаzmового комплексу

Загальна кількість робочих днів у році	Втрати на переїзди, днів	Число робочих змін у добі	Тривалість зміни, годин	Річний фонд робочого часу, годин
300	30	2	8	4320

Пересувний плаzmовий комплекс дозволяє ефективно переробляти будь-які отрутохімікати з мінімальним впливом на навколошнє середовище прямо в місцях їхнього нинішнього збереження – на старих польових складах, у зруйнованих приміщеннях і інших місцях, звідки їх транспортування небезпечне для здоров'я людей.

Планова продуктивність комплексу складає 1000 т/рік (230 кг/годину).

Вартість утилізації 1 кг отрутохімікатів дорівнює 1,01 дол. США з ПДВ. що в 5 разів менше середньоєвропейської.

Капітальні витрати на виготовлення та орієнтовна вартість – 700850 дол. США.

Термін виготовлення – 12 місяців з дати початку фінансування.

Виробник – ТОВ ІНПП “Колорит”.

Термін окупності – 1,7 місяця.

5.5.2 Пересувна установка спалювання промислових і побутових відходів, у тому числі радіоактивних

Розроблена, виготовлена і випробувана установка спалювання промислових і побутових відходів, у тому числі радіоактивних, продуктивністю 500 кг/годину. Коефіцієнт очищення димових газів по радіоактивним аерозолям – 10^5 - 10^6 . Проведено проектні проробки пересувної і стаціонарної установок спалювання продуктивністю 50 і 10 кг/год (рис. 5.17).

Свідоцтво про реєстрацію ЛР№020958 від 06.02.95.

Використання установок для компактування методом спалювання твердих органічних радіоактивних відходів (ТОРО), що дозволяють скоротити їх обсяг у 20 – 100 разів, досить широко відомо як у нашій країні, так і за

кордоном. Однак масштаби аварії на ЧАЕС поставили задачу створення пересувної установки продуктивністю до 0,5 т/годину, що в 5 – 10 разів перевищує продуктивність відомих діючих установок, у тому числі стаціонарних, що спалюють радіоактивні відходи.

Установка призначена для спалювання мастил, кори дерев, гуми, соломи, будматеріалів з деревини, відходів деревообробного виробництва, картону, паперу, промасленого ганчір'я і т.п. у місцях їх тимчасового збереження.

Пропонована пересувна установка спалювання ТОРО являє собою комплекс взаємозв'язаного обладнання, змонтованого на стандартній автоплатформі – пересувному модулі. Установка виконана в автономному варіанті. Охолоджуючий агент – атмосферне повітря. Апарати повітряного охолодження димових газів монтують на автоплатформі. На основній автоплатформі розташовано вузол спалювання відходів, вузол рекуперації, система газоочищення (СГО) і вузол керування і контролю (рис. 5.17).

Центральний вузол модуля – піч спалювання відходів. Аналіз як вітчизняної, так і закордонної науково-технічної і патентної літератури показав, що як топковий пристрій в установках спалювання ТОРО використовують одно- і двокамерні печі, що працюють на газоподібному чи рідкому паливі.

Найбільше поширення одержали двокамерні печі, у яких застосування піролізу ТОРО на першій стадії спалювання при температурі 400 – 600 °C дозволяє одержати майже весь зольний залишок у першій камері, різко зменшує віднесення золи з димовими газами. Це призводить до збільшення габаритів вузла спалювання, що утрудняє практичну реалізацію їх стосовно до пересувних установок.

У літературі згадуються пересувні установки спалювання ТОРО (США, ФРН та ін.), однак опис конструкції печей, що застосовуються у цих установках, відсутній.

Відомі одно-двокамерні печі продуктивністю від 0,4 до 100 кг/годину. Перед авторами була поставлена задача створення установки продуктивністю до 0,5 т/годину. Розрахунки показали, що двокамерна піч такої продуктивності має масу і габарити, що не відповідають вимогам транспортних служб, що висуваються до пересувних установок.

Була розроблена конструкція шарової циклонної печі, що складається з двох зон (спалювання і допалювання), об'єднаних в одному корпусі.

Корпус печі має циліндричну форму, виконаний з нержавіючої сталі і всередині футерований легким жаростійким матеріалом. Температура в зоні спалювання 900 – 1000 °C, у зоні допалювання 1000 – 1200 °C.

Завантаження печі здійснюють через каскадно-лотковий рукав плавних контурів. Використання такого пристрою дозволяє безупинно подавати відходи на колосники печі в міру їх згорання. Також можна використовувати спеціальний шлюз.

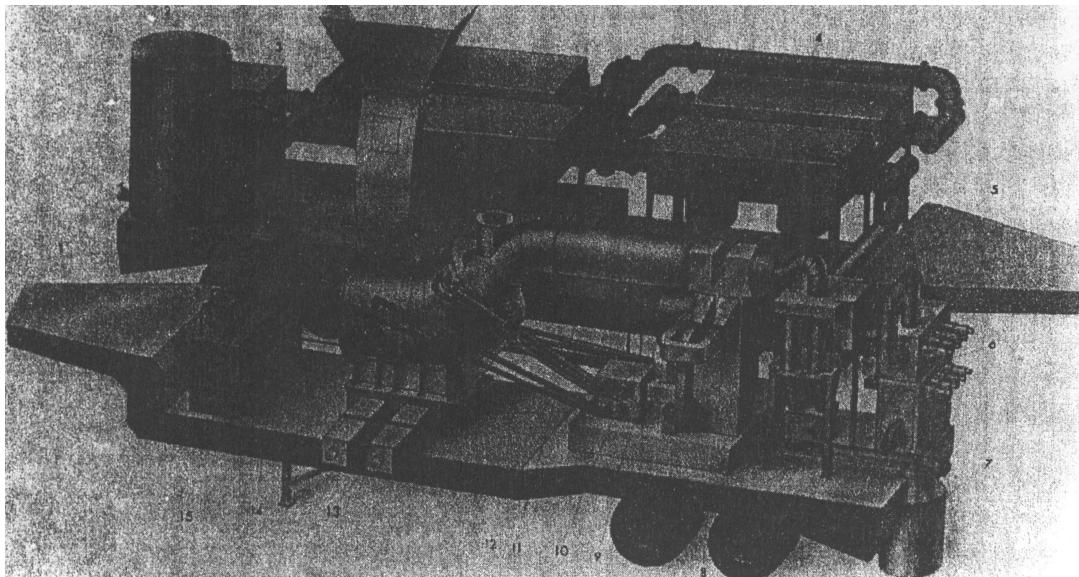


Рисунок 5.17 – Пересувна установка спалювання ТОРО:

1 – напівпричіп; 2 – конденсатор; 3 – газодувка; 4 – апарат повітряного охолодження; 5 – блок циклонів; 6 – фільтр; 7 – контейнер; 8 – рекуператор; 9 – система подачі води; 10 – розподільник повітря; 11 – димохід; 12 – піч; 13 – контейнер для золи; 14 – пульт; 15 – система подачі палива на розпал

У нижній частині обох зон є поворотні колосникові грати провального типу, з'єднані з вузлом золовидалення. Вузол обладнаний двома шнековими механізмами з електроприводами, що дозволяють виводити золу за габарити печі і вивантажувати її в контейнери для наступного відправлення на імобілізацію.

Обидві зони печі обладнані форсунками подачі рідкого палива на розпал печі і підтримку в ній заданої температури.

Система подачі повітря на горіння включає вентилятор, повітророзподільник і повітроводи із шиберами. Для забезпечення рівномірного горіння подачу повітря в піч здійснюють позонно.

Повітря на допал у піч подають через орієнтовані сопла, що дозволяє збільшити час контакту виносних із зони спалювання часток і зменшити віднесення золи з вихідними димовими газами.

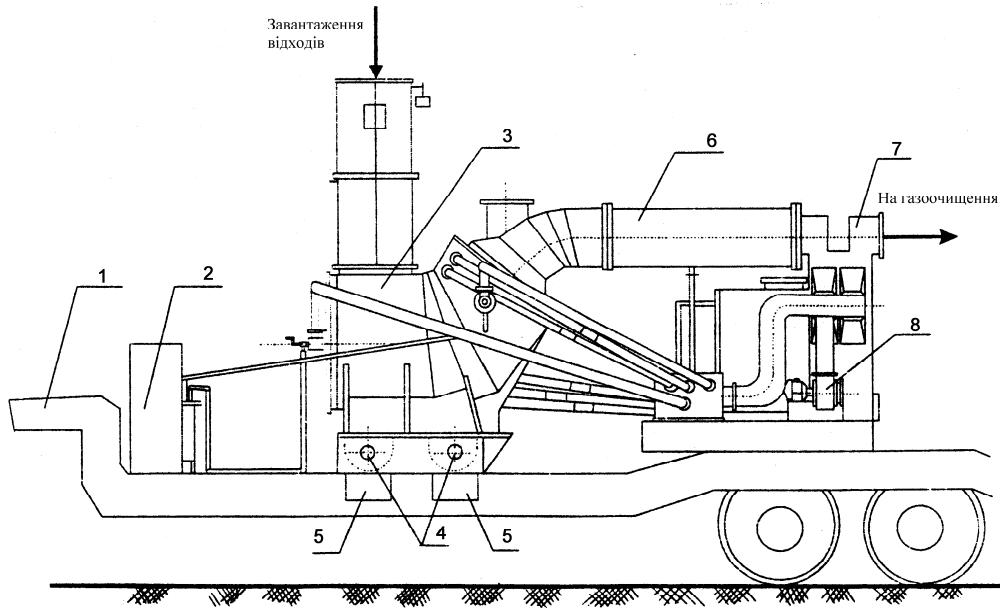


Рисунок 5.18 – Піч спалювання відходів:

1 – трейлер; 2 – щит керування; 3 – піч; 4 – вивантаження золи; 5 – контейнер золи; 6 – газохід; 7 – рекуператор; 8 – вентилятор піддуву

Тепловий розрахунок топкового простору печі, виконаний по нормативному методу для різного ступеня вологості палива, показав, що використання рекуператора в схемі вузла спалювання для попереднього нагрівання вихідними газами вхідного повітря на горіння дозволяє проводити процес спалювання деяких видів відходів без “підсвічування”, а рідке паливо застосовувати тільки під час розпалу і виходу установки на стаціонарний режим роботи.

Температура горіння при цьому навіть для відходів з вологістю 50 – 70% складає близько 1100°C , що цілком достатньо для ефективного процесу горіння ТОРО, включаючи смолисті речовини.

При розрахунку топкового простору теплонапругу топки прийнято рівною 300×10^3 ккал/(м^3 годину). Це дозволило при коефіцієнті надлишку повітря на горіння 1,3 – 1,5 забезпечити необхідну газодинамічні умови в топці, повністю використовувати її робочий простір, уникнути застійних зон, знизити швидкості потоків газів і зменшити винесення золи.

Усі вузли модуля спалювання були виготовлені та змонтовані на трейлерах (рис. 5.19) і пройшли випробування, результати яких підтвердили очікувані характеристики роботи установки.

Важливою складовою частиною модуля спалювання є система очищення димових газів.

З огляду на специфіку експлуатації пересувної установки, необхідно брати до уваги ряд особливих вимог, яким повинна задовольняти система газоочищення. Насамперед, вона повинна бути по можливості простою,

надійною і працюючою за будь-яких погодних умов. Встановлені в ній апарати повинні бути компактні і стійкі до вібрації.

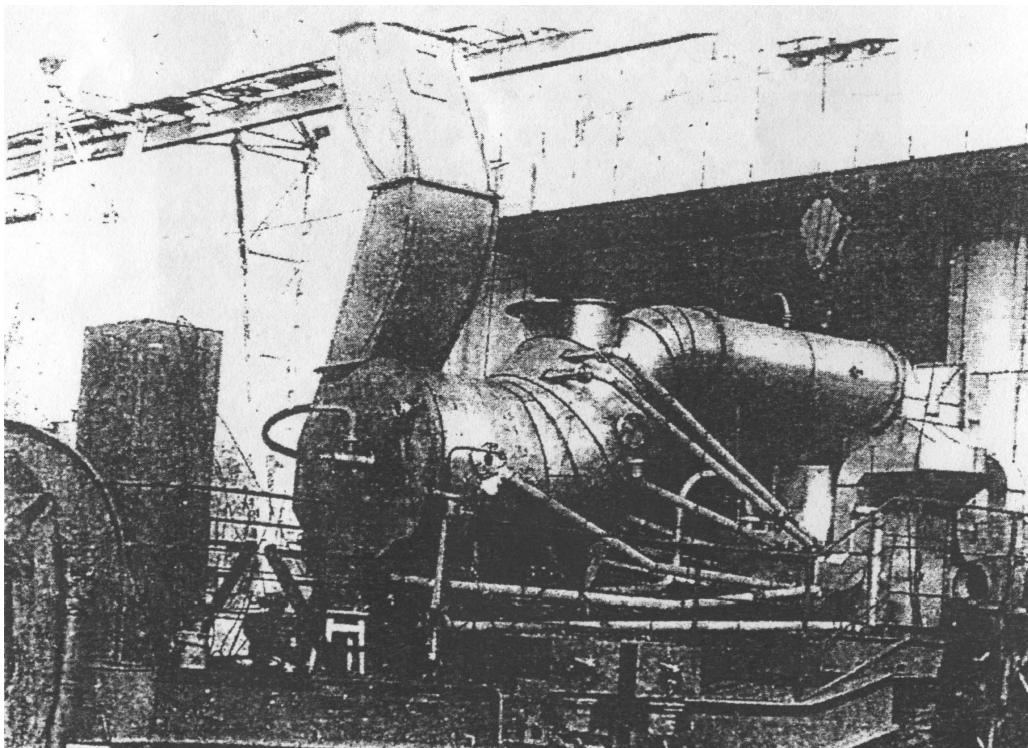


Рисунок 5.19 – Установка спалювання

Надзвичайно важливо, щоб фільтруючі елементи апаратів попереднього очищення димових газів, на які приходиться основне навантаження по видаленню пилу, можна було легко регенерувати.

У цілому система газоочищення повинна складатися з мінімального необхідного числа апаратів, що будуть забезпечувати необхідний ступінь очищення газів, і не повинна мати апарати мокрого очищення.

Система газоочищення мобільної установки спалювання відходів включає два основних ступені: ступінь попереднього очищення димових газів, що складається з циклона і регенеруючого металотканинного фільтра і ступінь остаточного очищення газу – високоефективний скловолокнистий аерозольний фільтр.

У процесі спалювання відходів димових газів, що утворяться, попередньо охолоджують у рекуператорі, потім вони проходять циклон, у якому видаляються грубодисперсні частки аерозолів (понад 5 мкм). Подальше очищення димових газів від дрібних часток аерозолів (блізько 1 мкм) відбувається в регенеручому металотканинному фільтрі. Після досягнення певного аеродинамічного опору роблять регенерацію металотканинного фільтра за допомогою електромагнітного ударного пристрою. Накопичений на фільтр-елементі пил скидають у збірник пилу.

Остаточне очищення димових газів від аерозолів здійснюють за допомогою високоефективного скловолоконного фільтра. Відпрацьований

фільтр піддають регенерації шляхом промивання його розчином або поміщають у контейнер і направляють на поховання.

Накопичений в збірниках пил (попіл) з циклона і металотканинного фільтра направляють на цементування і наступне поховання.

Нижче приведена технічна характеристика системи газоочищення:	
продуктивність по газу, м ³ /год	2500
вологість газу, %	близько 100
температура газу на вході системи газоочищення, °C	до 300
температура газу на виході системи газоочищення, °C	до 150
температура газу перед газодувкою, °C	не вище 30
коєфіцієнт очищення системи газоочищення по радіоактивних аерозолях	10-10 ⁶
аеродинамічний опір системи газоочищення до (до 1000 мм вод ст.)	10 кПа

Описана установка виконана в автономному варіанті. Охолоджувальний агент – атмосферне повітря.

Апарати повітряного охолодження димових газів мають значно більші розміри, ніж апарати з водяним охолодженням. Коли можливе підведення до установки води, доцільно використовувати апарати водного охолодження. У цьому випадку все обладнання розміщується на одній авто платформі.

На основі досвіду розробки і випробувань пересувної установки спалювання продуктивністю 500 кг/годину були зроблені проектні розробки аналогічних установок на меншу продуктивність, 50 і 10 кг/годину. Передбачені варіанти їх експлуатації як у мобільному, так і в стаціонарному вигляді.

Параметри установки:

- продуктивність по відходах, що спалюються, кг/годину – до 50;
- паливо для розпалу печі – гас, паливо для котельні;
- температура в печі, °C – до 1200;
- температура газів на виході з установки, °C – до 40;
- ступінь очищення газів від радіонуклідів – 10⁵-10⁶;
- віднесення твердих аерозолів, мг/м³ – <0,5;
- витрата води на охолодження газів, м³/год – до 5;
- споживана потужність, кВт – до 10;
- конструкційний матеріал – сталь 12Х18Н10Т;
- габарити: при лінійному розташуванні, м – 6x3x1,8; при змішаному розташуванні, м – 5x3x1,8;
- маса обладнання установки, кг – до 2000

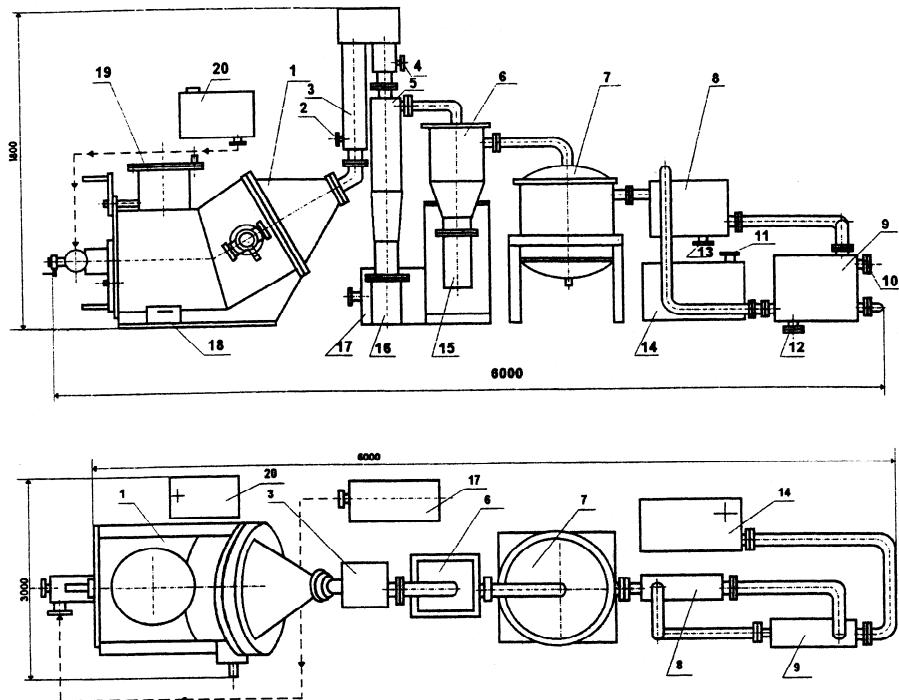


Рисунок 5.21 – Схема установки (вид збоку і вид зверху):

1 – піч; 2, 13 – підведення води; 3 – холодильник; 4, 10 – виведення води; 5 – циклон; 6 – фільтр МТФ; 7 – фільтр “Фартос”; 8 – холодильник; 9 – конденсатор; 11 – вихід газу; 12 – відвід конденсата; 14 - димосмок; 15, 16, 18 – попілозбирник; 17 – повітродувка; 19 – шлюз завантаження; 20 – паливний бак

Застосування установок дозволяє значно поліпшити екологічний стан навколошнього середовища шляхом знищення сміття, побутових і промислових відходів у місцях їхнього скупчення без екологічно шкідливих наслідків.

Основні відмінності даної розробки від вітчизняних і закордонних аналогів: більш висока продуктивність при даних габаритах (у 2 – 10 разів), компактність, відсутність водоохолоджуваного кожуха, високий ступінь очищення димових газів.

Виготовлена і випробувана установка спалювання відходів продуктивністю 500 кг/годину.

Коефіцієнт очищення димових газів по радіоактивним аерозолям – $10^5 - 10^6$.

Проведено проектні розробки пересувної і стаціонарної установок спалювання продуктивністю 50 і 10 кг/годину.

5.5.3 Пересувна установка знешкодження промислових і побутових відходів термічним аерозольним нанокаталізом

Найбільшу ефективність мають каталітичні методи знешкодження. Технологія аерозольного нанокаталізу показала високу ефективність в питаннях переробки і знешкодження цілого ряду промислових відходів. Навіть при переробці хлорвмістових речовин (вінілхорид, пестициди, що отруюють речовини, медпрепарати і інше) в продуктах реакції зміст не тільки CO; NO_x; SO_x, але і супертоксикантів: діоксинів і дифуранів знаходиться на рівні істотно нижче за нормативні показники передових країн.

Це обумовлено особливостями щодо нового наукового і перспективного для промислової практики напряму - аерозольного нанокаталізу.

Технологія заснована на використовуванні тільки дрібнодисперсних каталітично активних речовин (без носія) механохіміактивуючих *in situ* рухомою насадкою. У зоні реакції відбувається синтез наночасток (розміри 8-100 нм), підтримка їх високої реакційної здатності і стабільності. Швидкість хімічної реакції з розрахунку на масу катализатора в 10 разів вища, ніж при традиційному катализаторі на носії. Концентрація катализатора в зоні реакції доста-тня 4-10 г/м³ реакційного об'єму. Рухомий потік дрібнодисперсних каталітично активних частинок імітує в зоні реакції квазіструктуру катализатора і забезпечує одинаковий доступ до поверхні. Це дозволяє вирішити найважливішу для катализу задачу отримання оптимальної поверхні і активності катализатора. Аерозольна технологія виключає відкладення на поверхні катализатора солей і коксу. Можливе в одному реакторі з єдиним катализатором створення багатозонного реактора з окислювальними і відновними зонами, що чергуються.

У сукупності це забезпечує створення екологічно довершених і економічно ефективних технологій для переробки різноманітних відходів з отриманням термодинамічно стійких продуктів природного складу.

При системних дослідженнях визначені каталітично активні системи що не містять благородних металів на основі твердих оксидів і їх сумішей. Для реалізації технології рекомендується катализатор, який має достатню активність в процесах глибокого окислення широкого спектру органічних компонентів відходів, доступний, малотоксичний, термостійкий. Такими якостями володіє для багатьох процесів знешкодження Fe₂O₃.

У експериментальних дослідженнях і досвідчених випробуваннях знешкодженню піддавалися (більше 100 систем) реальні промислові відходи, індивідуальні компоненти, модельні суміші і деякі пестициди. Для виключення наявності в потоках кислих газів, що відходять, при знешкодженні безпосередньо в зону катализу вводиться лужний агент (кальцинована сода, крейда, вапно і ін.) з певним надлишком. При цьому кислі гази переводяться в тверді нейтральні солі природного стану: хлориди, сульфати і фосфати. Ступінь перетворення органічного вуглецю до діоксиду досягає 99,99 %. Вміст при цьо-

му монооксиду вуглецю в газах, що відходять, не перевищує 20 мг/м³. Дослідження показали що, технологія аерозольного катализу дозволяє знешкоджувати багатокомпонентні рідкі (включаючи воду, смоли, солі) і тверді високотоксичні органічні відходи, зокрема пестициди з використанням як катализаторів контактів, що не містять благородних металів.

Одним з варіантів пропонованої технології для знешкодження щодо невеликих кількостей рідких відходів як органічних, так і неорганічних речовин і їх суміші може бути пересувна установка. Продуктивність установки по знешкоджуваних відходах пропонується до 600 т/год. Температура процесу 550-600°C. Ожикаючим і окисляючим агентом є повітря. Основні вузли установки:

- пусковий;
- підготовка і дозування відходів;
- каталітичний реактор;
- введення і дозування катализатора;
- рецикл катализатора;
- пилеочистка газів, що відходять;
- пульт управління.

Технологічне обладнання компонується стаціонарно (у транспортному і робочому стані), разом з кабіною щита КПіА і розподільним щитом електророживлення.

Установка розташовується на автопричепі. Пропонована технологія дозволить:

- використовувати енергетичний потенціал відходів;
- понизити температуру процесу до 500-600°C;
- підвищити сангігієнічну ефективність до 99,5%;
- знешкоджувати відходи різної калорійності;
- виключити витрату додаткового палива для відходів з калорійністю 3,5 МДж/кг і вище;
- понизити витрату додаткового палива в 3-30 разів при калорійності відходів менше 3,5 МДж/кг;
- знешкоджувати відходи безпосередньо в місцях їх скупчення і навіть в польових умовах.

У Швеції спільно з фірмою “Кататор” розроблена, виготовлена і змонтована демонстраційна установка знешкодження рідких відходів продуктивністю до 80 кг/година. Проведені випробування підтвердили перспективність технології.

Пересувна установка знешкодження рідких відходів створена на підприємстві ОКБ “Мінерал” (р. Щекино, Росія) за проектом МТО-1.

Установка призначалася для знешкодження рідких відходів без прив'язки до конкретного виробництва. Причому для відходів, що не містять гетера-

томів в структурі молекули компонентів. Продуктивність установки складає до 25 кг/година.

До складу установки входять блоки, які за своїм функціональним призначенням розподіляються таким чином:

- 1) технологічний блок;
- 2) блок управління;
- 3) блок енергозабезпечення;
- 4) допоміжний блок.

До складу технологічного блоку входить таке обладнання: пусковий каталітичний підігрівач, каталітичний реактор, циклон, фільтри, бункер для каталізатора, місткість для води, місткості для диз. палива, ежектор.

Блок управління є основним робочим місцем оператора установки і включає щит контролю і управління процесом, прилади для аналітичного контролю.

Блок енергозабезпечення є силовою енергоустановкою, призначеною для забезпечення електроенергією технологічного обладнання, обладнання системи управління і освітлення. Для забезпечення установки електроенергією передбачається два варіанти:

- від пересувної електросилової установки;
- по тимчасовій схемі від джерела енергопостачання Замовника.

До обладнання допоміжного блока відноситься: засоби для транспортування автотранспортних причепів (тягач), автобус для доставки до місця роботи обслуговуючого персоналу, автомайстерня для виконання ремонтних робіт на установці.

Проектом передбачена експлуатація пересувної установки у весняно-осінню пору року.

Основним апаратом установки знешкодження є каталітичний реактор з нержавіючої сталі діаметром 200 мм і заввишки 3 м. Як каталітична система використовує дрібнодисперсний залізооксидний каталізатор. Він трасує через псевдозріджений шар інера з діаметром частинок 1,25 мм.

Оксіляючим і псевдозріджуючим агентом в процесі знешкодження слугує повітря. Процес проводиться при температурі 500-600°C.

При знешкодженні відходів калорійністю нижче 3,5 МДж/кг для підтримки температури процесу передбачена подача дизельного палива в реактор з баків, розташованих під платформою.

У разі знешкодження відходів калорійністю вище 3,5 МДж/кг в реактор подається вода з місткості.

Для розігрівання реактора до робочої температури можна використовувати топку, ТЕНи, каталітичну систему або поєднання

При нормальному режимі реакційні гази після реактора поступають в циклон для виділення каталізатора і повернення його систему. Потім гази поступають у фільтр для доочистки. Після фільтру гази викидаються в атмосферу на висоті 5 м від платформи. Гази мають екологічно чистий склад.

На стаціонарній дослідній установці відпрацьовані варіанти пуску і експлуатації установок аерозольного каталізу.

В результаті експериментів визначені: конструкція і місце введення розігрівального пристрою, дозволяючи скоротити час розігрівання реактора до 3-4 годин.

Розроблений робочий проект варіанту з апаратурним оформленням, який забезпечить знешкодження складних азот- і хлорвмісних відходів. При знешкодженні промислових азотвмісних відходів для виключення викиду токсичних паливних оксидів азоту в реакторі рекомендується організувати окислювально-відновний режим. Знешкодження хлорвмісних відходів вимагає введення лужного реагенту безпосередньо в зону реакції.

Продуктивність установки збільшена до 200 кг/ч відходів.

Таблиця 5.18 – Основні техніко-економічні показники пересувної установки каталітичного знешкодження рідких відходів

Найменування показників	Показники	
	варіант I калорійні відходи	варіант II розбавлені відходи
Потужність установки, кг/годину т/рік	180 461,7	400 1026,0
Використовувані реагенти:		
- при знешкодженні відходів, що не містять галоїди	вода	дизельне паливо
- при знешкодженні галоїдовмістовних відходів	вуглексілій кальцій	-
- при знешкодженні відходів, що містять азот	дизельне паливо	дизельне паливо
Капітальні витрати на будівництво, всього по курсу дол. зокрема будівельно-монтажні роботи, тис. дол. США	890,56 106,92	
Чисельність обслуговуючого персоналу, чол.		17
Річні експлуатаційні витрати, тис. дол. США	132,3	118,5
витрати з розрахунку на 1 тонну високотоксичних відходів, дол. США	287,0	116,0
Ціна реалізації послуг з розрахунку на 1 тонну знешкоджуваних відходів (рентабельність 30%), дол. США	1) 373,0 2) 500,0 3) 1000 4) 2000	1) 150,0 2) 201,1 3) 402,0 4) 804,3
Чистий річний прибуток з урахуванням амортизаційних відрахувань, тис. дол. США	1) 94,4 2) 123,8 3) 239,0 4) 469,9	1) 91,1 2) 102,9 3) 149,3 4) 242,2

Таблиця 5.19 – Кошторис річних експлуатаційних витрат по пересувній установці каталітичного знешкодження високотоксичних відходів

№ п/п	Найменування	Од. вим.	Ціна дол. США	Варіант 1 Калорійні відходи.		Варіант 2 Розбавлені відходи	
				Річні видат.	Сума, дол. США	Річні видат.	Сума, дол. США
1	Потужність установки, виходячи з часу роботи 5130 год/рік кг/год т/год			180,0 461,7		400,0 1026,00	
I	Допоміжні матеріали						
1	Вуглекский кальцій	т	43,0	92,34	3970,62	-	-
2	Кatalізатор Fe2Ch	т	850	23,09	19626,50	0,03	25,50
3	Інерт (пісок, скляні кульки або ін.)	кг	0,45	0,83	0,38	0,78	0,35
	Разом по I статті				23597,50		25,85
II	Енергетичні витрати						
1	Електроенергія	кВт·г	39,0	148,67	5798,13	143,64	5601,96
2	Дизпаливо ГОСТ305-82	т	200,0	16,30	3260,0	66,48	13296,0
3	Охолоджуюча вода	т. м ³	103,6	0,74	76,66	—	—
4	Зріджений газ (пропан-бутан)	т	320,0	0,05	16,0	0,05	16,0
	Разом по II статті				9150,79		18913,96
III	Зарплата основних робітників з нарахуваннями	дол./ рік			8792		8792
IV	Витрати на зміст і експлуат. установки	дол./ рік		20789,8		20789,8	
V	Інші накладні і невраховані витрати	дол./ рік		3293,5		3293,5	
	Разом по пп. I-V	дол./ рік		65623,6		51815,1	
VI	Амортизаційні відрахування	дол./ рік		66703,7		66703,7	
	Річні експлуатаційні витрати	дол./ рік		132327,3		118518,8	
	Те ж з розрахунку на 1т відходів	дол..		287		116	

Таблиця 5.20 – Капіталовкладення по видах витрат і главах зведеного кошторисного розрахунку

№ п/п	Найменування	Кошторисна вартість, тис.дол.				Загальна кошторисна вартість, тис. дол.
		Буд. роб.	Монтаж. Роб.	облад- нання	інших витрат	
А. Базисна кошторисна вартість будівництва						
1	Основні об'єкти будівництва. Пересувна установка каталітичного знешкодження рідких відходів	3,33	8,94	24,53	1,2	38,00
2	Тимчасові будівлі і споруди	0,12	0,32	–	–	0,44
3	Інші роботи і витрати	0,043	0,12	–	52,73	52,893
4	Авторський нагляд	–	–	–	0,146	0,146
5	Проектні роботи					
6	Разом по розділу 2-12 Непередбачені витрати Всього по	3,43	9,38		29,34	29,34
7		0,103	0,277	24,53	83,42	120,76
8	розділу А:	3,53	9,66	0,736	2,5	3,616
				25,26	82,92	124,37
Б. Засоби на компенсацію витрат, пов'язаних з ринковими умовами будівництва						
1.	Обов'язкові відрахування, збори і платежі	–	–	–	2,97	2,97
2.	Резервний і компенсаційний фонд замовника на покриття додаткових витрат, що виникли у зв'язку із зростанням цін, тарифів, і при уточненні вартості робіт прямим рахунком	–	–	–	93,34	93,34
3	Всього по розділу б (1-2):	–	–	–	96,31	96,31
4	Всього по зведеному кошторисному розрахунку (А+Б):	3,53	9,66	25,26	179,23	220,68
5	Крім того: Вартість устаткування за ринковими цінами	–	–	148,02	–	148,02
	Вартість устаткування і матеріалів, придбаних по імпорту, дол. США	–	207	267.214	–	494.214
6	Загальна вартість з імпортною поставкою і вартістю устаткування за ринковими цінами, дол. США	3,53	216,67	488,13	182,23	890,56

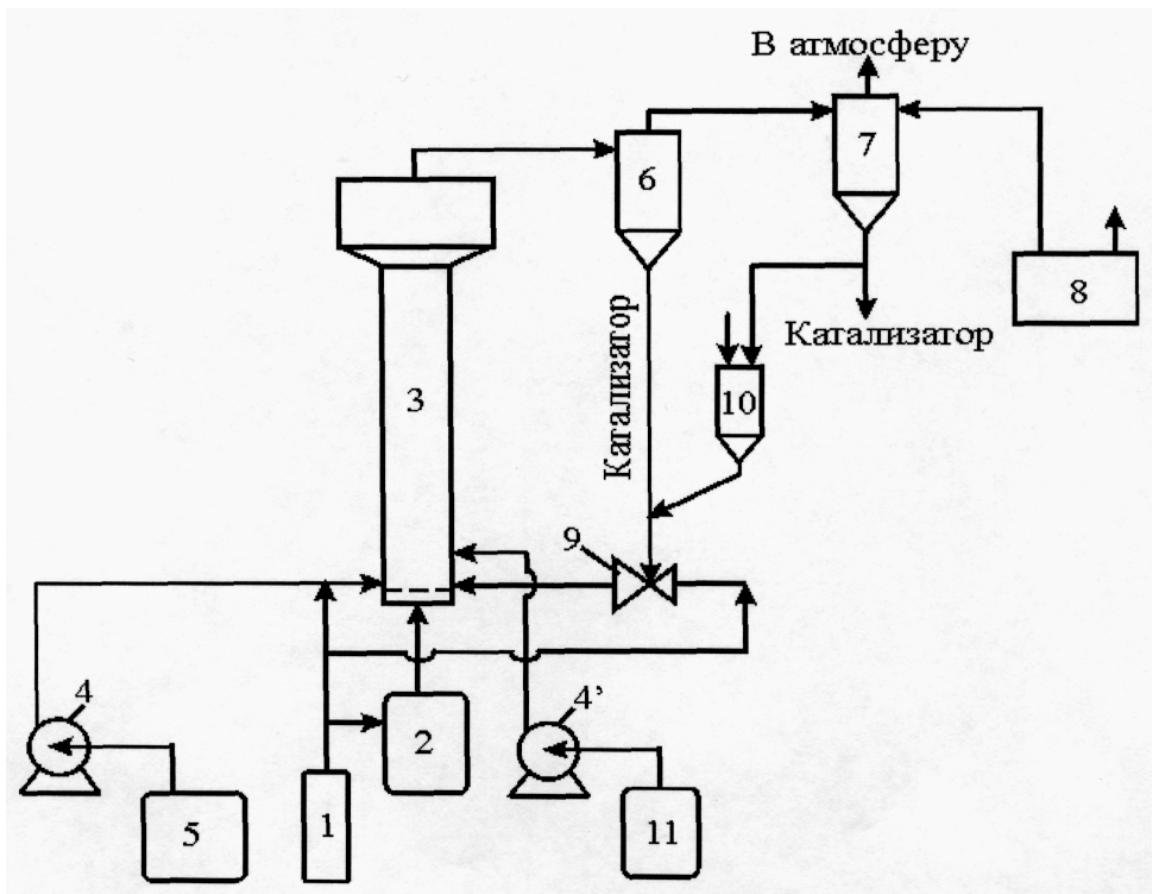


Рисунок 5.22 – Пересувна установка знешкодження промислових і побутових відходів термічним аерозольним нанокаталізом:

1 – компресор; 2 – пусковий підігрівач; 3 – реактор; 4 – насос для подачі відходів; 4' – насос для подачі додаткового палива; 5 – місткість відходів; 6 – циклон; 7 – рукавний фільтр; 8 – система автоматичної регенерації; 9 – ежектор; 10 – збірник каталізатора; 11 – місткість додаткового палива.

ВИСНОВКИ

1. Згідно статистичної звітності накопичені у Вінницькій області непридатні ХЗЗР можна розділити на дві групи: 1 група ПП, які не містять важких металів; 2 група ПП, які містять важкі метали. В результаті проведених експериментальних досліджень було з'ясовано, що для реалізації етапу проектування дослідно-промислового устаткування обладнання для знешкодження непридатних пестицидів ХЗЗР, накопичених у Вінницькій області необхідно застосувати технологічну схему, яка передбачає використання одночасно двох методів знезараження непридатних пестицидних препаратів. На основі проведеного комплексного еколого-економічного аналізу відомих методів деструкції ХЗЗР, до 1 групи ПП можна застосувати термічний метод знешкодження, а до 2 групи ПП можна застосувати реагентний метод знешкодження. В результаті застосування термічного методу отримані продукти деструкції будуть повністю безпечні для навколошнього середовища, а продукти, отримані в результаті використання реагентного методу потрібно або додатково іммобілізувати з використанням полімерних та природних іммобілізуючих матеріалів з метою їх безпечної і довготривалого зберігання у місцях розташування, або використати у технологічному процесі металургійного виробництва. Оскільки серед накопичених ХЗЗР в результаті їх недбалого зберігання є велика частка непізнаних або у вигляді суміші декількох різних ПП, то перед їх знешкодженням з метою забезпечення необхідного рівня екологічної безпеки необхідно обов'язково провести ідентифікацію (хімічний аналіз) на вміст важких металів.

2. Проаналізувавши технологію знищення пестицидів методом багатоконтурного піролізу з каталітичним допалюванням вихідних газів, запропоновану приватною фірмою ТОВ “Елга”, м. Шостка Сумської області, яка має Державну ліцензію на утилізацію пестицидів, підверджену фахівцями інституту “Екогігієні і токсикології ім. Л.І.Медведя”, нами з'ясовано, що дана технологія може бути застосована тільки до ПП 1 групи, що не містять важких металів. Для 2 групи ПП, які містять важкі метали, зокрема, ртуть, дана технологія не може забезпечити екологічно чисте знешкодження. Отже, Державні ліцензії на утилізацію ХЗЗР можуть видаватися на екологічно безпечне знешкодження тільки конкретного (встановленого) виду пестицидного препарату або групи препаратів на основі попередньої їх ідентифікації та результатів проведених експериментальних досліджень продуктів розкладу.

3. Для подальшого проектування дослідно-промислового устаткування для знешкодження непридатних ХЗЗР потрібно вирішити організаційно-правові проблеми, а саме: що доцільніше застосовувати – стаціонарний чи пересувний (мобільний) комплекс. Якщо стаціонарний, то необхідно на обласному і місцевому рівні визначитись з місцем його розташування. При

цьому, виходячи із техніко-економічного обґрунтування, доцільно такий міні завод розташувати поблизу Джуринського отрутогильника, де зберігається понад 1100 тонн неопізнаних сумішей пестицидних препаратів. Проте це вимагає офіційного рішення про відведення земельної ділянки з боку обласних та місцевих органів. Якщо це питання не можна вирішити на вказаних державних рівнях, то в цьому разі необхідно приступати до проектування пересувного комплексу по знешкодженню непридатних ПП, яке передбачає вирішення питання визначення проектуючої організації та підприємства-виробника, що має виготовити, налагодити та обслуговувати його в процесі експлуатації. В якості українських організацій-проектувальників стаціонарного комплекса пропонуються: Дніпропетровський науково-промисловий комплекс “Екопрон” – екологічне проектування та налагодження. Директор – Меллер В.Я.; Харківське ВАТ “Укрдіцемент”, директор Копелиович В.М., Київський ВАТ “Завод “Ленінська кузня”; харківська фірма “Титр”, директор Тимій П.А., а пересувного комплекса: ТОВ Сєвєродонецький науково-технічний центр “Хіммодерн”, директор Глікін М.А.; Дніпропетровський ТОВ ІНПП “Колорит” та ін. При цьому є попередня домовленість на проектування дослідно-промислового зразка устаткування для знешкодження непридатних ХЗЗР є з Дніпропетровським НПК “Екопрон” за участю Південного машинобудівного заводу ім. Макарова (його філіалу “100 завод”), а також фахівців-хіміків кафедри органічної хімії Українського державного хіміко-технологічного університету і кафедри хімії та екологічної безпеки Вінницького національного технічного університету.

4. Оскільки в Україні є організації, які вже сьогодні виробляють подібні пересувні комплекси, то щоб зменшити витрати на проектування, доцільно закупити комплект такого обладнання, який розрахований на знешкодження понад 2000 тонн непридатних ХЗЗР Вінницької області, зокрема на умовах лізингу.

5. Для знешкодження 2 групи ПП, що містять токсичні важкі метали, необхідно додатково спроектувати комплект обладнання для реагентної їх переробки. Вторинні продукти, отримані в результаті реагентної переробки, небхідно піддати імобілізації з використанням, наприклад, полімерних зв’язуючих матеріалів.

Отже, впровадження запропонованої комплексної технології дасть можливість уникнути довготривалого зберігання великої кількості непридатних ХЗЗР, що пов’язане з великими енерго- та ресурсовитратами і не завжди забезпечує необхідний ступінь екологічної безпеки у місцях їх розташування та зменшить екологічний ризик для населення Подільського регіону.

ЛІТЕРАТУРА

1. Петрук В.Г., Яворська О.Г., Васильківський І.В., Ранський А.П., Петрук Г.Д. та інші. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів / Під ред. проф. Петрука В.Г. – Вінниця: «УНІВЕРСУМ-Вінниця», 2003. – 253с.
2. Пат. 34805 А Україна, МКВ В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / А.П.Ранський, О.Г. Панаюк, Л.Н.Шебітченко, О.В.Побірченко (О.В.Гайдідей) та ін. (Україна), № 99073882; Заявл.08.07.99; Опубл.15.03..0 1.; Бюл. №22.
3. Пат. 34806 А Україна, МКВ В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / А.П.Ранський, О.Г.Панаюк, М.Ф.Ткачук, О.В.Побірченко (О.В.Гайдідей) та ін. (Україна), № 99073883; Заявл.08.07.99; Опубл. .15.03.01.; Бюл. № 2.
4. Сучасні технології знешкодження та утилізації відходів виробництва/ Глухівський І.В., Шумейко В.М., Овруцький та інші, – К.: ДПК Мінекобезпеки України, 1998. – 42с.
5. Беньяновский Д.Н. Термические методы обезвреживания твердых бытовых отходов. – М.: Стройиздат, 1979. – 192с.
6. Пальгунов П.П. и др. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990.
7. Термические методы обезвреживания отходов./ Под. ред. К.К. Богушевской. – Л.: Химия, 1969. – 108с.
8. Термические методы обезвреживания отходов./ Под. ред. К.К. Богушевской, Г.П. Беспамятного. – Л.: Химия, 1975. – 176с.
9. Титов А.П. и др. Обезвреживание промышленных отходов/ А.П. Титов, С.Е. Кривега, Г.П. Беспамятнов. – М.: Стройиздат, 1980. – 79 с.
- 10.Шурыгин А.П., Бернадинер М.Н. Огневое обезвреживание промышленных сточных вод. – К.: Техніка, 1976.
- 11.Спейцер В.А. Огневое обезвреживание промышленных выбросов. – М.: Энергия, 1977.
- 12.Филипов В.И., Сумароков М.В. Термические способы обработки и уничтожения жидких горючих отходов промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1976.
- 13.Мельников Н.Н. Химия пестицидов. – М.: Химия, 1968. – 495 с.
- 14.Мельников Н.Н. и др. Пестициды и окружающая среда. – Л.: Химия, 1977. – 245 с.
- 15.Молодовская М. С., Зиновьев П. П. Полихлорированные бифенилы - загрязнение природной среды и возможные пути реабилитации.– Ташкент, СанИГГМИ им. В. А. Бугаева, Ташкент, Узбекистан.
- 16.Басин А. С. Создание плазменно - огневой технологии и оборудования для уничтожения бытовых, медицинских и других вредных отходов Новосибирск - 90, Институт Теплофизики СО РАН

- 17.Зорин А. Д., Кутьин А. М., Карапаев Е. Н., Занозина В. Ф. Рациональная технология переработки запрещенных к использованию пестицидов.– Нижний Новгород, научно - исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.
- 18.Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы.– М.: Наука, 1993.– 266 с.
- 19.Стариков К.В. Разработка мобильного комплекса обезвреживания токсичных отходов 1-го и 2-го классов опасности предприятий оборонной промышленности // Тез. докл. Всероссийской научно-технической конф. “Научно-технические проблемы конверсии промышленности Западного Урала”, 27 – 30 ноября 1995 г., Ч. 2., Пермь., 1995. – С. 21.
- 20.Патент 245941 (ГДР), МКИ F 23 G 7/01.Способ и устройство для плазменного пиролиза вредных и ядовитых веществ.
- 21.Патент 298459 (Германия), МКИ F 23 G 7/00.Плазмохимический реактор для уничтожения токсичных отходов.
- 22.Патент 4438706 (США), МКИ F 23 G 7/04.Способ и оборудование для разложения отходов с помощью плазменной технологии.
- 23.Патент РФ №2083923, 6F23G 7/06. Камера дожигания отходов/ Армышева Г.Т. и др. – 10.07.97.
- 24.Довідник по пестицидах/ Під ред. Медведя Л. І., 1977.
- 25.Бернадинер М. Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и уничтожение промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
- 26.Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Л.: Химия, 1981. – 248 с.
- 27.Моссе Ал., Шкурко Л.С., Горбунов А.В. и др. Переработка запрещенных до использования ядохимикатов в электродуговом плазменном реагенте //Тезисы докладов 2 НТК "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии", Гродно, 8-9 окт., 1996. – С. 101-102.
- 28.Ohashi Norio, Tsuchiya Yoshiteru, Sasano Hideo, Hamado Akira. // Jap. J. Toxical and Environ 25 Health.-1993.-39.-N6. – С. 522-533.
- 29.Холодкевич С. В. , Юшина ГГ., Апостолова Е.С. Перспективні методи знешкодження органічних забруднень //Екологічна хімія. – 1996-5. – N2. – С. 75-106.
- 30.Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Zhang J.Q., Koide K.OxIdative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent //J. Chem. Eng. Jap –1986, N6-p. 513-518.
- 31.Пестициды. Химия, технология и применение /Н.Н. Мельников.– Химия, 1987.
- 32.Сучасні технології знешкодження та утилізації небезпечних відходів виробництва. – К.:Наука, 1988.
- 33.Справочник по пестицидам: гигиена применения и токсикология /Под ред.А.В.Павлова.– К.: Урожай, 1986.
- 34.Справочник по пестицидам. /Под ред. Л.И. Медведя.– К.: Урожай, 1987.

- 35.Dioxin and Furan Inventories (National Regional Emissions of PCDD/PCDF), Prepared by IIEr-Chemicals. Geneva, Switzerland, May 1999.
- 36.Iwasaki Toshihiko, Note Takashi, Matsui Satshi, Yokoyama Takashi, Suguki Yasuo. Influence of calcium compound fed to furnace on emission from fluidized bed incinerator // NKK Techn. Rev., 1998.– №78.
- 37.Barresi A A Distruzione termica із catalitica in fase gassosa di composti organici clorurati //Acqua aria, 1991, N 7,— p. 649-662.
- 38.Kraus M. Bazant V. Hydrogenolysis of chloro-benzene on palladium. — //Proc. 5 Intern. Congr. on Catalysis//Amsterdam, 1973, V. 2.— p 1073-1081.
- 39.Likholobov V. A Simagina V. I. et. al. //Proc 4 Europ. East-West Confer, and Exhibition on materials and process. Використання нових вуглецевих матеріалів для створення каталізаторів дехлорування. – St-Peterburg, 1993. – p. 7.
- 40.Цирлов И.В. Хлорированные диоксины: биологические и медицинские аспекты. Аналитический обзор/ ГПНТБ СО АН СССР, ИКЭМСО АМН СССР. Новосибирск: Изд.-во ГПНТБ СО АН СРСР. – 210 с.
- 41.Патент РФ №2005519, 5А62Д 3/00. Способ термохимического уничтожения высокотоксичных веществ и устройство для его осуществления / Папуша А.И. – 15.01.94.
- 42.Патент РФ №2113874, 6А62Д 3/00. Способ уничтожения высокотоксичных органических соединений/ Гридин И.Д. и др. – 27.06.98.
- 43.Патент РФ №2081642, 6А62Д 3/00. Способ переработки токсичных промышленных продуктов и устройство для его осуществления/ Жданов В.А. и др. – 20.06.97.
- 44.Патент України №27700 C2, B09B 3/00, C04B 7/44. Спосіб спалювання відходів будь-якого пожеження, що містять токсичні речовини/ Піша Філіп. – Бюл. №5, 2000.
- 45.Авт. свид. СССР №1768875 A1, F23G 7/00. Способ уничтожения токсических веществ/ Б.И. Но, Ю.Л. Зотов, А.А. Озеров и Е.В. Шишкін. – Бюлл. №38, 1992.
- 46.Патент РФ №2169884, 7F23G 7/00. Способ плазмохимической утилизации фосфороганических ядовитых веществ и люизита/ Халтурин В.Г. и др. – 22.02.2000.
- 47.Патент US №2090272, 6B08B 3/08. Спосіб розкладання галоїдних чи негалоїдних органічних забруднюючих сполук, що містяться в забрудненному середовищі/ Чарльз Роджерс та ін. – 25.02.91.
- 48.Патент РФ №2091107, 6А62Д 3/00. Способ уничтожения фторхлоруглеродов/ Пимкин В.Г. и др. – 27.09.97.
- 49.Авт. свид. СССР №2025145, 5А62Д 3/00. Способ детоксикации хлорарсенодержащих органических ядовитых веществ/ Белолипецкий В.П. и др. – 13.02.92.

- 50.Патент РФ №2093228, 6A62Д 3/00. Способ уничтожения хлорсодержащих углеродов/ Часныкин В.В. и др. – 20.10.97.
- 51.Патент FR №2609651 B09B 3/00. Спосіб обробки органічних відходів, що містять ртуть. – 22.07.88.
- 52.Патент ДЕ №4016514, A62Д 3/00. Спосіб розкладання органічних речовин. – 28.11.91.
- 53.Патент ДЕ №3011860, 4A62Д 3/00. Спосіб термічного знешкодження хлорвмісних шкідливих речовин. – 09.11.89.
- 54.Гайдидей О.В., Сухой М.П., Мысов О.П. Плазмохимический метод утилизации непригодных к применению ядохимикатов // Вопросы химии и хим. технологии, 2000. – №3. – С.34-37.
- 55.Гайдидей О.В. Комплексный подход к проблеме переработки токсичных препаратов // Екологія і природокористування: Сб. наук. пр. Інституту проблем природокористування та екології НАН України. – Дніпропетровськ, 2001. – Вип. 3. – С.123-124.
- 56.Гайдидей О.В. Снижение негативного влияния хлорсодержащих пестицидов на окружающую среду путем их комплексной переработки // Екологія і природокористування: Сб.наук. пр. Інституту проблем природокористування та екології НАН України.-Дніпропетровськ., 2002. – Вип. 4. – С.170-175.
- 57.Ранский А.П., Сухой М.П., Гайдидей О.В. Теоретические аспекты защиты окружающей среды от токсичного воздействия неприменяемых ядохимикатов // Научно-информационный сборник "Охрана окружающей среды". – Черкассы, 1995. – Вып.2. – С. 11-15.
- 58.О.В.Гайдидей. Экологическая безопасность переработки пестицидов с использованием блочно-модульных установок // Технополис, 2002. – №8 – С.36-38.
- 59.Бельский В.И., Солоденников Л.Д. Руководство по кладке промышленных печей. Госстройиздат., 1959.
- 60.Бельский В.И., Чернов А.В. Кладка и монтаж промышленных печей и заводских труб. Стройиздат., 1964.
- 61.Гинзбург Д.Б., Дейнека В.К., Нохратян К.Л. Печи и сушила в силикатной промышленности. Гизлэгпром, 1940.
- 62.Васильев Ю.А.Теплотехнические расчеты промышленных печей, 1984.
- 63.Ларюшкін Є.П. Промислові печі та пічне устаткування, 2001.
- 64.Патент України № 59465. Спосіб знищення твердих відходів./ Бернштейн В.Л., Крайнов І. П.– Бюл. № 9, 2003 р.
- 65.Патент України № 44079. Установка для термічної переробки твердих відходів. / Горда В.І. Бюл. № 1, 2002 р.
- 66.Патент України № 52840. Спосіб утилізації органічних відходів./ Маркіна Л.М., Рудюк М.В., Бабій В.П.. Бюл. № 1, 2003 р.

67. Патент України № 69061. Спосіб термічної утилізації суміші високомпресивних органічних побутових та промислових відходів і установка для його здійснення./ Рудюк М.В., Маркіна Л.М., Коваль О.М. Бюл. № 8, 2004 р.
68. Патент України № 33152. Спосіб спалювання твердих відходів та установка для його здійснення./ Сігал І.Я., Корсун О.П., Сігал О.І., Домбровська Е.П., Хмара П.П., Марковський А.В. Бюл. № 1, 2001 р.
69. Патент України № 40442. Спосіб утилізації органічних відходів/ Маркіна Л.М., Рудюк М.В., Бабій В.П. Бюл. № 6, 2001 р.
70. Патент України № 25813. Спосіб термічної переробки твердих органічних відходів та установка для його здійснення /Кочевенко І.І., Ісаєв В.М. Бюл. № 1, 1999р.
71. Инструкция по технике безопасности при хранении, транспортировке и применении пестицидов в сельском хозяйстве. – М.: Агропромиздат, 1985. – 54 с.
72. ГОСТ 14189-81. Правила приемки, методы отбора проб, упаковка, маркировка, транспортировка и хранение пестицидов.
73. ГОСТ 16291-79. Пестициды. Методы определения стабильности эмульсий.
74. ДСТУ 2195-99. Охорона природи. Поводження з відходами. Технічний паспорт відходу. Склад, вміст, викладені правила внесення змін.
75. ДСТУ 3911-99. Охорона природи. Поводження з відходами. Виявлення відходів і подання інформаційних даних про відходи. Загальні вимоги.
76. ГОСТ 27120-86. Печи химических производств с врачающимися барабанами общего назначения. Общие технические условия.

ДОДАТКИ

Додаток А

ЗВЕДЕНІ ДАНІ ЩОДО УМОВ СТАНУ ЗБЕРІГАННЯ ЗАБОРОНЕНИХ І НЕПРИДАТНИХ ДО ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНИХ ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ РОСЛИН У ВІННИЦЬКІЙ ОБЛАСТІ

№ п/п	Дані про власника непри- датних ХЗЗР, назва госпо- дарства	Стан складського примі- щення			Дані про пестициди			Примітка
		Доб- рий	Задо- віль- ний	Неза- дові- льний	A	B	V	
Барський								
1.	СТОВ “Зоря” с.Антонівка						1,5	
2.	ТОВ “Промінь” с. Сл. Ял- тушківська						10,0	
3.	СТОВ “Лан” с.Гулі						1,0	
4.	ТОВ “Гігант” с. Журавлівка						3,4	
5.	СТОВ “Маяк” с. Підл.Ялтушків						0,5	
6.	ПОП “За мир” с.Супівка						1,4	
7.	ПОП “Поділля” с.Ходасти						7,5	
8.	СВАТ “1 травня” с. Тереш- ки”						35,0	
9.	СВАТ “Подільський” с.Комарівці						10,6	
10.	Райагрохім						38,35	
Всього ХЗЗР по району						109,25		
Бершадський								
1.	ПП “Авангард” с.Ставки		+		0,08		0,02	
2.	АКПП “Надбужжя” с.Чернятка		+				0,3	
3.	СТОВ “Лан” с. Маньківка		+				0,47	
4.	СТОВ “Мир” с.Красилівка		+			0,1	0,55	
5.	СТОВ “Удич” с.М’якохід			+			0,45	
6.	ТОВ “Осіївське” с.Осіївське	+			0,27		0,1	
7.	ТОВ “Прогрес” с.Серединка		+			1,0	4,0	
8.	СТОВ “Берладинка” с.Барлівка		+				1,87	
9.	ТОВ А-ма “Джулинка” с.Джулинка		+		3,097			
10.	АПП “Маяк” с.В.Київка			+	0,03	1,15	1,0	
11.	ПСП “Промінь” с.Дяківка		+		0,06	1,042	0,265	
12.	ПСП “Південний Буг” с.Комаринці		+			1,05	0,35	
Всього ХЗЗР по району						17,254		
Вінницький								
1.	ПП “Дружба” с.Лаврівка		+				2,46	
2.	Подільська дослідна станція с.М.Ушко	+					1,425	
3.	Вінницька держ. с/г станція с.Агрономічне			+			0,405	
4.	ТОВ “Сокиринці” с.Сокиринці		+				2,0	
5.	ТОВ “Мізяківські хутори” с.Мізяківські хутори			+	0,856		1,0	

6.	ПО с/г підприємство “Тарас Шевченко” с.Вінницькі хутори			+			1,6	
7.	ТОВ “Перемога” с.Хижинці		+				2,5	
8.	ВАТ “Писарівське” с.Писарівка			+			2,0	
9.	СТОВ 1 Травня с.Лука Мелешківська			+			1,5	
10.	ТОВ “Вінницька маш. техн. станція” с.Сосонка		+				1,7	
11.	ТОВ “Хлібороб” с.Іванівка		+				0,95	
12.	ОП “Прогресс” с.Ксаверівка		+				0,7	
13.	С/г ВК “Маяк” с.Горбанівка		+				0,26	
14.	ТОВ “Нива” с.Майдан”		+				0,672	
15.	ТОВ “Поділля” с.Оленівка		+				1,8	
16.	ТОВ “Україна” с.Стадниця		+				0,4	
17.	ТОВ “Некрасове” с.Некрасове		+				1,6	
Всього ХЗЗР по району					23,828			

Гайсинський

1.	ПСП “Південний Буг” с.Губник	+					0,6	
2.	СВК “Трудівник” с.Ярмолинці	+					0,3	
3.	СВК “Кіблицький” с.Кіблич		+		0,2			
4.	СВК “Більшовик” с.Краснопілка		+		0,5			
5.	СВК “Перемога” с.Михайлівка				1,0			
6.	СВК “Калина” с.Чечелівка	+			0,2			
Всього ХЗЗР по району					2,8			

Жмеринський

1.	ТОВ “Прогрес” с.Кам’яногірка		+				0,26	
2.	ТОВ “Дружба” с.Кармалюково		+				0,2	
3.	ТОВ “Нива Поділля” с.Пултівці			+	1,0		6,2	
4.	ТОВ “ім.Шевченка” с.Северинівка		+				0,2	
5.	ТОВ “Мир” с.Сл.Межирівська		+				2,0	
6.	ТОВ “Платани” с.Стодульці			+			1,3	
7.	ТОВ “Відродження” с.Носківці		+			0,5		
8.	ПОП “Мейдіан” с.Кацмазів	+					0,2	
9.	ПОП “Мрія” с.Могилівка		+				3,0	
10.	ДП “Жуківці” с.Жуківці		+				0,25	
11.	СВАТ “Україна” с.Олексandrівка	+				1,0	0,95	
12.	СВАТ “Брайлівське” смт Брайлів		+		1,5		3,55	
13.	ДП “Почапинецьке” с.Почапинці			+		3,0	5,3	
14.	ДП ім.Нечипоренка с.Лисогірка			+			3,8	
15.	ВАТ “Райагрохім” м.Жмеринка	+					6,5	

16.	с.Коростівці	-	-	-	-	-	-
17.	с.Дубове	-	-	-	-	-	-
18.	с.Сербинівці	-	-	-	-	-	-
19.	с.Рів	-	-	-	-	-	-
20.	с.Мовчани	-	-	-	-	-	-
21.	с.Курилівці	-	-	-	-	-	-
22.	с.Леляки	-	-	-	-	-	-
23.	с.Чернятин	-	-	-	-	-	-
24.	с.Станіславчик	-	-	-	-	-	-
25.	с.Людівка	-	-	-	-	-	-
26.	с.Пілипівці	-	-	-	-	-	-
27.	с.Потоки	-	-	-	-	-	-
28.	с.Л.Мовчанська	-	-	-	-	-	-

Всього ХЗЗР по району

40,7

Іллінецький район

1.	СТОВ “Поділля” с.Бабин	-	-	-		0,9	
2.	СгВК “Мрія” с.Василівка	-	-	-	0,08		
3.	СТОВ “Колос” с.Дашів			+		0,5	
4.	СТОВ “Славутич” с.Кальник	-	-	-		0,3	
5.	СТОВ “Дружба” с.Кантеліна			+	0,14		
6.	СГВК с.Китайгород			+		0,3	
7.	СТОВ ім. Гонти С.Копіївка			+	0,16		
8.	СТОВ “Світанок” с.Паріївка			+	1,17		
9.	СПТОВ “Родючість” с.Розсоховата			+	0,07		
10.	СТОВ “Лан” с.Слободище			+	0,34		
11.	ПОАК “Якубівка”			+	0,12	0,7	
12.	СТОВ “Едність” с.Яструбинці			+	0,64	0,2	
13.	СВАТ “Жернищ”			+		0,5	
14.	СВАТ “Кам’яногірка”			+	0,06	0,5	
15.	СТОВ “Білки”			+	2,0	1,3	

Всього ХЗЗР по району

9,98

Калинівський район

1.	СВК “Іванівський” с.Іванів		+		0,148		
2.	СВК “Мічурінець” с.Кіровка		+		0,705		
3.			+			0,066	
4.	СТОВ “Україна” с.Комунарівка		+			0,1	
5.	СВК “Поділля” с.Котюжинці		+			3,412	1,85
6.	СТОВ “Україна” с.Лемішівка			+			1,4
7.	СТОВ “Перемога” с.Лисіївка		+			0,86	
8.	СВК “Аракс” с.Мончиці		+				0,1
9.	СТОВ “Світанок”		+		0,12		
10.			+		0,12		
11.	СВК ”Колос” с.П.Лисіївка		+			0,45	
12.				+	-	-	-
13.	ПОСП ”Радівське” с.Радівка		+		0,4		
14.			+			2,758	
15.	СВК “Зірка” с.Сальник		+			0,34	
16.	СТОВ “Нива і К” с.Чернятин			+		0,792	

17.	д.ч. “Артеміда” м.Калинівка		+			5,495		
18.	БАТ “Облагрохім”					48,0		
Всього ХЗЗР по району						67,07		

Козятинський район

1.	Білопілля		+	0,3	2,36	1,0		
2.	Безименна		+		0,5			
3.	Бродецьке		+	1,215	2,07			
4.	Воскодавці		+		0,8			
5.	Жежелів		+		0,5			
6.	Зозулинці		+		1,64	0,45		
7.	Збараж		+			0,25		
8.			+			0,25		
9.	Кордишівка		+		0,5			
10.	Кашперівка		+		0,195	0,7		
11.	Куманівка		+		0,5			
12.	Козятин		+		0,8			
13.	Махаринці	+				2,0		
14.	Миколаївка	+				0,35		
15.	Михайлін		+	5,694	5,396			
16.	Пузирки		+			0,5		
17.	Перемога		+		2,75			
18.	Пляхова		+		3,4			
19.	Тернівка		+		4,0			
20.	Флоріанівка		+	0,887		1,2		
21.	Агрохім. Білопілля		+	15,0	1,0			
Всього ХЗЗР по району					56,207			

Крижопільський район

1.	СТОВ “Гарячківське” с.Гарячківка				0,54	1,5		
2.	ТОВ “Заболотне” с. Заболотне				0,18	1,0		
3.	ТОВ “Зеленянка” с.Зеленянка				0,4			
4.	СТОВ “Павлівське” с. Павлівка					0,7		
5.	СТОВ “Куницьке” с.Куниче					2,0		
6.	СТОВ “Відродження Поділля” с.Леонівна					0,285		
7.	ТОВ “Шарапанівка” с.Шарапанівка					2,0		
Всього ХЗЗР по району					8,605			

Липовецький район

1.	ТОВ “Агросвіт” с.Іванька		+		3,5	1,2		
2.	ТОВ “Оберіг” м. Липовець		+		0,12	1,51		
3.	ТОВ “Маяк” с. Лукашовка		+			0,6		
4.	СВК ім.Котов с.Славна		+			1,5		
5.	СВК “Росошанське” с.Росоша	-	-	-	-	-	-	
6.	СВК “Правда” с.Вйтівці		+			3,08		
7.	СВК “Поділля” с.Попівка	-	-	-	-	-	-	
8.	ПСП агрофірма “Нападівська” с.Нападівка	+	-	-	-	-	-	
9.	СТОВ “Агросвіт” с.Іванька		+				1,5	
10.	СВК ім.Котовського с.Славна		+			0,6	3,84	
11.	АКП “Надія” с.Козинці	-	-	-	-	-	-	
12.	СТОВ “Скитецьке” с.Скитка	-	-	-	-	-	-	

13.	СВК “Колос” с.Зозівка	-	-	-	-	-	-
14.	СВК “Світоч” с.Вербівка	-	-	-	-	-	-
15.	ЗАТ “Сімекс-Агро” с.Зозів	-	-	-	-	-	-
16.	СУТСП “Ел-тур” с.Костянтинівка	-	-	-	-	-	-
17.	САТ “Турбівське” смт. Турбів	-	-	-	-	-	-
18.	СТОВ “Сиваківське” с.Сивиківці	-	-	-	-	-	-
19.	СВК “Ранок” с.Біла	-	-	-	-	-	-

Всього ХЗЗР по району

17,45

Літинський район

1.	СТОВ “Малинівське” с.Малинівка		+		1,0		
2.	СВК “Колос” с.Горбивці		+		0,85		
3.	СВК “Дяківці” с.Дяківці		+		0,3		
4.	СВК “Мир” с.Іванівці		+		0,12		
5.	СВАТ “Шевченківське” с.Шевченкове			+	0,2		
6.	СВАТ “Поділля” с.Літинка		+		0,18		
7.	СВАТ “Уладівське” с.Журавне	+			7,34		
8.	СВАТ “Кожухівське” с.Кожухів	+			0,55		

Всього ХЗЗР по району

9,64

М.Подільський район

1.	СГ ТОВ “Золотий колос” с.Коньківці		+		0,15		
2.	СГ ТОВ “Гарант” с.Сл.Яришівська			+		1,5	
3.	СГ ТОВ “Жеребилівське” с.Жеребилівка			+		0,02	
4.	Агрофірма “Сортнасіння-воч” с.Пилина		+			0,2	
5.	СГ ТОВ “Росія” с.Яришівка		+			0,66	
6.	СГ ТОВ “Надія” с.Бандишівка			+	1,5		
7.	СГ ТОВ “Слідянське” с.Сліди			+		3,0	
8.	СВАТ “Україна” с.Серебрія		+			11,0	
9.	СГ ТОВ ім. Шевченка с.Сказенці		+		0,55	2,5	

Всього ХЗЗР по району

20,53

М.-Куриловецький район

1.	ТОВ “Альтернатива2 с.Бахтин		+		0,026		2,5
2.	ТОВ “Пролісок” с.Галайківич		+		3,2		
3.	ТОВ “Деметра” с.Лучинчик				4,2		
4.	ПП “Агропроект” с.Плоске			+	2,2		0,3
5.	ТОВ “Обрій” с.Роздольне			+	0,2		2,2
6.	ТОВ “Мир” с. Сніжків		+			1,35	
7.	САТ “Вищеольчедаївський” с.Обухів			+	0,8		
8.	СВАТ “Петриманське” с.Петримани			+	0,8		
9.	ЗАТ “Котюжани зерно”		+		1,0		

10.	ТОВ “Промінь” с.Рівненське		+		-	-	-	
11.	СВАТ ім.Шевченка с.Дерешівка		+		-	-	-	
12.	с.Вербовець	-	-	-	-	-	-	
13.	ТОВ “Прометей” с.Біляни			+	-	-	-	

Всього ХЗЗР по району 18,776

Немирівський район

1.	ПСП “Агромрія” с.Бондуровка			+			1,5	
2.	ВСК “Лан” с. Брацлав	+					0,2	
3.	СТОВ “Жовтень” с.Вушинка			+		1,6	3,7	
4.	ПСП “Вишковецьке” с.Вишковці			+			2,2	
5.	СТОВ “Немирів ліс” с.Воробіївка			+			0,6	
6.	СТОВ “Гостинне” с.Гостинне			+			0,2	
7.	ВСК “Правда” с.Глиннянець			+			0,1	
8.	ВСК “Прибузжя” с.Некиферівці			+			0,1	
9.	СТОВ “Агро-Мирів” с.Зянківці			+			2,3	
10.	СТОВ ім.Яценка с.Ометинці			+			0,2	
11.	с.Юрківці			+			0,2	

Всього ХЗЗР по району 12,7

Оратівський район

1.	СВК “Дружба” с.Чагів		+			1,0		
2.	СВК “Маяк” с.Медівка		+				1,05	
3.	СВК “Яблуневий” с.Яблуневе			+		1,5	0,5	
4.	АКПП “Золота Нива” с.Балабанівка			+		2,0		
5.	СВК ім.шевченка с.Юшківці			+		4,6		
6.	СВК “Україна” с.Якимівка		+			0,7	0,38	
7.	СВК “Долина” с.Сабарівка			+		1,0	0,6	
8.	СВК “Колос” с.В.Ростівка		+			1,0	1,0	
9.	ТОВ “Цукор Брок” с.Кошлани			+		1,0	0,4	
10.	ТОВ “Антей” с.Очітків			+		0,35	0,58	

Всього ХЗЗР по району 17,66

Піщанський район

1.	ВАТ ст.Рудниця “Райагро-хім”		+		6,073			
2.			+		-	-	-	
3.	ТОВ “Урожай” с.Рудницьке			+			0,25	
4.	СТОВ “Світанок” с.Дмитрашівка			+		0,3	1,1	
5.	СВКП “Поділля” с.Кукули			+			0,845	0,15
6.	ВАТ “Сад України” с.Дмитрашківка		+		0,2	1,2	0,5	
7.			+		-	-	-	
8.	СВКП “Надія”			+		0,03	0,245	0,05
9.	СВКП “Піщанський” смт.Піщанка			+			0,15	0,04
10.	ПСП “Злагода” с.Яворівка			+		-	-	-
11.	СВК “Миролюбівка” с.Миролюбівка			+			1,0	0,05
12.	СТОВ “Україна”			+			0,388	0,15

	с.Городище						
13.	СВК “Прогрес” с.Студена		+			1,15	,025
14.	ПСП “Промінь” с.Трибусівка		+		-	-	-
15.	СВКП “Колос” с.Болган			+	-	-	-
16.	СВК “Нива” с.Грабарівка		+		-	-	-
17.	СВАТ “Гонорівське” с.Гонорівка			+			0,4
18.	СТОВ “Дружба” с.Ставки	-	-	-	-	-	-

Всього ХЗЗР по району

14,521

Погребищенський район

1.	СТОВ “Дніпро” с. Мончин		+			5,3	
2.	СТОВ “Ординецьке” с. Ординці		+			1,0	
3.	СТОВ “Певлівське” с. Певлівка		+			1,0	
4.	СТОВ “Хлібодар” с.Черемошне		+			8,0	
5.	СТОВ “Росія” с. Станилівка						Залишилося місце для складу
6.	СТОВ “Білашківське” с. Білашки		+			3,0	
7.	СФГ “Дружба” с. Гопчиця						
8.	ПСП “Довіра” с. Ширмівка						
9.	СТОВ “Рубін” с. Педоси		+			0,2	
10.	СФГ “Конкурент” с. Спичинці		+			1,1	
11.	СТОВ “Зоря” с. Андрушівка		+			0,7	
12.	СТОВ “Новофастівське” с. Новофастів		+			4,9	
13.	СТОВ “Хлібороб” с. Бабинці		+			3,0	
14.	СВАТ ім. перемоги с. Сніжна		+			4,0	
15.	СТОВ “Мир” с. Морозівка		+			4,0	
16.	ПП “Світлана” с. Павлівка						
17.	СТОВ “Мрія” с. Кур’янці						
18.	СФГ “Пан” с. Дзюньчів		+			6,0	
19.	СТОВ “Рось” с. Збаржівка		+			2,0	
20.	СФГ “Ниваа” с. Довгалівка		+			2,3	
21.	СФГ “Урожай” с. Бухни		+			1,6	
22.	СТОВ “Когос” с. Борщагівка		+			6,0	
23.	с. Ліщинці		+			0,8	
24.	с. Плисиць		+			0,2	

Всього ХЗЗР по району

55,1

Теплицький район

1.	ТОВ “Зоря” с.Бджільна		+	2,0	0,3	0,5	
2.	СВК “Граніт” с.Брідок		+	1,98	0,3	0,07	
3.	СВК “Ташлик” с.Веселівка		+		0,1		
4.	ТОВ “Довіра” с.Кивачівка		+	0,03		2,0	
5.	ТОВ “Янів” с.Комарівка		+	3,0	0,6		
6.	ТОВ “Прогрес” с.М.Мочулка		+	0,02	0,1	0,15	
7.	АКПП “Дружба” с.Метанівка	+		0,01			
8.	ТОВ “Мишарівське” с.Мишарівське		+	-	-	-	

9.	ТОВ “Світанок” с.Орлівка			+	-	-	-	
10.	СВК “Орлівський” с.Орлівка		+			1,4		
11.	ТОВ ім.Шевченка с.Петрашівка			+		0,8		
12.	ТОВ “Колос” с.Побірка		+		1,01	2,5		
13.	СВК ім.Чкалова с.Пологи			+	-	-	-	
14.	СВК “Розкошівський” с.Розкошівка		+		0,34	2,8		
15.	СВК “Укаріна” с.Росоша		+		3,515		0,8	
16.	ТОВ “Сашанське” с.Саша		+		0,206	1,2	1,6	
17.	ПСП “Океан” с.Соболівка			+	0,01			
18.	ТОВ “Довжок” с.Соболівка	-	-	-	-	-	-	
19.	ТОВ “Сокирянський” с.Сокиряни				0,501		0,05	
20.	ТОВ “Урожай” с.Степанівка						3,0	
21.	СВК “Поділля” с.Стражгород		+		0,6	0,3	0,5	
22.	ТОВ “Русь” м.Теплик				0,112		1,5	
23.	ТОВ “Авангард” с.Тополівка		+		0,142			
24.	ТОВ “Шиманівка” с.Шиманівка		+			1,0		
Всього ХЗЗР по району					27,88			

Томашпільський район

1.	ТОВ “Антонівське” с.Антонівка			+		0,96		
2.	ТОВ “Русава” с.В.Русава	+				1,208		
3.	СГ ТОВ-племзавод “Вила” с.Вила		+			1,188		
4.	СГ ТОВ “Комаргородське” с.Комаргород	+			0,190	2,499		
5.	СГ ТОВ “Липівка” с.Липівка		+			1,622		
6.	СГ ТОВ “Золотий колос” с.Марківка			+		0,8		
7.	СГ ТОВ “Колос” с.Нетребівка	+			0,23	0,689		
8.	ТОВ “Олександрівка” с.Олександрівка			+	0,6	2,0	0,4	
9.	СГПП “Паланське” с.Паланка		+		0,2	3,3	0,4	
10.	ТОВ “Родюча нива” с.Пеньківка		+		0,2	0,44		
11.	ТОВ “Раківське” с.Ракова	+				1,89		
12.	ТОВ “Стінянське” с.Стіна			+	0,44	0,605	0,8	
13.	СГ ТОВ “Яланець” с.Яланець		+		0,02	0,45		
Всього ХЗЗР по району					19,931			

Тиврівський район

1.	СВК ім.Шевченка с.Бушинка			+		5,1	5,0	
2.	ПСП “Світанок” с.Василівка			+		2,5		
3.	СФГ “Десна” с.Ворошилівка			+	1,0	1,5		
4.	Великобузька сільська рада			+		1,2		
5.	СВК “Хлібороб” с.Гришівка			+		2,0		
6.	Колюхівська сільська рада			+		0,2	3,0	
7.	СВК “дружба” с.Мала Вули-			+		7,5		

	га						
8.	СВК “Україна” с.Марківка		+			7,0	
9.	СВК “Надія” с.Нове Місто			+		2,2	
10.	ПСП “Нива” смт.Сутиски			+	1,0	1,9	
11.	СВК “Уяринецький” с.Уяринці		+			2,7	
12.	СВК “Подільський край” с.Сліди			+		3,7	
13.	СВК ім.Данила Нечая с.Черемошне		+			3,7	
14.	ПСП “Яришівське” с.Яришівка			+		2,2	
15.	ПСП “Стройнці” с.Стройнці		+			15,0	
16.				+		30,0	
17.	Краснянська сільська рада			+		4,0	
18.	Дзвонинська сільська рада			+		1,0	
19.	Довгополівська сільська рада			+		1,0	
20.	СТОВ “Промінь” с.Тростянець		+			1,5	
21.	СВК “Прогрес” с.Івонівці			+		1,8	
Всього ХЗЗР по району				112,5			

Тростянецький район

1.	САТ Капустянське		+				2,4	
2.	ТОВ Тростяничик	+					3,5	
3.	СТОВ агрофірма “Кряж-1”		+				0,5	
4.	Олександрівська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
5.	Новоободівська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
6.	ТОВ “Будянське” смт.Тростянець	-	-	-	-	-	-	
7.	Демидівська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
8.	Літківська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
9.	Ободівська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
10.	Гордіївська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
11.	Глибочанська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
12.	Савинецька сільська рада	-	-	-	-	-	-	
13.	Четвертинівська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
14.	Оляницька сільська рада	-	-	-	-	-	-	
15.	Верхівська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
16.	Торканівська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
17.	Ілляшівська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
18.	Агрокoopератив “Україна”	-	-	-	-	-	-	
Всього ХЗЗР по району				6,4				

Тульчинський район

1.	ВАТ “Тульчинрайагрохім” ст.Журавлівка, с.Маяки			+	3,982		9,85	
2.	ТОВ “Суворівське” с.Суворівське				1,972			
3.	ДКО “Юрківське”					1,0		
4.	СТОВ “Світанок” с.Заорнє				1,9			
5.	Шуро-Копіївська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
6.	СТОВ “Колос” с.Зарічне	-	-	-	-	-	-	
7.	Кинашівська сільська рада	-	-	-	-	-	-	
8.	Копіївська сільська рада	-	-	-	-	-	-	

9.	Клебанська сільська рада	-	-	-	-	-	-
10.	Крищинецька сільська рада	-	-	-	-	-	-
11.	Левківська сільська рада	-	-	-	-	-	-
12.	Михайлівська сільська рада	-	-	-	-	-	-
13.	Печерська сільська рада с.Печера	-	-	-	-	-	-
14.	Печерська сільська рада с.Петрашівка	-	-	-	-	-	-
15.	Печерська сільська рада с.Даньківка	-	-	-	-	-	-
16.	Сільницька сільська рада	-	-	-	-	-	-
17.	Тарасівська сільська рада	-	-	-	-	-	-
18.	Тиманівська сільська рада	-	-	-	-	-	-
19.	Торківська сільська рада	-	-	-	-	-	-
20.	Холодівська сільська рада	-	-	-	-	-	-
21.	Кирнасівська сільська рада	-	-	-	-	-	-
22.	Білоусівська сільська рада	-	-	-	-	-	-
23.	Богданівська сільська рада	-	-	-	-	-	-
24.	Кортницька сільська рада	-	-	-	-	-	-
25.	Дранська сільська рада	-	-	-	-	-	-
26.	Журавлівська сільська рада	-	-	-	-	-	-
27.	Ганиспільська сільська рада	-	-	-	-	-	-
28.	Шпіківська сільська рада	-	-	-	-	-	-

Всього ХЗЗР по району 18,704

Хмільницький район

1.	с.Соколова		+		0,07	0,58	1,0
2.	с.Лозова	+			0,2	1,14	0,13
3.	с.Сальниця		+			0,09	0,38
4.	с.Уланів		+			1,16	1,3
5.	с.Куманівці		+				0,6
6.	с.Вишенька			+		0,43	
7.	с.Сміла		+		0,02	0,62	
8.	с.Кропивна		+			0,12	
9.	с.Березна		+			0,72	
10.	с.Скарженці		+		0,6	0,35	
11.	с.Лозна	+				0,99	1,0
12.	с.Петриківці			+	0,06	0,6	
13.	с.Дорожна	+					0,6
14.	с.Пустовіти			+	0,2	0,52	
15.	с.Рогинці			+		0,9	
16.	с.Торчин		+			1,0	
17.	с.Рибчинці			+		0,2	
18.	с.Маркуші		+			0,5	0,2
19.	с.Съомаки			+		0,2	0,4
20.	с.В.Митник		+			2,04	0,9
21.	с.Пагурці		+				0,3
22.	АПНВП "Візит"		+		7,0	12,0	

Всього ХЗЗР по району 39,42

Чечельницький район

1.	Поблизу с.Демівка	+			2,49	11,82	238,69
						253,0	

Чернівецький район

1.	СТОВ“Поділля”					0,4	0,5
2.	СТОВ “Урожай” с.Біляни						0,68
3.	СВК “Надія” с.Володіївці						0,12
4.	СФГ ”Перемога” с.Сайнка					0,1	0,7
5.	СТОВ “Земля Подільська”						0,15

	смт.Чернівці							
6.	СТОВ “Україна” с.Мазурівка						1,65	
7.	СТОВ “Соколянське”	-	-	-	-	-	-	
8.	СТОВ “Росія” с.Борівка	-	-	-	-	-	-	
9.	СТОВ “Дружба”	-	-	-	-	-	-	
10.	СТОВ “Хлібороб” с.Бабчинці	-	-	-	-	-	-	
11.	СТОВ “Нива” с.Березівка	-	-	-	-	-	-	
12.	СТОВ “Вікторія” с.Мазурівка	-	-	-	-	-	-	
13.	СТОВ “1 Травня” с.Моївка	-	-	-	-	-	-	
Всього ХЗЗР по району					4,8			

Шаргородський район

1.	СВАТ “Федорівське” с.Федорівка		+		1,0		2,5	
2.	ТОВ ім.Мічуріна с.Довжок	+					1,0	
3.	П.П. “Подільська зоря” с.Руданське	+					0,3	
4.	ПСП “Авангард” с.Зведенівка			+			2,9	
Всього ХЗЗР по району					7,7			

Ямпільський район

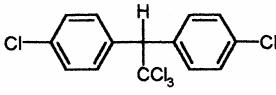
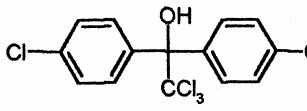
1.	ДП “Русава” СТОВ “Кряж” с.Русава		+	-	-	-		
2.	СТОВ “Нива” с.Безводне	+		-	-	-		
3.	СТОВ “Буша” с.Буша		+	-	-	-		
4.	СТОВ “Надія” с.Петрашівка		+				2,0	
5.	СТОВ “Колос” с.В.Кісниця	+		1,2				
6.	СВАТ ім.Суворова м.Ямпіль	+		-	-	-		
7.	СТОВ агрофірма “Ямпіль” с.Гальжбіївка	+		-	-	-		
8.	СТОВ “Писарівське” с.Писарівка		+					
9.	ПСП “Вікторія” с.Ратуш		+	-	-	-		
10.	СТОВ “Маяк” с.Михайлівка	+		0,1	0,1			
11.	СТОВ “Кряж і СП” с.Северинівка		+				1,2	
Всього ХЗЗР по району					4,6			

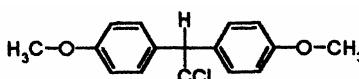
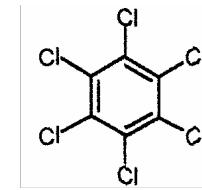
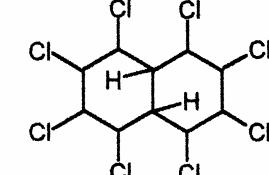
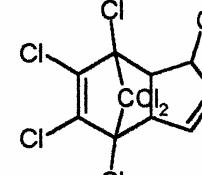
ДОДАТОК Б

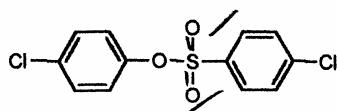
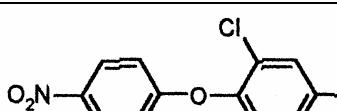
КЛАСИФІКАЦІЯ ПЕСТИЦІД НІХ ПРЕПАРАТІВ ЗА ГРУПАМИ

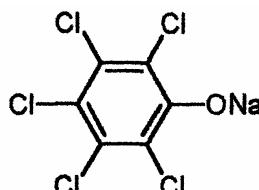
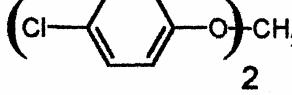
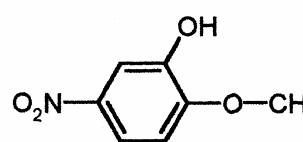
Таблиця Б.1

Хлоровмісні пестициди групи "А" і "Б", що знаходяться на території України (01.01.2003 р.)

№ п/п	Назва	Структурна формула	Фізико-хімічна характеристика				Токсична характе- ристика	Місцезнаходжд., к-ість, т.		
			Склад діючої речовини % мас.	Розчинність у воді	Стійкість при збе- рігенні і стабіль- ність в ґрунті	Т _{пл.} , °C				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	ДДТ		25, сп 20-25, ем 30, сп 50, паста 50, сп	≈ 0,001 мг/л	Зберігається в па- перовій тарі необ- межений час, збе- рігається в ґрунті до 12 років	108,5- 109	300	від 2,1 до 27 мкг/л при ек- спозиції 96 год.		6,101 1,225 18,03 43,5 1,6
2	Кельтан		20, ек	Практично нерозчин- ний	В п'ятишарових бітумірованих мі- шках зберігається необмежений час; мікроорганізмами ґрунту руйнується один раз в рік	104- 105	900	1,5		1,852

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	Метоксихлор*		20, ек	Практично нерозчинний	Зберігається необмежений час; відносно стійкий до дії кислот, швидко руйнується мікроорганізмами ґрунту	89	6400	42-45		-
4	ГХЦГ, гексатокс, гексахлоран, пультакс, синекс, якутан		25, сп 12, дуст	1 ч на 100000 ч	Зберігається необмежений час в герметичній металічній чи поліетиленовій тарі	Для різних ізомерів: 88-309	300-500		2,53 5,22	
5	ПХП, ПХК, поліхлопінен, стробан		65, ек 20, масл. розвин	Практично нерозчинний	В стальніх бочках зберігається необмежений час		350-525	15 при експозиції 24 год.		1,296
6	Гептахлор, гептазол, велзікол 104, гептанал, Е 314		22, ек	0,01% мас	В стальніх бочках зберігається необмежений час, без доступу повітря	95-96	500	0,008-0,019		0,639

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7	Хлорпікрин*	CCl ₃ -N0 ₂	96	2,27 г/л	В стальних бочках зберігається необмежений час	–	–	–	–	–
8	Суміш ДД	Суміш 30-33% цис-1,3-Cl ₂ C ₆ H ₄ 30-33% транс+30-35% C1CH ₂ CHC1CH ₃ (+C1CH ₂ CH ₂ CH ₂ C1)+ +5% C1 ₃ C ₃ H ₅ + поліхлопропані								
9	Ефірсульфанат		30, с. п.	нерозчинний	В паперових мішках без доступу вологи практично необмежений час	86,5	2000-2650			
10	Гаммогексан	30% гексахлорбензол і 20% гамма-ізомер ГХЦГ	50, с. п.		В паперовій або картонній тарі можна зберігати практично необмежений час					
11	Нітрофен, нітрохлор, НІФ, ТОК		паста, що містить 60% нітрофенолів	добре розчинний	В металічній тарі		700			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12	Пентахлорфенолят натрію		92% с.п. 20% мас- ляний р-н							
13	ДСРМ, неотран, окситан	Вихідний: 								
14	Атонік		На- сільвмісні споріднені сполуки	Добре розчин- ний	В герметичній по- лієтиленовій тарі можна зберігати більше 2-х років	105	≈ 500			

Примітка:* На території Вінницької області відсутній без врахування "могильника" 1100 т. Загальна кількість хлоровмісних пестицидів: 81,993 тонн.

Таблиця Б.2

Сірко- і фосфоромісні пестициди групи "А" і "Б", що знаходяться на території Вінницької області (01.01.2003р.)

№ п/ п	Назва	Структурна Формула	Фізико-хімічна характеристика				Токсична хара- ктеристика		Кіль- кість, т
			Склад діючої речовини, мг/л	Розчин- ність у воді	Стійкість при збері- ганні і стабільність в грунті	T _{пл} °C	ЛД 50, для щурів, мг/кг	СК 50, для риб, мг/л	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Метатіон, метилнітрофос, новатіон, сумітіон, фенілтротіон, фолітіон		30, ек 50, ек	Погано розчин- ний	Зберігається в алюмі- нієвій чи залізний тарі зі спец. антикорозій- ним покриттям; в останньому випадку без відсутності води термін зберігання не- обмежений	-	470-516	8,5	0,02
2	Фосфамід, Бі-58, диметоат, перфектіон, рогор, роксион, фостіон-ММ, церил		1,6 гранули на супер- фосфаті	3,9%	Можна зберігати в алюмінієвій чи заліз- ній тарі зі спец. анти- корозійним покриттям	49.9 - 50.9	220.5	-	30
3	Ізофенфос, офтанол		50, ек	23.8 г/л	В тарі з антикорозій- ним покриттям можна зберігати довгий час	-	75	-	0,168
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

4	Метилмеркаптофос, дементометил, метасистокс	$\text{CH}_3\text{O} \searrow \text{P}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3\text{O} \swarrow \text{S}$ $\text{CH}_3 \nearrow \text{P}-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \swarrow \text{S}$	30, ек	7.5 г/л	В герметичній тарі без доступу вологи можна зберігати практично необмежений час	35	175	Ток-син-ний для риб	0,2
5	Метафос, метилпаратіон, вофатокс, метацид, фолідол	$\text{CH}_3\text{O} \nearrow \text{P}-\text{Q}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ $\text{CH}_3\text{O} \swarrow \text{S}$	25, ек 30, сп 2,5, дуст	50 мг/л	В тарі зі спеціальним антикорозійним покриттям можна зберігати не менше 2-х років	35-36	35	3,0	0,45
6	Селекрон, профенофос	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \nearrow \text{P}-\text{Q}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{S} \swarrow \text{S}$	50, ек	20 мг/л при 20 °C	В тарі із спеціальним антикорозійним покриттям можна зберігати не менше 2-х років	-	358	1-4	0,014
7	Каунтер, тербуфос	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \nearrow \text{P}-\text{SCH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \swarrow \text{S}$	2, гранули 15, гранули	10-15 мг/л при 18 °C		-	1,6-9	-	5,26

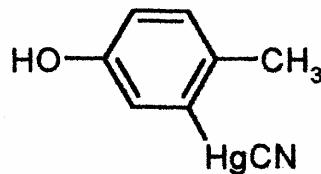
Таблиця Б.3

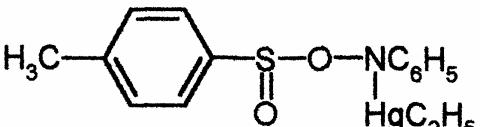
Таблиця Б.4

Пестициди на основі похідних карбонових кислот групи “А” і “Б”, які знаходяться на території Вінницької області загальною формулою R-C(=O)-OH(M) (01.01.2003 р.)

Таблиця Б.5

Пестициди неорганічної групи

№ п/п	Назва	Структурна формула	Фізико-хімічна характеристика				Токсична характеристика	Місцезнаходж., кількість, т.
			Склад діючої речовини % мас.	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні і стабільність в грунті	Тпл., °C		
1	Арсенат кальцію	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·Ca(OH) ₂						
2	Ціанплав	Ціаніди кальцію і натрію (42 – 47 %)	45, порошок		В зв'язку із високою токсичною зберігання і використання проводиться у відповідності із спеціальною інструкцією			
3	Гермізан							

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4	Ціанамід кальцію	CaCN	55-65 т.п.	2,5 %	В герметичній тарі	1340	≈ 400			
5	Мідний купорос, пентагідрат сульфату міді, сірчиста мідь	CuSO ₄ ·5H ₂ O	93-98 %	16,2 мг/л при 15 °C	В дерев'яній тарі можна зберігати практично необмежений час		520			
6	Хлорокис міді, купринол, купритокс	3Cu(OH) ₂ ·CuCl ₂ ·H ₂ O	90, с.п.	Практично нерозчинний	В паперових пакетах із поліетиленовою вкладкою можна зберігати практично необмежений час		Для мишей 470	0,54		
7	Гранозан М, Церезин М		В перерахунку на Hg: 3,2% В перерахунку на Hg: 7,7%	Практично нерозчинний	В залізній герметичній тарі можна зберігати практично необмежений час	157	50-70			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

8	Фосфід цинку, фосфористий цинк	P_2Zn_3	21, порошок, таблетки, паста	10 мг/л	В металевій тарі із спеціальним антикорозійним покриттям можна зберігати не менше 2 років	47	8,9	-		
---	--------------------------------	-----------	------------------------------	---------	---	----	-----	---	--	--

Таблиця Б.6

Азотовмісні пестициди групи “А” і “Б”, які знаходяться на території Вінницької області

Назва	Порівняльна характеристика похідних карбонових кислот										Вміст по обл., т
	структурна			фізико-хімічна				токсикологічна			
	R	R ₁	R ₂	вміст діючої реч. % мас.	розчинність у воді, мг/л	стійкість при зберіганні і стабільність в ґрунті	T _{пл,} °C	LД ₅₀ для щурів, мг/кг	CК ₅₀ для риб, мг/кг		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Зеазин-50, атразин	C1	NHCH(CH ₃) ₂	NHC ₂ H ₅	50 чи 80, СП	33	В поліетиленовій упаковці зберігається необмежений час; розкладання в ґрунті 18-20 місяців	173-175	3300	5-60	-	
Тербутила-зин	C1	NHC(CH ₃) ₃	NHC ₂ H ₅	50 чи 80, СП	5,0	Стійкий при гідролізі в нейтральному і кислому середовищі, в лужному гідролізує при нагріванні	177-179	2160	малотоксичний	-	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Симазин	C1	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	50 чи 80, СП	5,0	Зберігається необмежений час; довго зберігається	227-228	4000	40-50	5,3	

Таблиця Б.7

Похідні дитіокарбамінової кислоти

№ п/п	Назва	Структурна формула 3	Фізико-хімічна характеристика				Токсична характеристика		Місцезнаходжд., кількість, т.	
			Склад діючої речовини % мас.	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні і ста- більність в гру- нті	T _{пл.} , °C	ЛД 50, для щурів, мг/кг	СК 50, для риб, мг/л	Дніпро- петровська обл.	Вінницька обл.
1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	ТМТД, Тіурам, Униш, Тет- раметилтіурамдисульфід		80% с.п.	Практично нерозчинний	В паперових мішках з полі- етиленовою вкладкою мож- на зберігати практично не- обмежений час		400	-	25,0	-
2	Цинеб, перозин, N,N'- етиленбіс (дитіокарбомат) цинку		80% с.п.	Практично нерозчинний	В паперових мішках з полі- етиленовою вкладкою мож- на зберігати практично не- обмежений час	140- 160	5200	40	8,1	2,33

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	Хомецин, купрозан (див. п.2) + хлорокис міді (ІІ) $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0...3$)	 15% мас 65% мас	80% с.п.	Практично нерозчинний	В картонних набивних барабанах з поліетиленовою вкладкою можна зберігати практично необмежений час		400	-	6	4,34
4	Фентіурам	 40-50% мас γ -ізом 20%	65% с.п.		В картонній тарі можна зберігати практично необмежений час		331		32,2	5,35
5	Пентатіурам	 34% мас γ -ізом 20%	50% с.п.		В паперовій або картонній тарі можна зберігати практично необмежений час		-	-	0,3	3,45
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

6	Полікарбазин, полірам, метирам, подвійна сіль N,N'-етиленбіс (дитіокарбомат) цинку і N,N'-етиленбіс (тіокарбомат) дисульфіду	 n:m = 1:3	75% с.п.	Практично нерозчинний	В паперових мішках з поліетиленовою вкладкою можна зберігати практично необмежений час	120	-	5-12 при експозиції 48 год.	0,2	4,33
7	Віта тіурам 3-метил-2-феніл-карбамоїл-5,6-дигідро-1,4-оксатиїн + ТМТД (див. п.1)	 50% мас (Вітавакс) 30% мас	75% с.п.		В паперовій або картонній тарі можна зберігати практично необмежений час				-	2,7
8	Сероцин	 20% мас 50% мас							11,7	-
9	Гексатіурам	 50% мас 30% мас	80% с.п.		В картонній тарі можна зберігати практично необмежений час		1600	-	5,4	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

10	Цирам								9,6	0,1
11	Поліхом	 Сума			В картонній тарі можна зберігати практично необмежений час			5,98	-	
									104,48	22,6

Наукове видання

д.т.н., професор **Василь Григорович Петрук**
Олена Григорівна Яворська
д.х.н., професор **Анатолій Петрович Ранський**
Ігор Володимирович Васильківський
Віталій Анатолійович Іщенко
Роман Васильович Петрук
Сергій Михайлович Кватернюк
к.т.н., доцент **Галина Дмитрівна Петruk**
Ірина Іванівна Тхор

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТЕРМІЧНОГО ЗНЕШКО- ДЖЕННЯ НЕПРИДАТНИХ ОТРУТОХІМІКАТІВ

Монографія

Редактор Т. А. Ягельська

Оригінал-макет підготовлений авторами

Видавництво ВНТУ «УНІВЕРСУМ-Вінниця»
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК №746 від 25.12.2001 р.
21021, м.Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к.114
Тел. (0432) 44-05-32

Підписано до друку _____.2005 р. Формат 29.7x42 ¼
Гарнітура Times New Roman
Друк різографічний. Ум. друк. арк. 12,4
Наклад 100 прим. Зам. № 2005-__

Віддруковано в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі
Вінницького національного технічного університету
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК №746 від 25.12.2001 р.
21021, м.Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к.113
Тел. (0432) 44-01-59