

ТЕХНОЛОГІЯ УТИЛІЗАЦІЇ ХІМІЧНИХ ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ РОСЛИН

Сталінська І.В.

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
вул. Маршала Бажанова, 17, 61002, м. Харків
stalinskaairina5@gmail.com

Проаналізовані причини накопичення хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР) в Україні. Охарактеризовано вплив даних речовин на довкілля. Названі фактори, що ускладнюють ситуацію щодо поводження з некондиційними ХЗЗР в Україні. Доведено, що заборонені до використання ХЗЗР, які використовуються після закінчення термінів зберігання – це група хімічних речовин, які відносяться до стійких органічних забруднювачів (СОЗ), що є надзвичайно токсичними та небезпечними хімічними сполуками. Виявлено, що на сьогодні в Україні немає екологічно безпечних технологій утилізації такого типу небезпечних відходів. Проаналізовано способи знешкодження некондиційних та заборонених ХЗЗР, що використовуються в даний час у світовій практиці. З усіх існуючих методів найбільш екологічно ефективним є спалювання в спеціальних високотемпературних печах, обладнаних сучасними системами очищення димових газів та контролю за викидами і небезпечними рештками. Встановлено, що температура термічного знищення має бути понад 1000 °C; а геометрія гарячої зони печі для спалювання ХЗЗР повинна забезпечити перебування газів у зоні високих температур понад 2 с при необхідному вмісті кисню в зоні реакцій термічного знищення ХЗЗР >6 %. Розроблено нову еколого-економічно ефективну технологію та обладнання для знищення рідких та твердих ХЗЗР шляхом дозованого вдуювання їх у факельну зону пальників цементних і аналогічних випалювальних печей. Дана технологія передбачає попередню підготовку твердих ХЗЗР за допомогою їх подрібнення з подальшим дозуванням та змішуванням з вторинним повітрям для подачі в пальник печі. Дисперсна суміш «повітря-ХЗЗР» одночасно з утворенням подається стисненим повітрям в теплообмінний апарат, який використовує тепло газів, що відходять від цементної печі, і далі вдуюється в піч. Суміш спалюють у факелі топкових газів при $t = 1400\text{--}1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 7-8 с, що забезпечує повне розкладання всіх токсичних діоксино- та фураноподібних сполук. Потім продукти згоряння пропускаються через теплообмінні апарати для нагрівання дисперсної суміші та повітря дуття і направляються на традиційне газоочищення. *Ключові слова:* утилізація, хімічні засоби захисту рослин, заборонені до використання, сільськогосподарські підприємства, стійкі органічні забруднювачі, цементна випалювальна піч, дисперсна суміш, факел, технологія, устаткування.

Technology of disposal of chemical means of plant protection. Stalinska I.

The reasons for the accumulation of chemical plant protection products (CPPs) in Ukraine were analyzed. The impact of these substances on the environment is characterized. It has been proven that the banned CPPs, which are used after the expiration of the storage period, are a group of chemicals that belong to persistent organic pollutants (POPs), which are extremely toxic and dangerous chemical compounds. The negative impact of POPs on the environment and human health has been assessed. The methods of disposal of prohibited CPPs, which are currently used in world practice, are analyzed. Of all the existing methods, the most environmentally effective is burning in special high-temperature furnaces equipped with modern systems for cleaning flue gases and controlling emissions. It is established that the temperature of thermal destruction should be over 1000 °C; and the geometry of the hot zone of the furnace for burning CPPs should ensure the stay of gases in the high-temperature zone for more than 2 seconds («the 2-second rule») with the required oxygen content in the reaction zone of thermal destruction of CPPs >6%. A new ecologically and economically effective technology and equipment has been developed for the destruction of liquid and solid hazardous wastes by blowing them into the flame zone of the burners of cement and similar firing furnaces. This technology involves pre-preparation of solid CPPs by grinding them with subsequent dosing and mixing with secondary air for supply to the furnace burner. The mixture is burned in a flue gas torch at $t = 1400\text{--}1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 7-8 seconds, which ensures complete decomposition of all toxic dioxin- and furan-like compounds. Then the combustion products are passed through heat exchangers for heating the dispersed mixture and blowing air and are sent to traditional gas cleaning. *Key words:* utilization, chemical plant protection products, prohibited for use, agricultural enterprises, persistent organic pollutants, cement kiln, dispersed mixture, torch, technology, equipment.

Нагромадження хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР) на території України розпочалося ще за часів Радянського Союзу, коли Україна була країною з розвинутим сільським господарством, що передбачало централізоване постачання значних обсягів добрив та пестицидів в український аграрний сектор. Слід відмітити, що серед ХЗЗР, які використовувались в Україні, перевага надавалась тим, що мали в своєму складі найбільш стійкі для довкілля компоненти, так як вони найбільш ефективно впливали на підвищення врожайів, але в той же час були над-

звичайно небезпечні для людини та довкілля. Згодом було прийнято рішення щодо заборони використання таких ХЗЗР. Крім того, застосування техніки сівозмін призвело до зменшення потреби в хімікатах, а обмежений термін їх придатності – до утворення некондиційної продукції. Заборонені ХЗЗР, разом з непридатними до використання, тими, що втратили маркування, або використання яких було обмежено, почали у великій кількості накопичуватись на територіях сільськогосподарських підприємств і почали становити реальну загрозу для довкілля (потрапляти

у водні об'єкти, ґрунти, атмосферне повітря) та здоров'я населення прилеглих територій. Питання щодо подальшого поводження з ними на той час не вирішувалось і вони продовжували зберігатись на спеціалізованих складах сільсько-господарських підприємств (рис. 1).

До того ж з початком процесів реформування аграрного сектору економіки України ситуація ускладнюється наступними факторами:

1) відсутні вичерпуючі дані про стан наявних ХЗЗР;

2) довгострокове зберігання ХЗЗР призводить до хімічних реакцій та утворення нових сполучень з невідомими властивостями.

3) багато місць і ємкостей для зберігання ХЗЗР не відповідають технічним, екологічним та санітарно-гігієнічним вимогам;

3) значна частина ХЗЗР не упізнана або знаходиться у вигляді сумішей невідомого хімічного складу;

4) наявні ХЗЗР часто змішані з відходами будматеріалів зруйнованих складських приміщень та підстилаючої поверхні;

5) місця зберігання непридатних та заборонених до використання ХЗЗР піддаються розкраданню та потерпають від пожеж;

6) юридичні особи та організації – власники ХЗЗР або ж їх правонаступники ухиляються від встановленого Законом порядку поводження з цими речовинами [1–7].

Відомо, що заборонені до використання ХЗЗР, які використовуються після закінчення термінів зберігання – це група хімічних речовин, які відносяться до стійких органічних забруднювачів (СОЗ), що є над-

звичайно токсичними та небезпечними хімічними сполуками. Їм властиві чотири загальні властивості:

1. Висока стійкість у навколишньому природному середовищі (НПС) – стійкість до фотохімічного та мікробіологічного окислення.

2. Здатність до біоаккумуляції, яка обумовлена високою ліпофільністю, що дозволяє небезпечним хімічним сполукам накопичуватися в жирових тканинах і просуватися харчовими ланцюгами.

3. Здатність до переміщення в НПС на великі відстані (з повітряними та водними потоками або мігруючими видами тварин).

4. Здатність викликати віддалені ефекти (канцерогенні, мутагенні та ін.).

До переліку СОЗ входять деякі сполуки з класу так званих поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), поліхлоровані дифеніли (ПХД), поліхлоровані дібензо-п-діоксини (ПХДД), поліхлоровані дібензофурані (ПХДФ), а також пестициди, в тому числі ДДТ і гексахлорбензол.

Так склалося, що на сьогоднішній день в Україні немає екологічно безпечних технологій утилізації такого типу небезпечних відходів як СОЗ. До 2015 року вони експортувалися в країни ЄС, які мають необхідні потужності для екологічно безпечного знищення ХЗЗР. Але через законодавчі прогалини механізм транскордонного перевезення відходів в рамках Базельської конвенції у нас було заблоковано. То ж на даний час проблема залишається критичною і поставити остаточну крапку у її вирішенні можливо лише за умови повного знешкодження непридатних ХЗЗР на спеціалізованих підприємствах.

В результаті проведених теоретичних досліджень [1–5] виявлено, що з усіх існуючих методів



Рис. 1. Характерний стан місць розміщення некондиційних ХЗЗР у регіонах України

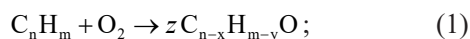
знешкодження непридатних ХЗЗР найбільш екологічно ефективним є спалювання в спеціальних високотемпературних печах, обладнаних сучасними системами очищення димового газу та контролю за викидами і небезпечними рештками.

Як показує аналіз науково-технічної літератури, патентів на винаходи та результатів світового та вітчизняного досвіду [1–4], термічне знищення складних галогеновмісних органічних речовин, у т.ч. некондиційних ХЗЗР, при $T=600\text{--}850^\circ\text{C}$ супроводжується утворенням твердих відходів в обсязі до 25–30% від вихідного об'єму, які до того ж містять високотоксичні речовини, і вимагають знешкодження або спеціального режиму поховання та значної кількості високотоксичних діоксино-фураноподібних проміжних газоподібних сполук.

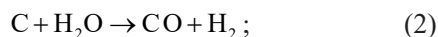
Таке низькотемпературне спалювання ХЗЗР, особливо при повільному їх нагріванні в результаті поступового розігріву, не дозволяє широко та безпечно використовувати термічні агрегати для спалювання некондиційних ХЗЗР через утворення діоксинів, фуранів та ПАВ як у процесі термічного знищення, так і в процесі подальшого охолодження відхідних газів.

При цьому процес формування діоксино- і фураноподібних сполук (ДФС) з некондиційних ХЗЗР, що неповністю розклалися, виглядає наступним чином [6]:

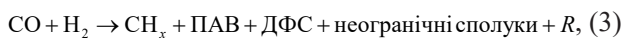
– окислювальний піроліз галогеновмісних органічних речовин зі складу відходів, які знищуються:



– утворення сажі та синтез газу при високих температурах:



– гетерогенний каталітичний синтез нових проміжних галогеновмісних органічних сполук і радикалів (R), їх сорбція на поверхні аерозолів сажі:



– синтез діоксиноподібних сполук, їх сорбція на поверхні частинок сажі у відхідних газах при $T \leq 600\text{--}850^\circ\text{C}$.

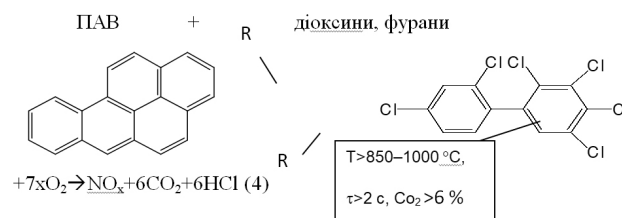
Багатьма вченими країн Європи, США, Канади, України та ін. [6] було встановлено, що повне та остаточне знищення галогеновмісних органічних речовин, що входять до складу некондиційних ХЗЗР у процесі їх термічного знищення і високотоксичних діоксиноподібних вторинних сполук, які утворюються при цьому, наприклад, ПАВ, відбувається тільки при дотриманні наступних технологічних параметрів:

– температура термічного знищення має бути понад 1000°C ;

– згідно з Нормативами ЄС, геометрія гарячої зони печі для спалювання ХЗЗР повинна забезпечити пере-

бування газів у зоні з $T > 850^\circ\text{C}$ протягом понад 2 с («правило 2 секунд») при необхідному вмісті кисню в зоні реакцій термічного знищення некондиційних ХЗЗР $> 6\%$.

За цих умов відбувається повне розкладання складних галогеновмісних сполук в газах і основних обпалюваних матеріалах і не створюються передумови для їх регенерації в газах, що відходять з термічного агрегату (4). Хоча, виконати комплекс цих умов на практиці дуже важко.



Після аналізу способів знешкодження некондиційних та заборонених ХЗЗР, що використовуються в даний час у світовій практиці, нами було розроблено нову еколого-економічно ефективну технологію та обладнання для знищення рідких та твердих ХЗЗР шляхом дозованого вдування їх у факельну зону пальників цементних та аналогічних випалювальних печей (спільно зі струменем вторинного повітря, що подається в пальник) [5–7].

Для забезпечення миттєвого високотемпературного нагріву некондиційних ХЗЗР, що знищуються, і усунення явища повторного утворення діоксинів, фуранів і ПАВ необхідне безпосереднє введення знищуваних ХЗЗР у факел паливного пальника випалювальної печі, де температура досягає 1600°C .

Дана технологія передбачає попередню підготовку твердих ХЗЗР за допомогою їх подрібнення до 300 мкм з подальшим дозуванням та змішуванням з вторинним повітрям для подачі в пальник печі. Підготовка рідких ХЗЗР здійснюється шляхом дозування та створення повітряно-крапельної суміші з розміром крапель до 400 мкм.

Дана дисперсна суміш «повітря-ХЗЗР» одночасно з утворенням подається стисненим повітрям в теплообмінний апарат, який використовує тепло газів, що відходять від цементної печі, і далі вдується в піч. Повітря дуття з нагрітою дисперсною сумішшю «повітря-ХЗЗР» подається в піч при масовому співвідношенні від 1:0,01 до 1:0,1. Суміш спалюють у факелі топкових газів, що виходить із пальникового пристрою печі, при $t = 1400\text{--}1650^\circ\text{C}$ протягом 7–8 с, що, в свою чергу, забезпечує повне розкладання всіх токсичних діоксино- та фураноподібних сполук. Після чого продукти згоряння пропускаються через теплообмінні апарати для нагрівання дисперсної суміші «повітря-ХЗЗР» і повітря дуття і направляються на традиційне газоочищення (рис. 2).

Слід відмітити, що розроблений спосіб дозволяє (без використання додаткової каталітичної обробки) забезпечити повне розкладання токсичних компонен-

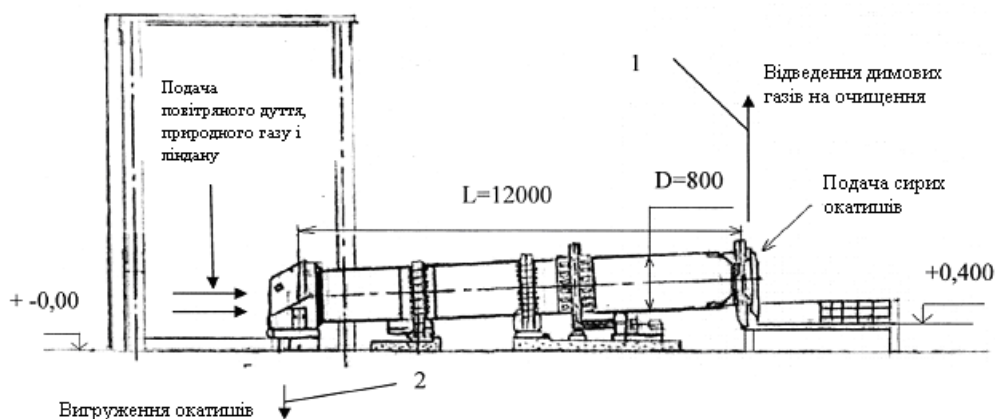


Рис. 2. Принципова апаратно-технологічна схема дослідно-промислових випробувань технології термічного знищення відходів

тів ХЗЗР з утилізацією хімічного тепла, яке вноситься ними в пінний агрегат, що, в свою чергу, заощаджує первинне паливо.

Для підтвердження наведеного способу в якості знешкодженого ХЗЗР було обрано високотоксичний хлорорганічний пестицид γ -гексахлорцикло-гексан (технічне найменування – ліндан). Для оцінки екологічної ефективності розробленої технології проведено аналіз на вміст органічних складових у контрольних пробах сирих окатишів і окатишів, які випалені при вдуванні ліндану в пальниковий пристрій печі. Одночасно відбирали і аналізували проби відхідних газів. Загальний об'єм відібраних від печі газів склав 100 л.

Дослідження проб окатишів проводили на хроматографі «Кристал Люкс 4000». Встановлено, що при спалюванні проби залишковий вміст токсичних органічних компонентів не реєструється. Більш

детальна інформація щодо досліджень та хроматограми представлені в статтях [5, 7].

При вимірюванні температури в печі використовували термопари вольфраменієві з діапазоном температур 0–1800 С та оптичний пірометр.

Для експериментальних досліджень сконструйовано струминний диспергатор (рис. 3), конструктивні параметри якого надано у таблиці 1.

На рис. 4 наведена схема контролю температур у різних зонах факела па льникового пристрою печі.

Екологічна ефективність розробленої технології, що підтверджена дослідно-промисловими випробуваннями в умовах Харківського дослідного цементного заводу (див. рис. 5), дозволила використати її як основу при розробці технологічного рішення промислової установки термічного знищення некондиційних ХЗЗР (див. рис. 6).

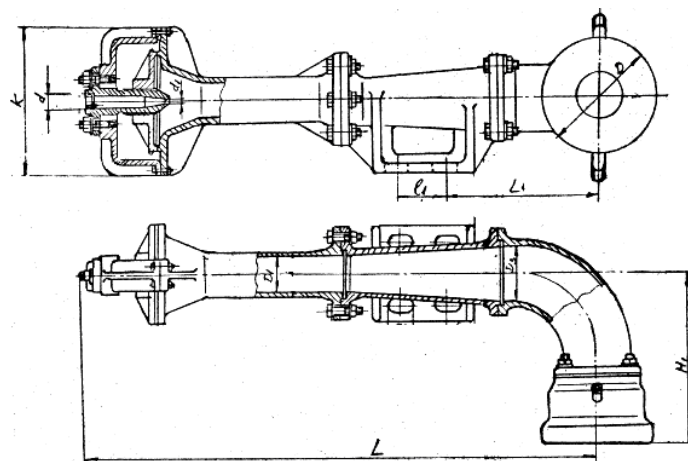


Рис. 3. Схема дослідно-промислового струминного диспергатора

Таблиця 1

Розміри проточної частини струминного диспергатора, мм

D	D ₁	D ₃	d	d ₁	K	L	L ₁	H ₁
136	90	104	54	18	390	555	65	290

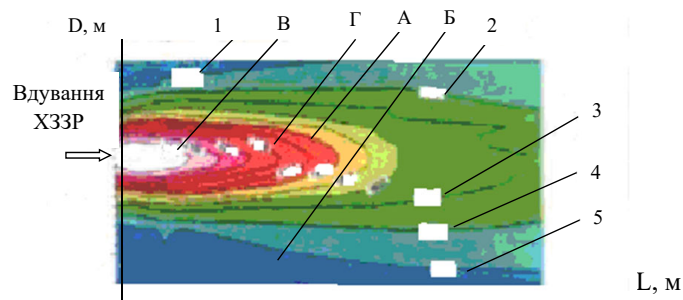


Рис. 4. Схема різних зон факелу цементної печі при спалюванні некондиційних ХЗЗР: А – факел газового паливника; Б – шар обпалюваного клінкеру; В – високотемпературна зона факела; Г – частки знешкоджуваного ХЗЗР; 1 – 4 точки виміру температури та відбору проб газової фази; 5 – точка виміру температури та відбору проб твердої фази (клінкера)



Рис. 5. Загальний вигляд дослідно-промислової обпалювальної печі
1 – відведення димових газів; 2 – обертова обпалювальна піч; 3 – розвантажувальна голівка і паливниковий пристрій печі; 4, 5 – вузол подання природного газу в паливник печі; 6 – вузол вдування ХЗЗР і повітря в паливник печі; 7 – щит КВП і А установки

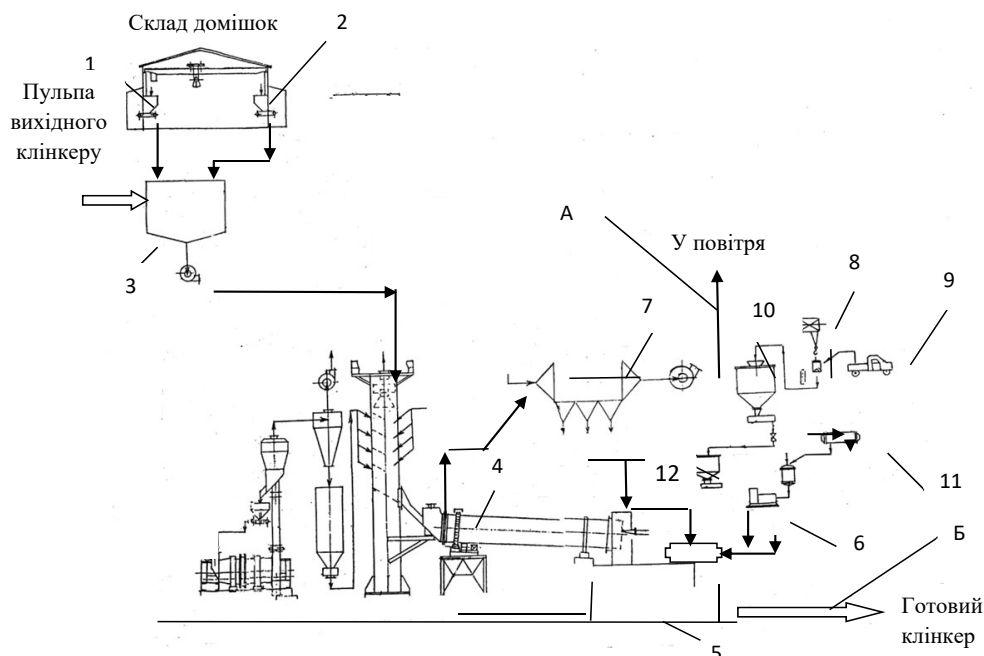


Рис. 6. Схема промислової установки для реалізації технології знищення СВП і некондиційних ХЗЗР в паливнику цементної печі
Існуюче обладнання: 1, 2 – бункери шлаку і золи; 3 – шламовий басейн; 4 – барабанна випалювальна піч; 5 – холодильник; 6 – система пневмотранспорту; 7 – електрофільтр. Обладнання, що встановлюється: 8 – тельфер; 9 – автотранспорт доставки саморозвантажувальних контейнерів з ХЗЗР; 10 – приймальний бункер ХЗЗР з дозатором; 11 – диспергатор ХЗЗР; 12 – збірка рідких ХЗЗР з дозатором. А, Б – точки відбору проб відхідних газів і обпаленого клінкеру

Розроблені на комплексній базі результатів виконаних досліджень технічні рішення процесів і обладнання, що забезпечують реалізацію єдиної, актуальної науково-технічної задачі мінімізації екологічно небезпечного впливу на НПС некондиційних ХЗЗР, запатентовані в Україні [8]. У результаті виконаних теоретичних та експериментальних

досліджень запропонованого в роботі методу термічного знищення – в пальнику печі обпалення цементного клінкеру – ХЗЗР підтверджено висунуте теоретичне припущення про повне і безповоротне розкладання усіх токсичних сполук, що містяться в знищуваних відходах, до нетоксичних неорганічних компонентів.

Література

1. Сталінський Д.В., Касімов О.М., Варнавська І.В. Сучасні проблеми поводження з непридатними пестицидами і агрохімікатами. *Екологія та здоров'я людини. Охорона повітряного та водного басейнів. Утилізація відходів*: зб. наук. пр. XV Міжнар. наук.-практ. конф. ДП «УкрНТЦ «Енергосталь». Харків: 2007. С. 259–262.
2. Варнавська І.В. Заборонені та непридатні до використання пестициди і агрохімікати: стан та проблеми. *Вісник НУВГП: зб. наук. пр.* 2007. Вип. 3 (39). С. 34–40.
3. Варнавская И.В. Проблемы Украины при обращении с непригодными пестицидами и агрохимикатами. *Вісн. НУВГП: зб. наук. пр.* 2007. Вип. 4(40). Ч. 1. С. 32–37.
4. Варнавская И.В., Касимов А.М. Проблема стойких органических загрязнителей (СОЗ) в условиях Украины. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: зб. наук. ст. IV Міжнар. наук.-практ. конф., УкрНДІЕП, Харків. 2008. Т. П. С. 22–26.
5. Варнавская И.В. Экологическая эффективность обезвреживания некондиционных химических средств защиты растений в горелочном устройстве цементной печи. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: зб. наук. ст. VI Міжнар. наук.-практ. конф. УкрНДІЕП (Алушта, АР Крим, 6–11 вересня 2010 р.). Харків. 2010. Т. 2. С. 3–10.
6. Варнавская И.В., Сталинский Д.В., Касимов А.М. Технология уничтожения особо опасных отходов. *Экология и промышленность*. 2010. № 2. С. 60–64.
7. Варнавская И.В. Сталинский Д.В., Касимов А.М., Щербань Н.Г. Разработка и эколого-гигиеническая оценка технологии обезвреживания химических средств защиты растений в горелочном устройстве цементной печи. *Экология и промышленность*. 2008. № 4. С. 33–39.
8. Спосіб спалювання стійких органічних забруднювачів: пат. 30485 Україна: МПК⁸ F23G7/00. A62D3/00. № u 2007 12847; заявл. 20.11.07; опубл. 25.02.08. Бюл. № 4. 5 с.