

## **2. Основная часть**

### ***2.1 Отбор технологий и технических решений, пригодных для уничтожения пестицидов, отвечающих международным требованиям и адаптированных к российским условиям***

В современном сельскохозяйственном производстве широко используются пестициды. Они отличаются сложным строением и довольно устойчивы к окружающей среде. Наряду с законодательными мерами, охраняющими биосферу нашей планеты от загрязнения токсикантами, разработаны биологические, физические и химические и способы разложения их остатков. Наиболее распространённые способы утилизации пестицидов: биологический, захоронение, сжигание.

#### **2.1.1. Обзор технологий и технических решений.**

##### **2.1.1.1. Биологический способ уничтожения пестицидов**

При низких концентрациях пестицидов в природной среде более целесообразно применять биологические методы их детоксикации, причем особенно перспективно, по мнению специалистов, использование для этих целей микроорганизмов. Этот способ не требует больших затрат, непродолжителен и не приводит к загрязнению окружающей среды токсическими продуктами распада.

В научно-исследовательском технологическом центре по охране окружающей среды Иллинойского университета и в других учреждениях выделено несколько групп микроорганизмов, способных разрушать даже такие препараты, как ДДТ. Это бактерии *Hydrogenomonas* и *Arthrobacter* и гриб *Fusarium oxysporum*, разлагающие молекулы ДДТ, бактерии *Bacillus subtilis* и микроводоросли *Chlorella pyrenoidosa*, участвующие в деструкции

паратиона, а также актиномицеты *Nocardia* sp.– метоксихлора, культуры *Pseudomonas* sp. и *Micrococcus* sp.– эндрина, микроорганизмы из осадков сточных вод *Pseudomonas* sp., *Arthrobacter*, *Bacillus* sp.– альдрина, смешанные культуры грибов и бактерий – диурона, культуры *Anacystis nidulans* – малатиона и карбарила<sup>1</sup>.

Во многих странах создаются коллекции микроорганизмов, разлагающих пестициды и другие токсические соединения. В Японии в научно-исследовательских лабораториях Абура-хи и Шионоги выделена чистая культура почвенных грибов *Rhizoctonia solani*, способных разрушать изурон<sup>2</sup>; в Швеции в Упсальском университете – несколько разновидностей микроскопических грибов, использующих в процессе обмена остаточные количества стойкого в условиях окружающей среды линурона. К их числу относятся *Trichoderma viridae*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum* и два вида *Cla-dosporium herbarum*.

Выделенные из почвы и сточных вод смешанные группы микроорганизмов, в состав которых входили бактерии из родов *Pseudomonas*, *Arthrobacter* и *Bacillus*, в процессе своего роста расщепляют молекулы малатиона, гузатиона и диметоата, используя в качестве источников питания углерод из малатиона и гузатиона и фосфор из диметоата. Скорость разложения возрастает в присутствии дополнительных источников питания: метанола, этанола, антраниловой кислоты, экстракта дрожжей и других. Концентрация малатиона в течение трех дней снижалась со 195 мкг/мл до следовых количеств, на 4-й день инсектицид не обнаруживали. Деструкция гузатиона и диметоата протекала медленнее. Содержание гузатиона за 12 дней уменьшалось до 33 мкг/мл, диметоата за 9 дней с 54 до 13 мкг/мл.

Из чистых культур бактерий можно выделить ферменты, которые увеличивают скорость исчезновения остатков инсектицидов. Например,

---

<sup>1</sup> А. С. Gaur, 1983; Н. Kobayashi, 1982

<sup>2</sup> М. Ozaki, Y. Hayase, 1983

ферменты, выделенные из культур *Arthrobacter*, ускоряли разложение малатиона в 10-20 раз<sup>3</sup>.

Установлено, что вещества, способствующие росту микроорганизмов, увеличивают скорость биодegradации пестицидов. Помимо дополнительных субстратов, на скорость влияет содержание в почве органики. Так, внесение навоза (2,24 т/га) ускоряло разложение 2,4-Д. Аналогично действовали сухие осадки сточных вод (22 и 44 т/га). В присутствии таких добавок в различных типах почв в течение 25 дней разлагалось до 93 % остатков 2,4-Д<sup>4</sup>.

Скорость исчезновения хлордана возрастает при добавлении навоза крупного рогатого скота и птичьего помета. В лабораторных опытах в анаэробных условиях концентрация хлордана (100 мг/л) в птичьем помете за 8 недель уменьшилась на 49 %, в навозе крупного рогатого скота на 66 %. В аэробных условиях его содержание снизилось за 6 недель на 39 % в навозе крупного рогатого скота и на 53 % в птичьем помете. Результаты этих опытов свидетельствуют о возможности использовать сооружения биологической очистки навозных стоков для разложения остаточных количеств хлордана<sup>5</sup>.

Остатки пестицидов успешнее разрушаются в условиях кометаболизма – при одновременном воздействии нескольких видов микроорганизмов, например молекулы паратиона при участии бактерий видов *Pseudomonas stutzeri* и *P. aeruginosa*<sup>6</sup>. По данным R. Cain (1984), в деструкции далапона могут участвовать 6–7 видов микроорганизмов. Вместе с тем число таких видов и их возможности разлагать стойкие химические соединения достаточно ограничены, поэтому, используя методы генной инженерии, ученые создают штаммы микроорганизмов, например бактерий, способных расщеплять сложные молекулы с устойчивыми связями, в частности хлорсодержащие ароматические и алифатические соединения. При этом исходили из свойств бактерий

---

<sup>3</sup> S. Batik et al., 1984

<sup>4</sup> G. A. O'Connor, 1981

<sup>5</sup> E. R. Collins, 1980

<sup>6</sup> S. Oagley, 1983; A. C. Сайг, 1983

обмениваться генетическим материалом, в частности плазмидами, являющимися факторами наследственности и контролирующими способность разрушать молекулы пестицидов. Впервые это свойство плазмид наблюдали у *Alcaligenes paradoxus*, разлагающих остатки 2,4-Д. J. M. Pemberton, 1981<sup>7</sup>.

Из мест захоронения отходов пестицидов (Верхнедвинский район, Витебская обл.) была выделена смешанная бактериальная культура, способная разлагать исследуемую смесь пестицидов. Идентификация бактерий по определителю Берги позволила выделить в составе ассоциации следующие виды: *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas syringae*, *Paracoccus* sp., *Mycobacterium* sp., *Arthrobacter globiformis*, *Arthrobacter simplex*, *Corynebacterium* sp., *Aeromonas* sp.

Данную смешанную бактериальную культуру добавляли в почву, содержащую 1,0 % смеси пестицидов. При добавлении в почву, содержащую смесь пестицидов, выделенной бактериальной культуры отмечается снижение токсичности почвы на 11-е сутки. На 14-е сутки токсичность образцов почвы снижается на 54 %.

Следует отметить, что в ранее проведенных исследованиях установлена коррелятивная зависимость между токсичностью образцов почвы и количеством вносимых пестицидов. Разложение пестицидов, основанное на соокислении их в присутствии дополнительного источника углерода, происходит более интенсивно<sup>8</sup>.

В качестве дополнительного источника углерода использовали компост куриного помета, полученный по разработанной ранее технологии ускоренного компостирования. Полученный компост в количестве 10 % (по массе) добавляли в почву, содержащую 1 % пестицидов. Результаты исследований показали, что в присутствии в почве компоста, токсичность

---

<sup>7</sup> J. M. Pemberton, 1981

<sup>8</sup> Скрыбин Г. К., Головлсва Л. А., 1976

образцов почвы ранее обработанной пестицидами, снижается после 3 недель культивирования на 50 % .

Таким образом, применение компоста, микрофлора которого адаптирована к пестицидам, позволяет значительно ускорить процесс их деструкции в почве. В закрытых системах загрязненная пестицидами почва собирается в гряды и компостируется в условиях оптимальной температуры и влажности. В ряде случаев в компостируемую массу предлагается вводить навоз, активный ил из очистных сооружений и т.д., а также инокулировать ее культурой микроорганизмов, разлагающих соответствующие ксенобиотики. Такой способ рекомендуется для очистки почв от ксенобиотиков в случаях аварийных ситуаций. Процесс дезактивации почвы составляет от нескольких недель до нескольких месяцев, ограничен относительно невысоким порогом концентрации в ней ксенобиотиков. Анализ состояния дел в области восстановления загрязненных пестицидами почв приводит к заключению, что наиболее приемлемым и эффективным является использование адаптированной культуры консорциума микроорганизмов, выращиваемой на твердофазных средах, где в качестве субстрата-носителя используются естественные материалы почва, торф, солома, древесная стружка, опилки. Утилизация пестицидов сим-триазиновой группы с помощью микробного препарата консорциума микроорганизмов в биореакторе, является одним из эффективных биологических способов. На первом этапе подготавливают твердофазный субстрат на основе торфа переходного или верхового типа, нейтрализованного известковым материалом до pH 6,0-7,0. В торф добавляют 5-20% измельченной соломы, увлажняют до 50-60% от полной влагоёмкости смеси и вводят минеральные добавки со следующим содержанием элементов:

азот 1,5-2,5 г/кг субстрата

фосфор 1,0-1,5 г/кг субстрата

калий 1,0-3,0 г/кг субстрата

Полученный субстрат с минеральными добавками тщательно перемешивают. Затем осуществляют адаптацию микроорганизмов микробного препарата, полученного описанным выше способом, к подлежащим утилизации пестицидам. Для этого в подготовленный твердофазный субстрат добавляют 10-20% микробного препарата и вводят небольшую (от 0,001 до 0,1% от массы субстрата) дозу утилизируемого пестицида сим-триазиновой группы, смесь перемешивают. После этого полученный субстрат загружают в горизонтальный биореактор на 50-70% его объема. В режиме запуска (адаптации) в течение 10-20 дней при температуре воздуха 20-30°C загруженный субстрат с помощью периодического вращения барабана биореактора перемешивают и проводят его аэрацию воздухом температурой до 30°C до достижения титра целлюлозоразлагающих микроорганизмов в субстрате  $10^5 \div 10^6$  кл/г и заданного уровня утилизации пестицидов. Далее, в рабочем режиме при тех же условиях работы, ежедневно с выхода биореактора отбирают порцию субстрата в количестве 5-10% загруженной массы, добавляют в нее не более 5% утилизируемого пестицида и загружают обратно на вход биореактора, который расположен на другом его конце относительно выхода. Указанные операции рабочего режима повторяют до тех пор, пока сохраняется заданный уровень утилизации пестицида<sup>9</sup>.

Применение мобильных установок и биореакторов повышает эффективность очистки почв в несколько раз, но существенно повышает стоимость работы. Анализ материалов по биологической очистке почв от пестицидов показывает, что до настоящего времени не существует эффективных микробиологических способов переработки больших объемов запрещенных и вышедших из употребления химических средств защиты растений.

---

<sup>9</sup> Афанасьев В.Н и др. Изобретение. Патент Российской Федерации RU22793252 «Способ получения микробного препарата для утилизации пестицидов, способ утилизации пестицидов и устройство для утилизации пестицидов».

### **2.1.1.2. Захоронение пестицидов**

В соответствии с СНиП 2.01.28-85 "Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию", гигиеническими требованиями к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления СанПиН 2.1.7.1322-03, утвержденными Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 30 апреля 2003 г. № 60, способ захоронения токсичных промышленных отходов, к которым относятся пестициды, определяется их растворимостью в воде, классом опасности. Захоронение пестицидов различных классов опасности осуществляется отдельно в специальные карты полигона.

Захоронению на полигонах промышленных токсичных отходов подлежат негорючие твердые и порошкообразные пестициды 1, 2, 3 и 4-го классов опасности.

При отсутствии возможности утилизации или уничтожения горючих твердых и порошковидных пестицидов другими способами, гарантирующими экологическую безопасность, допускается их временное захоронение на этих полигонах.

Классификация пестицидов по растворимости в воде, классам опасности, химическим группам является основанием для выбора способа захоронения каждого препарата и размещения его в бункер (карте).

Захоронение водорастворимых пестицидов 1-го класса опасности предусматривается в специальных герметичных металлических контейнерах, толщина стенок которых должна быть не менее 10 мм, с двойным контролем на герметичность до и после заполнения их. Масса заполненного контейнера должна быть не более 2 тонн. Контейнеры с отходами подлежат захоронению в железобетонных бункерах.

Ввиду высокой опасности для окружающей среды не растворимых в воде ртутьсодержащих пестицидов 1-го класса опасности и фосфида цинка

их захоронение целесообразно производить в бетонных бункерах совместно с водорастворимыми препаратами этих химических групп.

В каждом контейнере должны быть размещены или один вид препарата, или представители одной химической группы (например, ртутьсодержащие); на контейнерах несмываемой краской необходимо указать наименование содержащихся в них пестицидов.

Пестициды 1-го класса опасности, действующие вещества которых не растворимы в воде, и растворимые в воде 2 и 3-го классов опасности требуют одинаковых условий захоронения: в грунте, характеризующемся коэффициентом фильтрации не более 0,00000001 см/с.; никаких специальных мероприятий по устройству противofильтрационных экранов при этом не предусматривается. На более проницаемых грунтах необходим экран из мятой глины с коэффициентом фильтрации не более 0,00000001 см/с. по дну и откосом слоем не менее 1 метра.

Нерастворимые в воде препараты 2 и 3-го классов опасности подлежат захоронению в котлованах с грунтом, характеризующимся коэффициентом фильтрации не более 0,0000001 см/с. В этом случае также не требуется никаких специальных мероприятий по устройству противofильтрационных экранов. На более проницаемых грунтах необходимо предусматривать экран из мятой глины с коэффициентом фильтрации не более 0,0000001 см/с. по дну и откосам слоем не менее 1 метра.

Размещение карт для захоронения отходов 4-го класса опасности в грунте, характеризующемся коэффициентом фильтрации не более 0,00001 см/с., никаких специальных мероприятий по устройству противofильтрационных экранов не требует. На более проницаемых грунтах необходимо предусматривать изоляцию дна и откосов уплотненным слоем глины толщиной не менее 0,5 метра.

В случае отсутствия глин с указанными коэффициентами фильтрации или их нестойкости к отходам допускаются другие конструкции



противофильтрационных фильтров, гарантирующие долговечность и стойкость против агрессивного воздействия отходов.

При возможности и соответствующем технико-экономическом обосновании захоронение пестицидов 1, 2 и 3-го классов опасности целесообразно производить в железобетонных бункерах с гидроизоляцией, обеспечивающей наибольшую экологическую безопасность участков захоронения.

В каждой карте (бункере) размещение пестицидов целесообразно производить по их химическим группам – ртутьсодержащие, фосфорорганические, хлорорганические и т.д.

Не допускается размещение в одной карте разноименных продуктов, при взаимодействии которых образуются более токсичные, пожароопасные вещества, или происходит при этом газообразование. Особое внимание должно быть уделено целостности и герметичности упаковки пестицидов, опасность которых повышается при увлажнении за счет разложения и выделения токсичных или пожароопасных газов. При больших объемах этих пестицидов (цианплава, цианамид кальция, фосфида цинка, цинеба, жерозина, хомецина) захоронение должно производиться в изолированные от общего объема пестицидов бункеры, котлованы с учетом их химических групп.

Необходимо также исключить захоронение увлажненных партий препаратов, проведение работ в дождливую погоду, попадание осадков на размещенные партии.

Допускается совместное захоронение с пестицидами, представляющими высокую опасность по токсичности и водорастворимости, препаратов с меньшими показателями опасности с учетом их химических групп, совместимости. Категорически запрещается захоронение препаратов с высокими показателями опасности в котлованах, предназначенных для менее токсичных и плохо растворимых в воде. При размещении препаратов (кроме захороненных в контейнерах) между каждым видом продукта должно быть

предусмотрено расстояние в размере 5–7 см, которое заполняется вынутым грунтом, исключаяющим их контакт в случае разрушения тары.

Захоронение смесей пестицидов может осуществляться как в отдельных бункерах (картах), так и совместно с аналогичными по показателям токсичности и растворимости в воде препаратам, при этом условия захоронения определяются по наивысшему показателю опасности компонентов, входящих в состав смеси.

Поступающие на уничтожение смеси должны сопровождаться документом, удостоверяющим их состав; при содержании в них растворимых в воде препаратов 1-го класса опасности необходимо указывать массовую долю последних.

При наличии в смеси хорошо растворимых в воде компонентов 1-го класса опасности вся смесь должна быть захоронена в бетонных бункерах с предварительным затариванием в металлические контейнеры.

Смеси горючих пестицидов с хлоратом магния, представляющие потенциальную пожарную опасность, не должны захораниваться совместно с другими препаратами. Их захоронение необходимо производить отдельно на расстоянии, обеспечивающем пожарную безопасность остальных мест захоронения.

Захоронение хлората магния, обладающего высокой окислительной способностью, должно осуществляться в отдельных котлованах; при незначительных объемах окислителя возможно его совместное размещение лишь с негорючими препаратами – хлорокисью меди, медным купоросом, железным купоросом, ртутьсодержащими протравителями. В процессе захоронения в плане (схеме) соответствующего бункера (котлована) должно быть указано место размещения каждого препарата и объем, что позволит при необходимости быстро определить его расположение, осуществлять объективный контроль за санитарным и экологическим состоянием участка.

Для твёрдых токсичных отходов, по действующим нормативам, предусматривается использование способа захоронения, в соответствии с

которым твёрдые и пастообразные водорастворимые пестициды должны перед захоронением помещаться в специальные контейнеры с металлическими и бетонными стенками.

Контейнерная технология захоронения некондиционных пестицидов является очень дорогостоящей вследствие необходимости использования металлических и бетонных контейнеров, их гидроизоляции и устройства подземных бункеров. Кроме того, она представляет большую экологическую опасность вследствие высокой вероятности протекания процессов хемо - и биокоррозии материалов контейнеров, что может привести к проникновению пестицидов в почвенные и подземные воды.

Известно, что во всём мире ежегодно на долю биокоррозии приходится около 28% всех разрушений строительных материалов. Процессы биокоррозии протекают особенно интенсивно при наличии влаги и питательных веществ, которые в достатке имеются в почве. Поэтому есть основание предполагать, что в случае подземного захоронения пестицидов контейнеры через определённый срок могут быть частично разрушены или дать течь, что приведёт к попаданию пестицидов в окружающую среду.

В производственных условиях при толщине стенок 0,2 м процессы проникновения токсикантов и биокоррозии строительных материалов растянутся на годы, но опасность загрязнения окружающей среды захороненными пестицидами имеет высокую долю вероятности.

### **2.1.1.3 Уничтожение отходов методами окисления, в том числе высокотемпературного**

Описываемые ниже технологические решения высокотемпературного окисления находятся в стадии исследований и лабораторной разработки, реализованы на уровне проектной документации, лабораторных или экспериментальных установок. В широких промышленных масштабах эти технические решения не апробировались (за исключением установок с использованием ракетного двигателя и плазмохимической), оценка

воздействия на окружающую среду не проводилась. Предлагаемые ниже решения могут рассматриваться как перспективные, при этом на их доработку и промышленное внедрение потребуется время, потребуется время на отработку технологии их эксплуатации.

**2.1.1.3.1. Взрывное горение** – дешевый и эффективный метод уничтожения отходов. Токсичные отходы, находящиеся на хранении, опасны утечками в окружающую среду. Накоплены большие количества окислителей, ранее использовавшихся для получения взрывчатых веществ. Предлагаемое решение позволяет наиболее быстрым и дешевым способом справиться с запасами токсичных веществ без капитального строительства заводов по утилизации токсинов. Кроме того, освоение в промышленности этой технологии даст возможность производить большой ассортимент органических веществ без ущерба для окружающей среды, так как токсичные отходы синтезов можно утилизировать. При высокотемпературной обработке в ударной волне имеющиеся в токсичных отходах металлы превращаются в оксиды, соли, а значит, могут быть переработаны и являются вторичным сырьем. Композиции неопасных токсичных отходов с классом опасности более 4 могут быть использованы для получения средств взрывания при условии герметичности заряда и соблюдения мер экологической безопасности в месте взрывания. Технология взрывного горения может быть использована и для нейтрализации токсичных веществ на складах, на территориях полигонов. (Новиков О.Н Детонация обезвреживает отходы). При всей потенциальной привлекательности метода действующие технологические решения готовые к применению не известны.

**2.1.1.3.2. Сжигание** является наиболее распространенным способом утилизации производственных и бытовых отходов.

Задачей сжигания отходов является уменьшение их количества и степени опасности для окружающей среды, одновременно обеспечивается улавливание либо уничтожение потенциально опасных веществ, образующихся при сжигании. Установки для сжигания рассчитываются на

полное высокотемпературное окисление в диапазоне температур 850 - 1400° С. Процессы сжигания могут также обеспечивать возможность получения энергии и извлечения из отходов химических веществ, пригодных для дальнейшего использования.

В установках для сжигания используются печи различных конструкций и размеров, а также различные сочетания предварительной обработки поступающих отходов и обработки остатков от сжигания. Конструкции установок для сжигания муниципального мусора, опасных отходов и осадков сточных вод во многом схожи.

Наиболее известные в мировой практике установки сжигания промышленных и бытовых отходов используют следующие типы печей:

- статические печи,
- печи сжигания в псевдоожигенном слое,
- вращающиеся печи,
- камерные печи сжигания с впрыском отходов (инжекционные печи),
- циклонные печи.

В установках для сжигания промышленных и бытовых отходов используются печи различных конструкций и размеров, а также различные способы предварительной обработки поступающих отходов и обработки остатков от сжигания

Для сжигания отходов, в том числе опасных, в Европе широкое распространение получили вращающиеся печи. При этом в последние годы были решены вопросы сокращения эксплуатационных затрат и срока службы футеровочных покрытий.

По информации, доступной Консультанту, в Российской Федерации камерные печи используются для сжигания хлорорганических отходов в ОАО «Каустик» (Стерлитамак), в ОАО «Саянскхимпласт», в ОАО «Усольехимпром».

Сжигание и другие физико-химические способы разложения остатков пестицидов оправданы при высоком содержании их в отходах. В настоящее время основные предлагаемые способы утилизации перечисленных веществ основываются на высокотемпературном (более 1200°C) воздействии на уничтожаемые отходы с последующим резким охлаждением отходящих продуктов горения и сложной системой их фильтрации, обеспечивающей поглощение диоксинов и фуранов. Наиболее перспективными способами утилизации могут стать: плазмохимический, фильтрационного горения и огневое (термоокислительное) обезвреживание. Несмотря на существенные различия, в основе всех вышеперечисленных способов лежит высокотемпературное окисление с довольно сложной системой очистки отходящих газов. И, следовательно, установки по утилизации экотоксикантов – это сложные производственные комплексы,

Ниже приведены краткие описания трех перспективных решений, над разработкой которых занимаются российские разработчики. Работы находятся на стадии лабораторных исследований, промышленные образцы ещё недоступны. За описанием перспективных решений даются краткие описания установок прошедших испытания в промышленных масштабах и результаты исследования выбросов этими установками диоксинов и фуранов при уничтожении ПХБ.

**2.1.1.3.3. Термическое обезвреживание специальным образом подготовленных отходов.** Предлагаемый ниже способ разработан для обезвреживания пестицидов, но пригоден для утилизации практически любых органических и многих неорганических отходов.

Сущность способа заключается в следующем. Пестициды и другие отходы смешивают с раствором щелочи и вводят в глину смесь формируют в гранулы и обжигают при температуре 1200-1250°C в течение 7-10 мин. При смешивании щелочи с отходами происходит частичный гидролиз. При термической обработке глинистой массы происходит дальнейший гидролиз

органических соединений и их термическое разложение. Образующиеся кислые газы нейтрализуются и остаются в объеме глины в виде солей. За счет упрочнения поверхностных слоев и адсорбционных свойств глины затруднено удаление из объема гранул химически не связанных продуктов разложения. Небольшое количество выделяющихся газов подвергается мокрой очистке. Щелочной раствор, используемый для очистки газов, в полном объеме направляется на формирование смеси. В таблице приведены результаты проведения процесса опытного обезвреживания для нескольких препаратов.

Пестицид	Количество, г		Соотношение пестицида щелочи и глины, мас. ч.	Содержание hcl в газовой фазе, мг/м <sup>3</sup>	Наличие органики в гранулах
	Пестицид	Щелочь, 5%-ный р-р NaOH			
Симазин	100	24	1:0,24:15,2	4	-
2-КФ	100	30	1:0,3:19	4	-
Питезин	100	14	1:0,14:9	2	-
Питезин	100	12	1:0,12:9	9	-
Гексахлоран	100	16	1:0,16:1,4	5	-
Гексахлоран	100	16	1:0,16:1,2	7	Следы
Гексахлоран	100	16	1:0,16:2	4	-
2-КФ	100	30	1:0,30:20	4	-
2-КФ	100	50	1:0,50:21	4	-
Питезин	100	13	1:0,13:10	9	-

Протразин	100	100	1:1:1	5	-
Хлорамп	100	25	1:0,25:0,9	10	Следы
Хлорамп	100	250	1:1,25:15	4	-
Хлорамп	100	260	1:2,6:15	4	-
Гексахлоран	100	50	1:0,5:1	5	-

Как видно из таблицы, на примере питезина и хлорампа, снижение количества щелочи (оптимальным оказался 1,5-кратный избыток по сравнению со стехиометрическим количеством, необходимым для нейтрализации кислых продуктов при полном разложении органики) приводит к увеличению содержания HCl в газовой среде и превышению ПДК для воздуха рабочей зоны. Недостаточное количество глины при обезвреживании вызывает неполное разложение органики. Это можно проследить в таблице на примере гексахлорана и хлорампа. Специальные исследования, направленные на обнаружение в газовых выбросах и гранулах после обжига диоксинов показали их полное отсутствие, в то время как при сжигании бытовых (не токсичных) отходов в многокамерных печах (основной способ, применяемый в настоящее время) выброс диоксинов составляет 11,6-780 г/час.

В лабораторных условиях для обжига использовалась электрическая камерная печь. Механические свойства гранул после обжига полностью соответствовали требованиям, предъявляемым к керамзиту. Рассматривалось несколько вариантов промышленной реализации разработанного способа. Одним из них является обезвреживание пестицидов (отходов) на существующих керамзитовых производствах. В этом случае обезвреживаемые вещества в смеси с раствором щелочи вводят в формовочную смесь вместо обычного порообразователя (мазут, отработанные масла и т.п.). Узлы смешивания порообразователя с глиной и



гранулирования оборудуются установкой мокрой очистки отходящих газов. Вода или щелочной раствор с очищенной установки используется для приготовления формовочной смеси. Предлагаемый способ позволяет обезвреживать высокотоксичные отходы, в частности пестициды, получая экологически безопасные продукты при минимальных вредных выбросах в атмосферу.

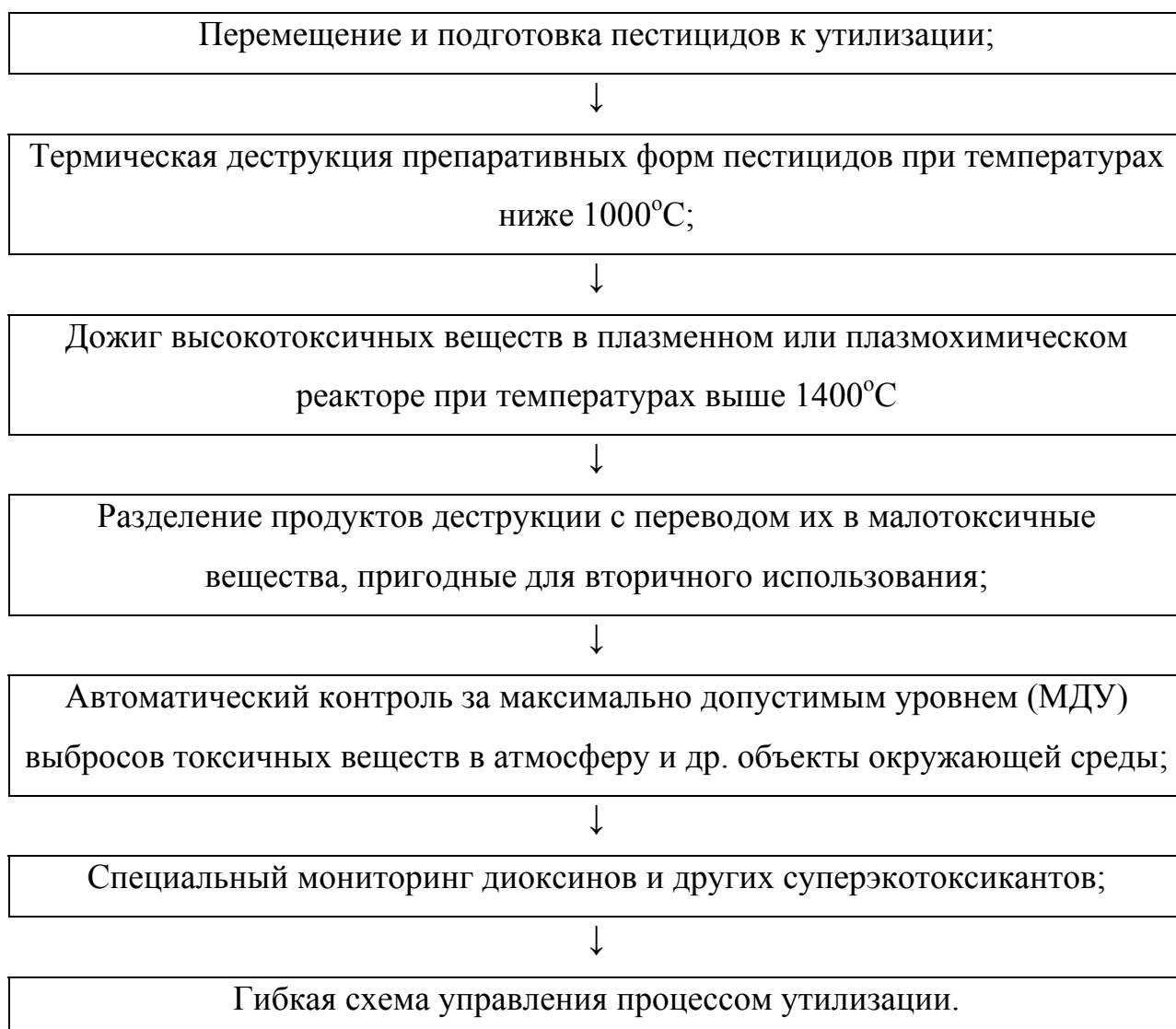
Преимущества перед известными аналогами этого способа – отсутствие сточных вод; снижение объемов и токсичности газовых выбросов в атмосферу; полное отсутствие в газовых выбросах и в продуктах обезвреживания органических соединений, в т.ч. диоксинов; снижена токсичность газовых выбросов в атмосферу в 3-5 раз<sup>10</sup>.

**2.1.1.3.4. Комбинированный метод с использованием плазменного или плазмохимического реактора способ утилизации.** Эффективным способом ликвидации запасов некондиционных пестицидов во избежание образования диоксинов и других опасных продуктов пиролиза является их сжигание в специальных высокотемпературных сжигателях. Однако такие сжигатели имеются в ограниченном количестве в развитых странах, а в России их пока нет. В то же время, высокотемпературная (плазменная) обработка некондиционных пестицидов, представляющих собой низкоконцентрированные смеси высокотоксичных действующих веществ (ДВ) с инертными наполнителями типа гипса, белой сажи, каолина и т.д., малоэффективна. Поэтому, предложено разделить процесс утилизации на два основных этапа: низкотемпературный (до 1000 °С), позволяющий максимально полно отделить токсичные компоненты от инертных наполнителей и высокотемпературный (плазменный – свыше 1400 °С), приводящий к полной деструкции соединений до атомов.

---

<sup>10</sup> Материалы Уральской выставки «Инновации 2010», 2010 г., Екатеринбург

Технологическая схема процессов предлагаемого комбинированного способа утилизации пестицидов включает следующие этапы:



Особо важным аспектом предлагаемого способа утилизации является определение оптимального температурного режима первичного пиролиза, позволяющего максимально полно отделить все токсичные ингредиенты от минеральных и инертных компонентов препаративной формы. Учитывая, что утилизации подлежат большие количества пестицидов ясно, что даже небольшое понижение температуры первичного пиролиза будет приводить к значительной экономии энергии. Достаточно полное (99,6-100 %) разделение препаративных форм хлорорганических (ХОС) пестицидов протекает уже при температурах 400-600 °С. При этом испарение ХОС сопровождается

дегидрохлорированием, что не осложняет дальнейшего пиролиза газовой фазы в реакторе плазматрона.

Температура первичного пиролиза при утилизации дикурана может составлять 300 °С. Препаративная форма фундазола не содержит минеральных наполнителей и при температурах выше 700 °С он пиролизуется полностью не образуя огарка. Следовательно, рекомендованной температурой первичного пиролиза при утилизации фундазола может быть 680-700 °С. Наиболее надежное разделение органических и минеральных компонентов бенлата происходит при температурах свыше 700 °С.

Однако при температуре 600-700°С происходит разложение гипса с выделением довольно токсичного и экологически опасного оксида серы (VI), в связи с чем экологически выгодней применять температурный режим при пиролизе 540-600°С плазменно-пиролитического способа утилизации пестицидов; разработанной, созданной и запатентованной установки для реализации этого способа; методики проводимой с ее помощью утилизации.

Основываясь на исследовании процессов первичного пиролиза пестицидов, был разработан экономичный и одновременно экологически безопасный плазменно-пиролитический способ утилизации, в котором предлагается утилизацию некондиционных пестицидов производить двухстадийным пиролизом с разными температурными режимами. На первой стадии разложение препаративных форм пестицидов осуществляется при температуре 300 – 700°С. На второй стадии, с применением плазматрона, при температуре  $\geq 1500^{\circ}\text{C}$  утилизируется только газовая фаза продуктов первичного пиролиза.

Для реализации данного способа утилизации предложено использовать устройство, представленное на схеме .

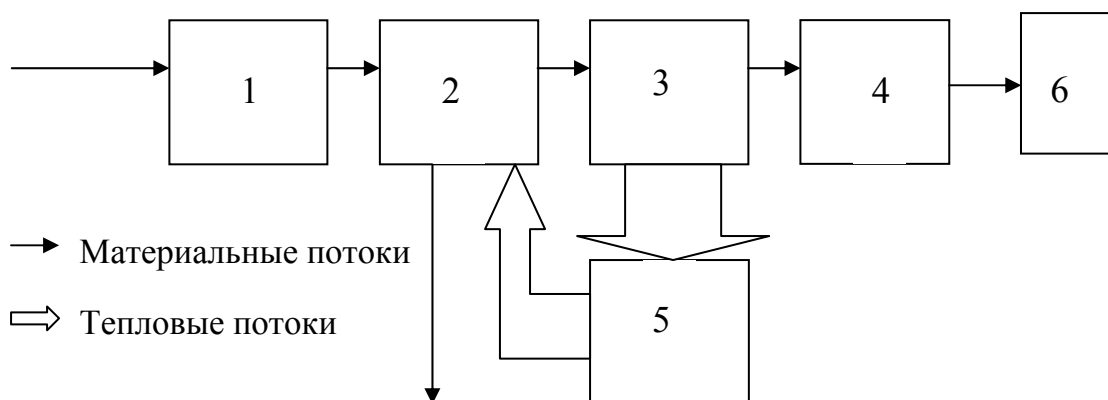


Схема устройства реализующего плазменно-пиролитический способ утилизации пестицидов:

*1 - система подачи, перемещения и подготовки препаративных форм пестицидов к первичному пиролизу; 2 - печь первичного пиролиза; 3 - плазматрон; 4 - система закалки и сепарации продуктов плазменного пиролиза; 5 - система использования выделяемого тепла для поддержания температурного режима в рабочей зоне печи первичного пиролиза; 6 - система газоотвода.*

Проводить утилизацию пестицидов на этом устройстве предполагается по следующей методике: Препаративные формы пестицидов (дусты, смачивающиеся порошки, гранулированные препараты и т.п.) через устройство подачи и перемещения подаются в печь первичного пиролиза, где при температуре 300-700 °С осуществляется первая стадия пиролиза, на которой происходит десорбция и перевод в газовую фазу органических веществ. В результате, пестициды разделяются на горючие (органические и легкокипящие) и негорючие (минеральные) составляющие препаративной формы утилизируемых пестицидов.

Минеральные компоненты, освобожденные от токсикантов, выгружаются из печи. Эти компоненты в дальнейшем используют либо в качестве строительных материалов, либо размещают на свалках как отходы IV-V класса опасности.

На второй стадии утилизации, выходящий из печи первичного пиролиза газовый поток, в состав которого входят ДВ и другие токсичные продукты первичного пиролиза, подается в реактор плазматрона, где при температуре  $\geq 1500$  °С происходит окончательное разложение молекул газовой фазы токсикантов до атомарного состояния. Пиролиз в плазматроне только газовой фазы значительно упрощает и удешевляет процесс утилизации. Система газоотвода обеспечивает принудительное прохождение продуктов плазменного пиролиза (атомы и двухатомные молекулы) через систему закалки и сепарации продуктов плазменного пиролиза, которая препятствует образованию сложных молекул вторичных токсичных веществ (например, фосген, диоксины и др.); последовательного отделения и сбора соединений галогенов, фосфора и серы, а также других элементов с последующим переводом их либо в малотоксичные с дальнейшим захоронением, как отходы IV-V класса опасности, либо в товарные продукты, представляющие собой сырье для вторичного использования.

В Кубанском институте была создана экспериментальная установка утилизации препаративных форм некондиционных пестицидов производительностью до 1 кг/час. Принципиальная схема установки по утилизации препаративных форм некондиционных пестицидов производительностью до 1 кг/час. приведена на рисунке .

На данной установке отрабатывались режимы утилизации наиболее распространенных на территории Краснодарского края различных видов некондиционных пестицидов, определялась эффективность и экономичность утилизации, проводимой по разработанной методике. С участием специалистов Российского научно-исследовательского центра чрезвычайных ситуаций МЗ РФ г. Москва была проведена утилизация ДДТ, ГХЦГ и 2М-4ХП.

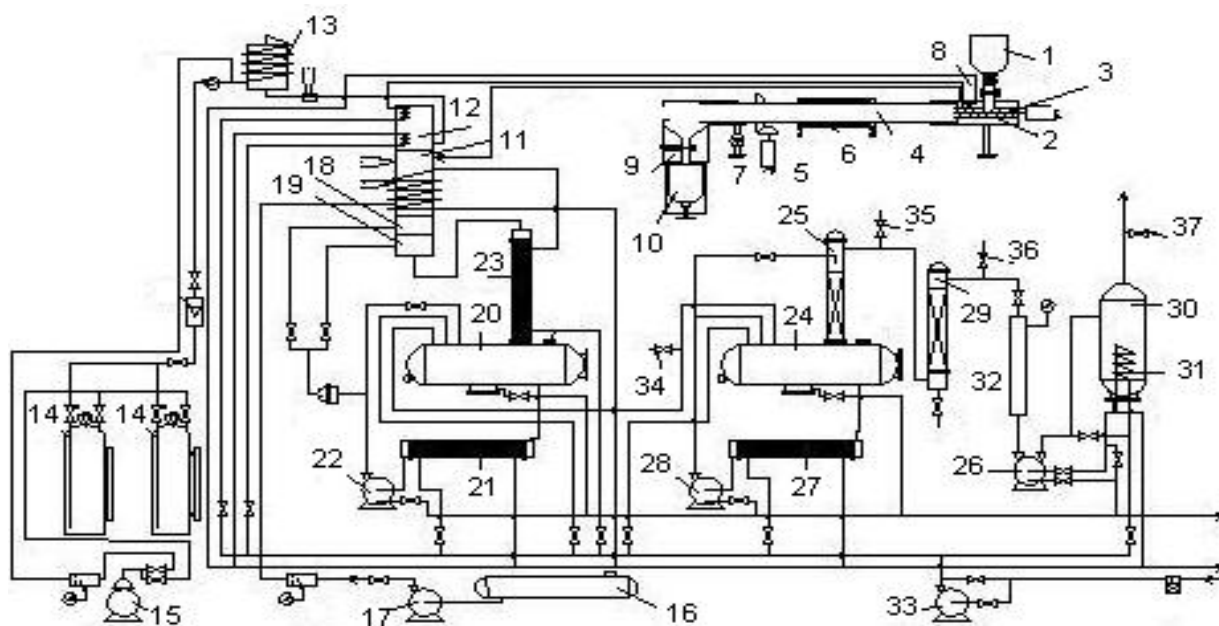


Схема установки для утилизации препаративных форм некондиционных пестицидов:

1 - бункер; 2 - дозатор подачи; 3 - шнек; 4 - вращающаяся печь барабанного типа; 5 - электродвигатель, вращающий печь; 6 - электронагреватель; 7 - элетромеханический подъемник; 8 - система водяного охлаждения шнека дозатора подачи; 9 - узел выгрузки; 10 - приемный бункер; 11 – реактор; 12 - плазматрон; 13 - парогенератор; 14, 16 емкости; 15 - компрессор; 17, 22, 26, 28, 33 - насосы; 18, 19 - закалочные устройства; 20, 24 - отстойники; 21, 23, 27 - теплообменники; 25 - абсорбционная колона насадочного типа; 29 - адсорбер; 30 - емкость; 31 - змеевик охлаждения; 32 - расширительная емкость; 34-37 – пробоотборники.

При утилизации пестицидов температура рабочей зоны печи первичного пиролиза изменялась в диапазоне 400-1000 °С. Скорость подачи пестицидов в печь первичного пиролиза варьировалась от 0,5 до 1,2 г/с. В качестве рабочего газа плазматрона использовались пары воды. Масса навески препарата составляла 100 г. Минеральные ингредиенты пестицида накапливались в приемном бункере для огарков, а газообразные поступали в реактор плазматрона. Скорость прохождения отходящих газов через реактор

плазматрона регулировалась вакуумным насосом и составляла 2,0-2,5 л/с. Отходящие из реактора плазматрона газы последовательно пропускались через закалочное устройство и абсорбер, содержащий раствор *KOH*. Огарки собирались и передавались на дериватографический и хромато-масс-спектральный анализ на содержание токсичных веществ. Анализ осуществлялся в соответствии с нормативными методиками с чувствительностью не менее  $10^{-6}$  об.% (для газовой фазы) и  $10^{-3}$  % (для огарков). Результаты анализа приведены в таблице 1 и свидетельствуют о достаточно полном удалении (99,97-100 %) токсичных веществ из минеральной части препарата. Анализ дериватограмм и ПИТ-хроматограмм показал, что летучих (органических) соединений в огарках нет, а спорадические отклонения от 100 % связаны, по-видимому, с засоренностью или частичной деструкцией препаратов при хранении.

По окончании утилизации в абсорбере, содержащем раствор *KOH*, обнаружена смесь солей хлористоводородной и хлористой кислот, что свидетельствует об образовании в результате пиролиза как хлористого водорода, так и свободного хлора. По масс-спектрам газовой фазы (дымовых отходящих газов) на выходе установки установлено, что выбросы в атмосферу не содержат опасных веществ в пределах ПДК для воздуха производственной зоны.

В результате проведенной утилизации экспериментально подтверждено, что в интервале температур 300-700 °С десорбция и перевод в газовую фазу любых органических веществ происходит с минимальными затратами энергии, что повышает экономичность процесса. При средней теплоемкости твердых препаративных форм утилизируемых пестицидов, равной 1-2 кДж/(кг·К), на каждые 100 °С экономия составляет до 100-200 кДж/кг. Термическое разложение только газовой фазы в струе плазмы значительно ускоряет, упрощает и удешевляет процесс утилизации.

Полученные данные подтверждают эффективность предложенного способа утилизации препаративных форм пестицидов, экономичность и

экологическую чистоту проводимой утилизации. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что данный способ можно использовать и для утилизации любых других низкоконцентрированных смесей высокотоксичных веществ<sup>11</sup>. Описанная плазменно-пиролитическая модельная установка утилизации запрещенных пестицидов является примером возможности использования плазменных технологий для уничтожения опасных отходов.

Консультанту известны 9 плазменных технологий уничтожения токсичных отходов, в числе которых ПХБ и непригодные пестициды, разрабатываемых в Российской Федерации:

- - технология плазмохимического уничтожения ПХБ *РНЦ "Прикладная химия"*
- - установка *АО НПО "Технолог"* (г. Стерлитамак, Башкортостан) для плазмохимической переработки жидких органических и хлорорганических промышленных отходов (разработана при участии *Исследовательского центра им. М.В. Келдыша*)
- - мобильная опытно промышленная плазменная установка *«ТехЭкоПлазма»*;
- - плазменная шахтная установка *ИТМО* (Минск, Беларусь);
- - плазменная шахтная установка *МосНПО «Радон»*.
- - плазмохимический реактор с жидкометаллическими электродами *МНЦТЭ* (г. Новосибирск),
- - плазменно-пиролитическая модельная установка утилизации запрещенных пестицидов *Краснодарского государственного университета*;

---

<sup>11</sup> Ларионов К.В. Разработка плазменно - гидролитического способа утилизации непригодных к применению. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук Краснодар – 2009г



- - плазмотермический конвертор АО «Платекс»;
- - камерная печь сжигания ОАО "НовосибирскНИИхиммаш" и Института теоретической и прикладной механики СО РАН.

Отечественные плазменные технологии уничтожения СОЗ показывают широкий спектр разработок, представляя опытно-промышленные установки с различными конструкционными и организационными особенностями. Ряд разработок демонстрируют универсальность, т.е. возможность эффективно перерабатывать сложные и разнородные отходы, содержащие органические и неорганические компоненты.

Общим узким местом подавляющего числа плазменных технологий (в.т.ч. и зарубежных) является ограниченный срок службы плазмотронов, работающих как на инертных, так и кислородсодержащих газах. Ресурс работы в подавляющем большинстве примеров не превышает нескольких сотен часов. В рабочем пространстве присутствуют зоны с экстремально высокими температурами (от тысяч до десятков тысяч градусов), что приводит к особым требованиям при выборе конструкции и материала стенок реактора, когда необходимы жаростойкие и химически инертные по отношению к отходам материалы. При реализации плазменных технологий при уничтожении опасных отходов важное значение имеют системы контроля и автоматизации процесса.

*Степень отработанности плазменных российских технологий по обеспечению экологической безопасности, стабильности, надежности при уничтожении СОЗ далека от завершения и требует продолжения этих работ.*

#### **2.1.1.3.5. Уничтожение жидких отходов в циклонных печах.**

Применение огневого метода обезвреживания отходов позволяет получать практически нетоксичные газообразные продукты полного окисления,

которые удаляются в атмосферу, и минеральную часть (золу), удаляющуюся в отвалы и на переработку.

В ряде случаев, в зависимости от химического состава отходов, дымовые газы могут содержать окислы серы, фосфора, азота, хлористый водород. В этих случаях следует применять специальные уловители и нейтрализаторы токсичных компонентов.

В зависимости от агрегатного состояния и свойств отходов для огневого обезвреживания применяются шахтные, камерные, барабанные вращающиеся, циклонные и другие печи.

Эффективными для сжигания жидких отходов могут быть циклонные печи, преимущества которых обусловлены аэродинамическими особенностями (вихревая структура газового потока), обеспечивающими высокую интенсивность и устойчивость процесса сжигания с малыми тепловыми потерями и минимальными избытками воздуха. Это позволяет создавать малогабаритные устройства, работающие с высокими удельными тепловыми нагрузками, в десятки раз превышающими нагрузки камерных, шахтных и барабанных печей.

Для предприятий, на которых образуется большое количество жидких и небольшое количество твердых отходов, применяются комбинированные печи. Твердые отходы подвергаются разложению и частичному сжиганию в камере, расположенной в газоходе печи. Газообразные продукты разложения и неполного сгорания твердых отходов направляются на дожигание в циклонную камеру, в которой сжигаются жидкие отходы и топливо. Совместное сжигание позволяет уменьшить капитальные затраты на создание установки и сократить расход топлива на термическое обезвреживание жидких отходов, обладающих низкой теплотой сгорания.

Оснащение вращающихся печей вихревыми дожигателями позволяет получить дымовые газы с объемной долей окиси углерода менее 0,1%. Дожигатель представляет собой цилиндрическую камеру с пережимом, имеющую тангенциальные каналы для ввода дымовых газов и воздуха.

Дожигатель оснащен горелочными устройствами для подачи топлива в случае необходимого повышения температуры.

Пестициды, подлежащие обезвреживанию, характеризуются сложным химическим составом и свойствами. Их можно в зависимости от элементного состава действующего вещества (д. в.) условно разделить на следующие группы: хлорсодержащие (группа 1); хлор-, азотсодержащие (группа 2); хлор-, азот-, сера-, металлсодержащие (группа 3); сера-, азот-, фосфорсодержащие (группа 4); азотсодержащие (группа 5); пестициды неизвестного состава и биопрепараты (группа 6); молотая и коллоидная сера (группа 7); ртутьсодержащие (группа 8); хлорсодержащие отходы (~ 92%).

На основании анализа научно – технической литературы, представленных сведений об отходах, предлагаются технические решения по технологии термического обезвреживания запрещенных к применению и пришедших в негодность пестицидов.

Обезвреживание пестицидов, представляющих собой сложные препаративные формы, включающие различные органические, элементоорганические и неорганические соединения, может быть осуществлено термическим методом. Сущность данного метода заключается в окислении органических составляющих отходов кислородом воздуха в интервале температур 800-1300°C с образованием газообразных продуктов сгорания ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Минеральные составляющие отходов остаются при этом без изменения или претерпевают превращение с образованием окислов металлов и солей. Сжигание отходов с последующей газоочисткой позволяет полностью решать проблему обезвреживания отходов.

На термическое обезвреживание нецелесообразно принимать молотую и коллоидную серу (5 т), в связи с тем, что при ее сжигании образуются токсичные соединения ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), для нейтрализации которых требуется большой расход нейтрализующего агента.

Поскольку пестициды, подлежащие термическому обезвреживанию, представляют собой тонкодисперсные порошки, пасты и водные растворы целесообразно сжигать их в тонкораспыленном виде.

Для термического обезвреживания отходов рекомендуется установка, включающая оборудование для приема, подготовки, подачи и сжигания отходов, охлаждения, очистки и удаления дымовых газов.

В связи с несовместимостью некоторых видов отходов (например, недопустимо смешение цинеба, пентатиурама, хлорофоса) следует предусмотреть отдельный прием, подготовку, подачу и сжигание по партиям одноименных пестицидов.

Подготовка отходов к сжиганию заключается в приготовлении из них легкораспыляемых систем. Из порошкообразных отходов и воды готовят суспензии; из водных растворов и пастообразных отходов при добавлении воды или растворителя (керосина, дизтоплива) готовят эмульсии. Для получения устойчивых, не расслаивающихся систем рекомендуется суспензии и эмульсии обрабатывать в соответствующем оборудовании.

Загрязненную тару необходимо обезвреживать. Картонные и пластмассовые барабаны, бумажные мешки с полиэтиленовым вкладышем, деревянные ящики направляются на сжигание. Металлическая тара обрабатывается водным раствором щелочи и водой, смыв используется для приготовления суспензий и эмульсий. Металлическая тара после обработки направляется на утилизацию.

Узел сжигания утилизируемого устройства (УС) состоит из камеры сгорания и камеры дожигания. Равномерная подача подготовленных отходов в камеру сгорания, для обеспечения качественного сжигания, осуществляется пневматическими форсунками.

Для первоначального розжига и поддержания температуры в камерах сгорания и дожигания устанавливаются горелки. Температура в камере сгорания поддерживается на уровне 900 – 1100°С. Дымовые газы из камеры сгорания направляются в камеру дожигания, где при температуре 1100 –

1300° С и интенсивном смешении компонентов горения завершается процесс окисления продуктов неполного сгорания.

В качестве дутьевого воздуха используется воздух из системы вентиляции узла приема и подготовки отходов.

Сгораемая тара сжигается одновременно с подготовленными отходами или самостоятельно по мере накопления.

Дымовые газы из камеры дожигания направляются в узел мокрой очистки дымовых газов, где проходят две ступени очистки в циклонно-пенных аппаратах (ЦПА). В ЦПА первой ступени осуществляется быстрое охлаждение, очистка от пыли и связывание кислых компонентов. Нейтрализация кислых компонентов, образующихся при горении отходов, осуществляется за счет введения соответствующего количества нейтрализующего агента; причем часть его вводится в отходы на стадии подготовки, а часть может подаваться отдельным потоком в камеру сгорания или в камеру дожигания, остальное – в узел мокрой очистки дымовых газов. С целью исключения конденсации водяных паров в газоходе и дымовой трубе (ТД) охлажденные и очищенные дымовые газы направляются в подогреватель газов (ПГ), где нагреваются отходящими из камеры дожигания дымовыми газами до 130 – 200° С и затем сбрасываются в атмосферу. Подача воздуха на горение отходов и топлива и транспортировка дымовых газов по всему тракту установки осуществляется за счет соответствующих тягодутьевых машин.

Сбрасываемые в атмосферу дымовые газы соответствуют директиве ЕЭС-9367 от 16.12.94г., предусматривающей содержание вредных компонентов в дымовых газах при сжигании опасных отходов: СО не более 100 мг/м<sup>3</sup>, NO<sub>x</sub> не более 150 мг/м<sup>3</sup>; HCl не более 10 мг/м<sup>3</sup>, HF не более 1 мг/м<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> не более 50 мг/м<sup>3</sup>, пыль не более 10 мг/м<sup>3</sup>, сумма ПХДД и ПХДФ (в пересчете на 2,3,7,8-ТХДД) менее 0,1нг/м<sup>3</sup>. Нормы на содержание вредных компонентов в дымовых газах установлены при следующих условиях: дымовые газы – сухие, температура – 273° К, давление – 101,3 гПа.

В зависимости от состава сжигаемого отхода зола и шлам направляются на утилизацию или захоронение. Водный раствор солей из отстойника направляется на охлаждение дымовых газов в узел мокрой очистки.

Технико-экономические показатели установки термического обезвреживания пестицидов следующие: производительность установки по отходам до 250 кг/ч; производительность печи по подготовленным отходам до 850 кг/ч; объемный расход топлива (природного газа) 170 м<sup>3</sup>/ч<sup>12</sup>.

**2.1.1.3.6. Уничтожение методом сверхкритического водного окисления.** Процесс СКВО состоит в обработке водных смесей, содержащих вредные и токсичные вещества, сверхкритической водой при избытке кислорода, температурах 400-600оС и давлении 200-300 атм. В этом состоянии сверхкритическая вода является практически универсальным растворителем и очень сильным окислителем. Это позволяет не менее 99.99% вредных соединений в исходной смеси превратить в экологически абсолютно безвредные Н<sub>2</sub>О и СО<sub>2</sub>. Азотсодержащие органические соединения и аммонийные вещества разлагаются с выделением газообразного азота. Хлор, фтор, фосфор и сера из органических веществ образуют кислотные остатки, и легко выделяются в виде неорганических кислот или солей при добавлении в раствор соответствующих катионов. Большинство устойчивых в этих условиях неорганических соединений мало растворимы в сверхкритической воде и выпадают в осадок или выделяются в виде газа при охлаждении или сбросе давления. Сам процесс окисления осуществляется с очень большими скоростями.

По заявлениям разработчиков метода степень готовности установки составляет на сегодняшний день около 60%. До 70% необходимого оборудования может производиться на предприятиях, расположенных на

---

<sup>12</sup> Засыпка Л.И., Лоева И.Д., Псахис Б.И. Термическое обезвреживание пестицидов и непригодных лекарственных препаратов. Государственная санитарно-эпидемиологическая служба Одесской области, Одесский гидрометеорологический институт, НТИЦ «Водообработка» ФХИ НАН Украина

территории Российской Федерации. Экспериментальный образец прошёл лабораторные испытания. Ориентировочная стоимость и сроки разработки проектно-конструкторской документации и создания автономного мобильного автоматизированного комплекса для уничтожения пестицидов в общей сумме составляют от 50 до 60 млн. рублей и срок до 1,5-2-х лет от начала финансирования. Потребуется уточнение при получении ТЗ.

Вышеописанные решения являются перспективными, для их доработки до уровня технологических промышленных решений потребуется как время, так и значительные материальные ресурсы. Помимо них в последние несколько лет проходили испытания в промышленном масштабе несколько установок, из которых наибольшего внимания заслуживают

В Российской Федерации исследования по использованию плазмотронов для уничтожения опасных отходов проводятся достаточно давно. Из числа применимых для уничтожения пестицидов можно отметить установку Исследовательского центра им. В.М. Келдыша.

В 2002 году установка для плазмохимической переработки жидких органических и хлорорганических промышленных отходов была изготовлена Исследовательским центром им. М.В. Келдыша на базе установки АО НПО "Технолог" (г. Стерлитамак, Башкортостан) [21,22]. Установка рассчитана на переработку более 30 видов отходов, в числе которых трихлорэтилен, метилхлорид, полихлорбифенилы, загрязнённые бензин, керосин, ацетон, толуол, бензол, отработанные эмульсии, смеси нефтепродуктов, лаки, краски и пр.

В качестве теплоносителя используется воздух, нагретый в электродуговом плазмотроне переменного тока до температуры 5000 - 7000 К. Отходы смешиваются с горячим воздухом в плазмохимическом реакторе и разлагаются с образованием простых нетоксичных веществ, таких как диоксид углерода, водяной пар, хлористый водород и азот. После

улавливания HCl из газовой смеси оставшийся газ выбрасывается в атмосферу.

Производительность установки по переработке отходов до 500 кг/ч. Годовая загрузка до 1000 т/год. Суммарная электрическая мощность 600 кВт. Мощность плазмотрона 500 кВт. Напряжение сети 3 - 10 кВ. Расход воздуха не более 2400 м<sup>3</sup>/ч. Максимальное давление воздуха 0,6 МПа. Расход воды на закалку не более 4 м<sup>3</sup> /ч. Максимальное давление воды 0,4 МПа. Ресурс непрерывной работы электродов плазмотрона не менее 240 ч.

**2.1.1.3.7. Высокотемпературное окисление с использованием ракетного двигателя.** Эта технология больше известна по имени ее разработчика доктора технических наук А.И.Папуши и называется “Papusha Rocket Technology”(PRT). В области утилизации вредных и опасных химических отходов она является новой технологией. Она запатентована в России; патент № 2005519 от 01.02.1994 г.

Процесс PRT прошел предварительную проверку на опытно-промышленном стенде в ЦНИИМАШе (г. Королев Московской области), и на этой базе была создана промышленная установка на ОАО “Северсталь” в городе Череповец Вологодской области. Установка эксплуатируется с 1998 года, и за это время было уничтожено около 100 тонн продукта “Совтол-10”, представляющего собой смесь 90 % пентахлордифенила и 10 % трихлорбензола.

В основу технологии PRT положено использование ракетного двигателя. Этот тип ракетного двигателя стандартных размеров был разработан для ориентации космических станций. Сопло для смешивания топлива имеет длину около 10 см и максимальный диаметр 8 см.

По стальным трубопроводам очень небольшого диаметра, порядка 10 мм, в двигатель подаются компоненты реакции. Двигатель состоит из двух частей:



- высокотемпературного газогенератора, в котором топливо (керосин) и кислород вступают в реакцию при температуре около 3000°C;
- реактора, в который поступают ПХБ и кислород.

Рабочее давление в первой камере составляет около 16 бар.

При околосвуковой (и даже сверхзвуковой) скорости порядка 1000-1500 м/с и температуре 3000°C продукты реакции поступают из реактора в дожигатель, в который дополнительно всасывается воздух из выходящего наружу кольцевого отверстия. Высокая скорость и турбулентность обеспечивают исключительно эффективное перемешивание компонентов. Это является отличительной особенностью утилизации ПХБ с помощью ракетного двигателя. В дожигателе температура снижается до 2000°C за счет дополнительно всасываемого воздуха. На выходе из камеры дожигания подается раствор каустической соды для нейтрализации продуктов горения. Образовавшийся поток газопарокапельной смеси барботирует через жидкость в специальной разделительной камере. На ОАО «Северсталь» уровень жидкости в этой камере поддерживается постоянным для обеспечения полноты очистки. Для этого часть жидкости постоянно откачивается в емкость, заполненную в начале работы 10 %-ным раствором карбоната натрия, откуда пополняют разделительную камеру. В процессе работы эта концентрация снижается до 1 %, и процесс останавливают. Поэтому время одного рабочего цикла (3,2 часа) определяется размерами емкости, содержащей 10 %-ный раствор карбоната натрия. После остановки работы двигателя емкость с 1 %-ным раствором карбоната натрия опорожняют и снова заполняют 10 %-ным раствором. Отходящий газ из разделительной камеры поступает в вытяжную трубу.

### **2.1.2. Исследование выбросов полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов опытными установками по уничтожению опасных отходов.**

Полихлорированные дибензо-п-диоксины и дибензофураны (ПХДД/Ф) являются побочными продуктами многих химических технологий. Они относятся к стойким органическим загрязняющим веществам, опасность распространения которых в окружающей среде признана мировой проблемой. Одним из значительных источников поступления ПХДД/Ф в окружающую среду являются установки термического обезвреживания отходов [1].

Химико-аналитическим центром ГУ НПО «Тайфун» (г. Обнинск, Калужская область) были проведены исследования выбросов диоксинов и фуранов при термическом уничтожении совтола на трех установках, использовавшихся для опытного уничтожения опасных отходов, а именно: жидкостного ракетного двигателя, плазмотрона и классической печи-утилизатор с камерой дожигания. Отметим, что ни одна из установок не имеет экологических разрешений (заключений государственной экологической экспертизы).

Специальные исследования по определению эмиссии ПХДД/Ф были выполнены при проведении экспериментов по термическому уничтожению полихлорированных бифенилов. Использовался технический препарат «совтол», представляющий собой раствор конгенов ПХБ в хлорбензоле

Эксперименты по уничтожению «совтола» проводились на различных типах промышленных установок:

- а) в камере жидкостного ракетного двигателя,
- б) в камере плазмотрона,
- в) в «классической» печи-утилизаторе с камерой дожигания отходящих газов, оптимизированной для сжигания токсических отходов.

Содержание ПХДД/Ф в отходящих газах определялось до и после систем очистки.

При отборе проб отходящих газов нами было использовано устройство, разработанное в НПО «Тайфун», позволяющее проводить изокINETический отбор аэрозольных и органических парогазовых компонентов из труб

установок сжигания в соответствии с европейским стандартом EN 1948-1966A13. Анализ выполнялся согласно ПНДФ 13.1.65-0814.

Отбор производился с помощью зонда, длина которого может варьировать от 30 до 150 см. Объем отбираемой пробы составлял 2,6-2,7 м<sup>3</sup>. Для обеспечения изокINETичности отбора скорость газового потока в трубе определялась с помощью трубки Пито, соединенной с электронным датчиком давления. В зависимости от значения скорости потока подбирались соответствующие сопла пробоотборного устройства и объемная скорость отбора пробы.

Чтобы избежать вторичного синтеза ПХДД/Ф отбор проводился через инертный кварцевый обогреваемый тракт. Пылевая составляющая пробы отделялась на кварцевом аэрозольном фильтре, помещенном в обогреваемую камеру. Во избежание конденсации паров воды температура в камере с аэрозольным фильтром поддерживается на уровне 120°C. ПХДД/Ф, находящиеся в паровой фазе, через систему охлаждаемых ловушек улавливались на колонке с Амберлитом XAD-2.

Для получения данных, приведенных к стандартным условиям при отборе пробы, проводилось измерение температуры отходящих газов в точке отбора и уровень содержания кислорода. Для учета возможного разбавления отходящих газов атмосферным воздухом данные нормировались на содержание кислорода 11% об<sup>15</sup>.

Для контроля полноты улавливания и извлечения ПХДД/Ф на аэрозольный фильтр и полимерный сорбент наносился раствор изотопно-меченых по углероду <sup>13</sup>C<sup>12</sup> ПХДД/Ф.

---

<sup>13</sup> EN 1948-1996 European Standard of determination of the mass concentration of PCDD and PCDF in stationary source emissions

<sup>14</sup> ПНДФ 13.1.65-08 "Методика выполнения измерений суммарного содержания полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов и дибензофуранов в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксин в пробах промышленных выбросов в атмосферу методом хромато-масс-спектрометрии

<sup>15</sup> EN 1948-1996 European Standard of determination of the mass concentration of PCDD and PCDF in stationary source emissions

Каждая проба отходящих газов, отобранная на отдельном источнике, состояла из аэрозольного фильтра, колонки с полимерным сорбентом XAD-2 и конденсата. Аэрозольный фильтр и полимерный сорбент экстрагировали отдельно в аппаратах Сокслета в три стадии. Первая стадия – экстракция ацетоном, вторая – дихлорметаном, третья – толуолом. Конденсат экстрагировали дихлорметаном в делительной воронке и экстракт добавляли в аппарат Сокслета на второй стадии экстракции полимерного сорбента. Сконцентрированные экстракты объединяли, пропускали последовательно через хроматографические колонки с модифицированным силикагелем и активированным оксидом алюминия. Целевую фракцию элюата концентрировали и пропускали через колонку, содержащую 4.5% AX-21 на Целите – 545. Мешающие анализу примеси отделяли пропусканием через колонку смеси растворителей циклогексана-хлористого метилена и толуола-этилацетата. Колонку переворачивали и элюировали целевую фракцию толуолом. Экстракт упаривали, вносили внутренний стандарт (recovery) и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии.

Анализ проводился на хромато-масс-спектрометре SATURN 1200 MS/MS в режиме селективного сканирования масс характеристических ионов аналитов. Разделение ПХДД/Ф проводили на колонке VF-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25мм и толщиной фазы 0,25 мкм в режиме программирования температуры: начальная температура колонки 160 °С, 1 мин, скорость нагрева 10 °С/мин до 200 °С; 30 С/мин до 290 °С, температура инжектора 290 °С.

В настоящее время в России не существует норматива на предельно-допустимое содержание ПХДД/ПХДФ в отходящих газах установок сжигания. Нормативы, установленные в Западной Европе для установок огневой утилизации отходов производства, смонтированных после 1992 г, предписывают содержание ПХДД/ДФ в выбросах не выше 0,1 нг/м<sup>3</sup>, в пересчете эквивалент токсичности TEQ [4].

Согласно проведенным нами исследованиям использование промышленных систем очистки (скрубберы, щелочное орошение, электрофильтры) позволяет значительно снизить содержание ПХДД/Ф в отходящих газах, но даже при этом выбросы некоторых высокотемпературных установок утилизации бытовых отходов и хлорорганических растворителей после систем очистки в 3-6 раз превышают европейские нормы по величине токсичности. Необходимым условием низкой эмиссии ПХДД/Ф при сжигании отходов является наличие в установке утилизации дополнительной высокотемпературной камеры дожигания отходящих газов и последующего быстрого (3 –5 с) их охлаждения, что препятствует вторичному синтезу ПХДД/Ф.

Простые однокамерные печи, даже при высокой температуре сжигания (1100-12000С) могут быть существенным источником ПХДД/Ф. Так, содержание ПХДД/Ф в газовых выбросах однокамерной печи огневого обезвреживания промышленных отходов после систем очистки, зафиксированное в нашей работе составляло 9,8 нг/м<sup>3</sup>, что почти в 100 раз превышает европейские нормы.

Высокотемпературная плазмохимическая установка обезвреживания токсических отходов с температурой дожига отходящих газов равной 12000С при стационарной работе показывает невысокую эмиссию ПХДД/Ф, однако, при режимах запуска и остановки процесса утилизации, содержание ПХДД/Ф в отходящих газах может быть в 40 раз выше предельно-допустимых уровней, установленных в Европе. Существенное снижение содержания ПХДД/Ф в отходящих газах до уровня, допустимого в странах Европы может быть достигнуто при использовании в системе очистки эффективных фильтров-сорбентов на основе активированного угля.

Обезвреживание высокохлорированных органических соединений, пестицидов, хлорированных теплоносителей и диэлектриков – бифенилов, нафталинов, терфенилов требует особого внимания к соблюдению режимов термической детоксикации. Технические продукты изначально содержат в

своём составе ПХДД/Ф в качестве примесей, а наличие ароматических структур в молекулах основных компонентов и высокое содержание хлора способствуют синтезу ПХДД/Ф при их пиролизе. Исследование термического обезвреживания подобных продуктов на установках разных типов проводились специалистами ХАЦ НПО «Тайфун» при пиролизе препарата «совтол».

Как было установлено, при пиролизе препарата «совтол» изомерный состав образующихся диоксинов и фуранов соответствует изомерному составу этих соединений, присутствующих в исходном продукте. Основными компонентами в отходящих газах являются фураны. Из диоксинов основной вклад вносят токсичные тетра, пента и октахлордиоксины. При этом содержание фуранов на порядок выше содержания диоксинов. Максимальная эффективность процесса детоксикации ПХБ была достигнута при использовании классической двухкамерной печи сжигания с температурой дожига отходящих газов 12000С и временем пребывания в горячей зоне более 0,5 с. Минимальная концентрация ПХДД/Ф зафиксированная в процессе составляла 0,5 нг/м<sup>3</sup>. Несмотря на высокую температуру в камере реактивного двигателя–утилизатора (свыше 1500°С) содержание ПХДД/Ф в отходящих газах достаточно высокое – 62 нг/м<sup>3</sup> ( см. таблицу ниже).

Таблица

Содержание ПХДД/Ф в отходящих газах установок сжигания СОВТОЛА

после системы очистки

Определяемый компонент	Ракетный двигатель		Двухкамерная печь с нейтрализацией кислых газов		Плазмохимическая установка	
	нг/м <sup>3</sup>	TEQ нг/м <sup>3</sup>	нг/м <sup>3</sup>	TEQ нг/м <sup>3</sup>	нг/м <sup>3</sup>	TEQ нг/м <sup>3</sup>
2,3,7,8-ТХДД	3,9	3,9	0,02	0,02	8,4	8,4
1,2,3,7,8-ПеХДД	2,2	1,1	0,03	0,015	7,4	3,7
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,8	0,18	0,03	0,003	3,5	0,353
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	1,4	0,14	0,02	0,002	2,6	0,26
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	2,3	0,23	ND	ND	2,3	0,23
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	8,1	0,081	0,12	0,0012	4,2	0,042
ОХДД	16,2	0,0162	0,40	0,0004	1,4	0,0014
2,3,7,8-ТХДФ	126	12,6	0,73	0,073	39,6	3,96
1,2,3,7,8-ПеХДФ	170	8,5	0,44	0,022	32,5	1,626
2,3,4,7,8-ПеХДФ	40,2	20,1	0,52	0,26	51,4	25,7
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	90,4	9,04	0,65	0,065	46,2	4,62
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	30,6	3,06	0,15	0,015	11,3	1,13
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	11,4	1,14	0,22	0,022	15,3	1,53
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	8,8	0,88	0,28	0,028	29,5	2,95
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	48,7	0,487	0,15	0,0015	8,7	0,087
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	8,2	0,082	0,10	0,001	17,2	0,172
ОХДФ	266	0,266	0,05	0,00005	34,6	0,0346
Суммарная концентрация в		61,8		0,53		54,8

TEQ, нг/м <sup>3</sup>						
------------------------	--	--	--	--	--	--

Это связано, очевидно, с быстрым проносом пиролизуемых веществ через горячую зону (менее 0,01с) и повторным синтезом ПХДД/Ф в зоне охлаждения. Аналогичный эффект наблюдался так же и при использовании плазмотрона. Следует отметить также, что при незначительном нарушении режима стабильной работы утилизатора на основе реактивного двигателя или плазмотрона, содержание ПХДД/Ф в отходящих газах могло достигать порядка 4000 нг/м<sup>3</sup> и установка обезвреживания отходов по существу превращалась в генератор синтеза ПХДД/Ф.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в результате термического обезвреживания различных отходов происходит синтез ПХДД/Ф. Минимизировать содержание этих веществ в отходящих газах пиролизеров можно жестким соблюдением режима пиролиза с поддержанием температуры не менее 1200°С и проведением процесса в специально сконструированных двухкамерных печах. Для соблюдения Европейских норм содержания ПХДД/Ф в выбросах отходящие газы должны подвергаться очистки на эффективных фильтрах-сорбентах.

Требования жесткого соблюдения технологических режимов пиролизеров и ракетного двигателя накладывают существенно более жесткие ограничения на их применение, в том числе в разрезе требований к квалификации персонала, общей культуры производства, и т.д.

Эти результаты представляют интерес при рассмотрении возможных технологических решений.

### **2.1.3. Основные требования к установке по уничтожению пестицидов.**

Пестициды с истекшим сроком годности или запрещенные накапливались на территории Российской Федерации практически



повсеместно. В ряде субъектов Российской Федерации были проведены работы по их переупаковке и организации хранения относительно безопасным для окружающей среды способом. Перевозка накопленных пестицидов на большие расстояния не представляется возможным. Поэтому речь идет об оборудовании, которое может быть доставлено и смонтировано в относительной близости к местам накопления пестицидов, подлежащих уничтожению. Для решения проблемы уничтожения накопленных пестицидов потребуется более одной установки, соответственно такое оборудование должно производиться промышленно. Такие системы уже должны находиться в эксплуатации, чтобы можно было ознакомиться с их характеристиками в процессе эксплуатации в промышленном режиме. Должна существовать система технического обслуживания.

Основные требования, учитывавшиеся при выборе установки, пригодной для решения задачи уничтожения пестицидов с просроченным сроком годности или отходов пестицидов в Российской Федерации:

- установка высокотемпературного уничтожения отходов должна реализовывать технологическое решение, базирующееся на использовании барабанной печи и камеры дожигания, а также включать эффективную систему очистки отходящих газов.

- установка, реализующая техническое решение метода эффективного уничтожения отходов пестицидов, должна обеспечивать возможность эффективной эксплуатации в различных погодных-климатических условиях персоналом, к которому не предъявляются высокие квалификационные требования;

- технологические решения, реализованные в установке должны обеспечить её функционирование без образования сточных вод, подлежащих сбросу в окружающую среду;

- должны выполняться требования ЕС к возможным выбросам диоксинов и фуранов в окружающую среду.

- должна быть обеспечена модульность установки, например возможность использования различных модулей загрузки для обеспечения уничтожения различных отходов, или подключения различного количества модулей газоочистки в зависимости от состава отходов/требований к глубине очистки отходящих газов.

- должна быть обеспечена мобильность, возможность транспортировки установки на место, монтажа и запуска, эксплуатации в течение необходимого времени, оперативного демонтажа и перевозки на новое место автомобильным или ж/д транспортом.

- желательно соответствие технических и технологических решений наилучшим доступным техническим решениям (в соответствии с требованиями ЕС).

При выборе установок позволяющих решать вопросы по уничтожению ядохимикатов объединенных под общим названием пестициды следует руководствоваться принципами соответствия цены и качества. Очевидно, что при малых объемах возможность использования биохимических методов возрастает, а при больших объемах целесообразнее сжигание. При этом предпочтение следует отдавать существующим установкам (Италия, Германия), имеющим историю промышленной эксплуатации, т.к. выпуск отечественных установок определяемый затратами в 50-60 млн. руб. заманчив, и по видимому требует осуществления, но сроки изготовления этих установок, учитывая существующее положение отечественной промышленности могут затянуться, а следовательно и затраты могут возрасти в 2 и более раз. Поэтому сравнивать преимущества проектируемых установок некорректно. Очевидно, выбирать приходится существующие, выходные данные которых отвечают требованиям национальных и международных стандартов..

С учетом настоящего развития технологических решений и с учетом результатов лабораторных исследований выбросов загрязняющих веществ

различными установками, проведенных ХАЦ НОП «Тайфун», предпочтение отдается двухкамерными системам, включающими камеру дожига, следующую за основной камерой сжигания. При этом барабанные печи являются более предпочтительными для сжигания рассматриваемых отходов. Они обеспечивают возможность поддержания необходимых температурных режимов и необходимое время пребывания отхода в камере.

Оборудование производства Германии, например, предполагаемое к использованию для уничтожения химического оружия, базируется на двухкамерной схеме, но имеет исключительно стационарное исполнение, в процессе образуются сточные воды и по имеющимся данным оно крайне дорого – его цена более, чем на порядок превосходит оценку необходимых для доработки ряда российских установок затрат. Альтернативой ему является итальянское оборудование, описываемое ниже, пригодное для уничтожения пестицидов и отвечающее сформулированным выше критериям. Стоимость последнего сопоставима с заявляемыми оценками затрат, необходимых для доработки некоторых российских установок.

По результатам анализа доступных на рынке решений, отвечающих вышеприведенным критериям, был выбран комплекс технологического оборудования, производимый компанией FEROTech (Италия). Оборудование, отвечающее предъявленным требованиям, выпускается промышленным способом, в различных вариантах, как мобильном, так и стационарном. Установки и заводы по уничтожению опасных отходов, базирующиеся на оборудовании FEROTech эксплуатируются в странах ЕС, например в Италии и Испании. Более подробное описание технологии и оборудования, отвечающих вышеперечисленным требованиям приведено ниже.

Здесь отметим ряд факторов, обеспечивающих привлекательность установки FEROTech:

- Предлагаемые технические решения уже реализованы, есть действующие как стационарные, так и мобильные решения. Можно проверить их работу в реальных условиях промышленной эксплуатации.
- Рассматриваемая технология/решение относится к наилучшим доступным техническим решениям (BAT).
- Используется отработанное технологическое решение: барабанная печь-камера дожига. Обеспечивается необходимый температурный режим и время пребывания уничтожаемого отхода в камерах сжигания.
- Модульная (наращиваемая) система очистки отходящих газов позволяет подключением дополнительных модулей достичь требуемых уровней выбросов.
- Отсутствуют сбросы сточных вод (сточные воды не образуются).
- В барабанной печи используются термоизолирующие материалы, которые обеспечивают интервал замены не менее одного года.
- Специальные заменяемые модули загрузки позволяют обеспечивать загрузку различных видов отходов, как твердых, так и жидких.
- Не требуется привлечение высококвалифицированного персонала для обслуживания установки в процессе её эксплуатации.
- Возможно производство значительной части оборудования на российских предприятиях. На первой стадии, по крайней мере, металлоёмких, что повлияет и на стоимость установок и обеспечит создание новых рабочих мест.
- Важнейшим преимуществом является мобильность установки. Транспортировка осуществляется в трех-пяти (в зависимости от комплектации) контейнерах. Монтаж и запуск осуществляются в течение одной рабочей недели. Демонтаж осуществляется в течение нескольких дней. После чего оборудование может быть

Конкурентным преимуществом является не только цена, которая является сопоставимой с необходимыми для доработки российских установок дополнительными инвестициями, но и возможность производства установок в России.

Очевидно, что приобретение установок не будет осуществляться за средства государственного бюджета или бюджетов субъектов федерации. Потребуется частные инвестиции. А такие инвестиции будет легче привлечь, если существуют действующие промышленные образцы, и существует возможность организации процесса производства, а соответственно и обслуживания, в России.

#### **2.1.4. Описание технологии и оборудования для уничтожения пестицидов, отобранной в результате анализа возможных**

В качестве технологического оборудования термической деструкции устаревших и запрещенных к применению пестицидов и других ядохимикатов в результате анализа существующих возможностей была отобрана мобильная установка модульного типа, разработанная Флорентийским университетом и внедряемой на рынке итальянской компанией FEROTech.

Выбранное техническое решение базируется на базовой установке модульного типа для сжигания токсичных отходов, дооснащенного специальным модулем для сжигания твердых и жидких пестицидов и других галогенсодержащих отходов (ПХБ). При этом, при возникновении потребности уничтожения жидких химикатов, в том числе пестицидов,

базовая установка, лежащая в основе настоящего решения, может быть расширена специальным модулем.

Неоспоримым преимуществом этой системы является модульное построение системы очистки отходящих газов. Система очистки отходящих газов является одним из важнейших элементов системы уничтожения отходов. Готовые модульные системы, каждая из которых обеспечивает гарантированную степень очистки, отходящих газов, и, в первую очередь, от ПХДД/Ф, обеспечивают достижение необходимых показателей очистки отходящих газов при их последовательном подключении (более подробно об эффективности системы газоочистки см. следующие разделы).

Таким образом, имеющаяся базовая установка в зависимости от конкретных задач/отходов в конкретном месте может дооснащаться несколькими различными модулями, что существенно повышает эффективность и, в конечном итоге, обеспечивает снижение общих затрат.

Технология и оборудование сертифицированы на соответствие требованиям Директив ЕС и находятся на рассмотрении органов сертификации РФ со сроком получения сертификатов соответствия в 2010 г.

Ниже приводится общее описание установки. Более подробно её характеристики, включая данные выбросов в реальных эксплуатационных условиях сжигания пестицидов, приведены ниже, в соответствующих разделах. Оценка воздействия на окружающую среду также приведена ниже, в соответствующем разделе.

Высокотемпературная адиабатическая термическая обработка - установка модульного типа

#### **2.1.4.1. Краткое описание**

По результатам проведенной в Италии экспертизы и общественных слушаний по вопросу уничтожения пестицидов, высокотемпературная система была признана Наилучшей Существующей Технологией (НСТ), подходящей для деструкции высокотоксичных галогенсодержащих отходов.

Установлено, что тепловая обработка безопасно и эффективно разрушает токсичные компоненты в отходах, что отражено в последующих главах отчета.

Таким образом, строго контролируемая высокотемпературная тепловая обработка (1000°C - 1400°C) и в дальнейшем будет играть важную роль для безопасной и эффективной работы с органическими отходами (пестицидами), которые выпускала и продолжает вырабатывать промышленность.

#### **2.1.4.2. Технология термической обработки**

Адиабатическое сжигание обеспечивает высокотемпературную обработку, необходимую для распада молекул. При обработке твердых материалов необходимо располагать достаточным количеством времени обработки и необходимыми условиями. Решение, предложенное FEROTech, основано на хорошо известной системе вращения, где легко контролируется процесс, температура и разложение отходов.

#### **2.1.4.3. Барабанная печь**

Барабанная печь - лучшее решение для маленьких и средних предприятий, где требуется работа с различными типами и объемами отходов, как с высокими, так и с низкими тепловыми коэффициентами. Далее здесь мы приводим пример того, как работает вращающаяся печь на основе проектов FEROTech для термической обработки токсичных отходов (пестицидов).

Установка ВАТО (Высокотемпературная адиабатическая тепловая обработка) состоит из вращающейся печи (камера первичного сгорания) и камеры догорания (камера вторичного сгорания), соединенных с системой контроля загрязнения воздуха; все они контролируются и управляются в реальном режиме времени автоматикой по заданному процессу и оператором.

Барабанные печи: твердые и жидкие отходы могут быть введены в зону сгорания, в которой температура обычно достигает 1000 - 1400°C. Температура на этом уровне поддерживается путем использования теплосодержания отходов или использования дополнительного топлива в камере.

Отходы могут подаваться в печь в насыпь или в контейнерах, с использованием конвейера или системы борьбы с загрязнением. Жидкие отходы могут распыляться отдельно или смешиваться непосредственно с твердыми отходами. Печь медленно вращается, с ней вращаются и отходы, что гарантирует постоянную равномерную обработку высокой температурой. Вращение печи используется для оптимизации тепловой обработки отходов. Большой вентилятор нагнетает избыточный воздух (содержащий кислород) в систему для увеличения полноты сгорания, позволяя контролировать температуру и условия обработки.

Пламя и высокая температура в печи вызывает в органических и некоторых металлических отходах преобразование твердых материалов или жидкостей в горячие газы. Эти горячие газы проходят через камеру догорания. Любые материалы неорганического происхождения (металл, например цинк или свинец), которые не были превращены в газы, выпадают в виде золы в конце печи, в контейнер, для дальнейшей обработки.

#### **2.1.4.4. Камера дожига**

Газообразный продукт из печи и/или дополнительное топливо вводятся в камеру дожига, в которой достаточно долго поддерживается температура установленных параметров, и в которой возможно достижение до 1400°C в зависимости от типа отхода. Тепло и пламя разрывают химические связи газообразных и элементарных органических компонентов на атомы. Эти атомы перестраиваются вместе с кислородом из воздуха в камере, формируя стабильные компоненты, первоначально состоящие из нетоксичных химических веществ, таких как углекислый газ и вода (т.е. пар).



«Ноу-хау» по тепловой обработке, дизайну и технологии предлагает следующие важные и проверенные характеристики:

защитный загрузочный шлюз, уменьшающий риск возникновения встречного (обратного) пламени и выхода дыма в камеру тепловой обработки.

Система распыления воды, обеспечивающая максимальный контроль и стабильность температуры.

Специальная медленная транспортировка золы и размешивание отходов, обеспечивающая максимальное сжигание и низкую степень переноса летучей золы.

встроенная камера сжигания золы, обеспечивающая полное сгорание золы.

Специальная вторичная камера спроектирована для поддержания эффективного минимального времени удерживания в течение 2 сек. при требуемой температуре,

Модульный дизайн облегчает транспортировку и сборку.

Система полного автоматического контроля, снижающая потребность в обслуживающем персонале, и обеспечивающая 100% контроль процесса тепловой обработки, соответствующий любому требованию к выбросу отходов.

#### **2.1.4.5. Система борьбы с загрязнением воздуха (APCS)**

Газы, выходящие из вторичной камеры, охлаждаются и очищаются в APCS. APCS удаляет частицы (маленькие твердые предметы) и оставшиеся токсичные компоненты — например, металлы, которые не были уничтожены в процессе тепловой обработки — до уровней, которые в ЕС считаются безопасными согласно нормам и предписаниям для установки.

#### **2.1.4.6. Контроль и наблюдение**

Работа в диапазоне основных параметров процесса сгорания обеспечивается системами мониторов и компьютерным контролем. Эти системы автоматически регулируют основные функции по мере необходимости. Например, если температура начинает падать ниже необходимого уровня, автоматически вводятся дополнительные топливные отходы. И наоборот, если температура поднимается выше необходимого уровня, подача отходов уменьшается.

Установка укомплектована системой отключения подачи отходов, обеспечивающей защитные действия, автоматически останавливая подачу отходов в печь, если какой-либо из основных контролируемых параметров даже на мгновение выходит за ограниченный диапазон технических требований.

Основные параметры постоянно находятся под наблюдением и записываются, поддерживается постоянная запись, подтверждающая работу установки в пределах этих параметров.

#### **2.1.4.7. Контроль за остатками сгорания**

Вращающаяся печь выгружает неорганическую золу в контейнер. Зола и остатки из APCС должны подвергнуться анализу для проверки на содержание опасных органических компонентов, превышающих уровень концентрации, указанный в предписаниях ЕС как безопасный для захоронения или использования. Эти неорганические остатки могут быть использованы в дальнейшем, если смешивать их с химическими стабилизаторами, для химической связи компонентов.

#### **2.1.4.8. Отключение подачи отходов**

Все системы тепловой обработки токсических отходов располагают системой автоматического отключения подачи отходов в случае отклонения основных рабочих условий от норм, установленных в предписаниях. Это включает в себя как минимум окись углерода в выводной трубе, температуру

сжигания и, как правило, избыточный кислород, скорость газа сгорания, ключевые параметры контроля APCs и другие установленные разрешительными органами параметры, необходимые для доказательства соответствия требуемым стандартам технических характеристик.

#### **2.1.4.9. Мониторинг**

Постоянное наблюдение и запись необходимы, это касается температуры сгорания, скорости подачи отходов и выходного потока окиси углерода зоны сгорания и состава газов перед выбросом в атмосферу. Это основные параметры, определяющие правильную работу системы.

#### **2.1.5. Технологии FEROTECH**

Твердые и жидкие отходы пестицидов, агрохимикатов и удобрений - токсичные и инфицированные медицинские отходы (отходы, вырабатываемые в больницах и клиниках) – уничтожаются в данной установке с неукоснительным соблюдением требований Европейской Директивы по сжиганию отходов или равноценного предписания, не допускающего каких-либо отклонений.

Технология вращающейся печи наиболее приемлема для опасных отходов.

Высокотемпературная адиабатическая тепловая обработка FEROTECH является установкой модульного типа. Система, обрабатывающая отходы, обладает разнообразными возможностями, в том числе - обработки отходов.

В установке имеются следующие конструкционные решения:

- препятствие выбросу летучей золы;
- газонепроницаемый кожух (отсутствие отверстия для подсоса воздуха способствует контролю процесса высокоэффективного сгорания);
- постоянное размешивание отходов в сочетании с длительным временем удержания не пропускает несгоревшие твердые частицы;

- быстрое охлаждение отработанного газа не допускает образования диоксинов;

- огнеупорный материал из готовых блоков высокой плотности гарантирует простую и экономичную замену. При этом следует обратить особое внимание на высокие эксплуатационные характеристики барабанной печи - используется специальный огнеупорный материал, применяемые в космической технике, что обеспечивает высокий срок службы термозащиты барабанной печи (по информации FEROTech замена термоизолирующих модулей может производиться 1 раз в полтора года при условии непрерывной работы печи);

- низкие эксплуатационные затраты;

- технологический процесс обеспечивает полное соответствие Директиве ЕС по отходам - 2000/76/ЕС.

#### **2.1.5.1. Основные характеристики установки**

Установка по тепловой обработке, дизайну и технологии обеспечивает следующие важные и уникальные характеристики:

Защитный загрузочный шлюз, уменьшающий риск возникновения встречного пламени и выхода дыма в камеру тепловой обработки.

Специальная медленная транспортировка золы и размешивание отходов, обеспечивающая максимальное сжигание и низкую степень переноса летучей золы.

Встроенная камера сжигания золы, обеспечивающая полное сгорание золы.

Специальная вторичная камера поддерживает эффективное минимальное время удерживания в течение 2 сек. при требуемой температуре.

Специально спроектированная огнеупорная футеровка из химически стойких сборных элементов.

Модульный дизайн облегчает транспортировку и сборку.

Система полного автоматического контроля, снижающая потребность в обслуживающем персонале, и обеспечивающая 100% контроль процесса термической обработки, соответствующий любому требованию к выбросу отходов.

Производительность установки составляет до 200 кг/ч, в зависимости от энергетического содержания отходов.

Рабочие свойства установки: постоянно 24 ч/сутки

#### **2.1.5.2. Типы отходов**

Установка позволяет уничтожать жидкие и твердые отходы пестицидов, а также медицинские отходы.

#### **2.1.5.3. Рабочая температура**

Первичная камера (барабанная печь): 800 -1000 °С,

Вторичная камера: мин. 850 °С, 1100 °С, 1200 °С, 1400 или мин. температура в зависимости от регулировки,

Минимальное время удержания: 2 секунды.

#### **2.1.5.4. Система борьбы с загрязнением**

система обработки отработанных газов, спроектированная в соответствии с составом отходов и требованиями, состоит из

- фильтра газоочистки с добавлением нейтрализующих и поглощающих реагентов,

- приточно-вытяжного вентилятора,

- выводной трубы.

#### **2.1.5.5. Система обработки отработанных газов**

Система обработки отработанных газов, включает тушитель или системы сухих фильтров, используемые для широкого диапазона различных типов отходов с учетом таких параметров как

- температура отработанного газа,
- состав отработанного газа, анализ, наблюдение и запись параметров отработанного газа.

Камера дожигания - вторичная камера. Температура выше 850 °С.

Уменьшение двуокиси азота ( $\text{NO}_x$ ) достигается реакцией SNRC с помощью раствора мочевины.

Процесс очистки объединяет различные технологии, указанные ниже:

- реакторная установка; очистка газа основана на введении химического компонента, основанного главным образом на двууглекислом натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), размешанного должным образом с активированным углем. Газ обрабатывается при температуре от 200°С до 300°С, со временем удержания более 1 сек. Концентрация загрязняющего вещества снижается на 95%;

- системы фильтров газоочистки с температурой выше 180°С в зависимости от выбора материала фильтра;

- анализ отработанных газов и наблюдение/запись. Постоянный анализ отработанного газа и наблюдение/запись системы доступны для следующих параметров с преобразованием в стандартные условия:

- кислород  $\text{O}_2$  - сухой и влажный,
- окись углерода  $\text{CO}$ ,
- двуокись углерода  $\text{CO}_2$ ,
- общее количество пыли (частицы),
- газообразные и парообразные органические вещества, выраженные как общий органический углерод ООУ (ТОС),
- соляная кислота  $\text{HCl}$ ,
- двуокись серы  $\text{SO}_2$ ,

монооксид азота NO и диоксид азота NO<sub>2</sub> с преобразованием в NO<sub>2</sub> для представления NO<sub>x</sub> в комплекте с: системой отбора проб, анализаторами и системой калибровки;

-наблюдение за преобразованием данных, графом тенденций и другими формами визуализации на экране и/или бумаге (актуальные параметры, средние, максимальные или минимальные параметры);

-хранение данных;

-статистические отчёты (ежечасно, ежедневно, еженедельно, ежемесячно, ежегодно или партиями);

-наблюдение, хранение и представление данных обычно являются составной частью системы контроля и сбора данных для установки;

Все данные станций подвержены наблюдению и контролю для обеспечения правильной работы установки.

#### **2.1.5.6. Система сжатого воздуха**

Воздушный компрессор поставляется в контейнере в уже собранном виде с различным оборудованием (сушка, резервуар, трубы, электрические соединения и т.д.):

винтовой компрессор - (1x180 Нм<sup>3</sup>/ч),

фильтрация,

сушка,

воздухосборник 1500 л,

технологические соединения 1",

соединительные трубы внутри контейнера,

электрические соединения внутри контейнера,

трубы (гибкие, обычные со специальным соединением, вентили...)

для соединения контейнера и установки,

главный электрический распределительный щит, кабели электропитания и кабельные коробки;

Э/э требуется: 50-60 кВ - 400V 50 Гц.

Главный электрический распределительный щит поставляется уже в собранном состоянии внутри контейнера и состоит из следующих компонентов:

амперметры,

вольтметры,

главный выключатель,

выключатель дифференциальной защиты,

электромагнитный выключатель и термовыключатель,

выключатель для машин,

выключатель освещения,

кабели электропитания между вышеуказанным щитом и всеми машинами, готовыми к установке,

Требуется аварийный дизель-генератор 50 - 60 кВ.

Резервная мощность LTP: 62 кВ

Установленная первичная мощность (PRP): 59 кВ

Фазы: 3

Напряжение: 400 V

Частота: 50 Гц

Изготовитель двигателя: Perkins / Deutz

Топливо: Diesel

Регулятор частоты вращения: механический

Емкость топливного бака: 120 л

Потребление топлива при 100% зарядке: 18 л/ч

Система для подготовки поглощения реагентов.



Системы обработки отработанных газов установки, объединяющие тушитель или системы сухого фильтра, используемые для широкого диапазона различных типов отходов, требуют определенного количества нейтрализующих и впитывающих реагентов, нуждающихся в подготовке перед впрыскиванием в отработанный газ.

Система, готовая к установке, состоит из следующих компонентов:

- резервуар мочевины с электрическим сопротивлением
- резервуар для смеси реагентов)

Оборудование для хранения, смешивания и впрыскивания

Гибкая труба с предварительной изоляцией (с системой электрообогрева) для соединения контейнера со станцией

Система для закачивания воды: требуется 600 л/ч при запуске.

Тушителю необходима вода для очистки газового потока и уменьшения его температуры.

Система, готовая к установке, состоит из следующих элементов:

- сдвоенный водяной насос,
- водный резервуар 3000 л,
- контроль уровня и давления,
- детали (вентили, фильтр, устройство отключения, измерение параметров потока...),
- наружный вывод 2" 1А,
- гибкая труба с предварительной изоляцией (с системой электрообогрева) для соединения контейнера со станцией,
- контейнер для вспомогательных электрощитовой и операторской.

Все упомянутое выше оборудование поставляется и устанавливается в контейнере. Таким образом, существенно уменьшается время монтажа установки на месте.

Контейнер поставляется с тепло-изолированными стенами, системой обогрева для всех помещений, дверями, освещением, вспомогательным

электрооборудованием и т.д. Внутри контейнера находится операторская, где установлено все необходимое оборудование (стол со стульями, ПК, щит управления, устройство для борьбы с токсичностью отработавших газов, система сигнализации).

Все резервуары для жидкостей, топлива и реагентов спроектированы с учетом снабжения системы в аварийном состоянии и достаточного времени для безопасного выключения установки ( ~ пять часов). Все оборудование и соединения протестированы.

### **2.1.5.7. Система контроля технологического процесса программными средствами.**

Выполняется контроль следующих элементов:

S0 <sub>2</sub>	0 - 250
NO <sub>x</sub>	0 - 250
N <sub>2</sub> O	0 ~ 40 мг/м <sup>3</sup>
CO	0-40 мг/м <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub>	0 - 10 % мин
CH <sub>4</sub>	0-30 мг/м <sup>3</sup>
HC	0-20 мг/м <sup>3</sup>
TOC	0- 20 мг/м <sup>3</sup>
HF	0-20 мг/м <sup>3</sup>
HCl	0-100 мг/м <sup>3</sup>
O <sub>2</sub>	0 - 10 % мин
Скорость	4-10 м/с мин
Температ	100/250/550°
Давление	+ 1-0.5 мбар
Воздух	(7 Нм <sup>3</sup> /ч
калибров	(0.5 л/мин.

очный газ при 0.2 бар)

Выбросы: Выполнение требований Директивы ЕС по токсическим отходам 2000/76/ЕС

Сборка модульной установки в рабочем состоянии.

- 1 Конвейер
- 1 Барабанная печь
- 1 Камера дожига
- 1 Система борьбы с загрязнением воздуха
- 1 Системы обработки отработанных газов
- 1 Реакторная установка
- 1 Системы фильтров газоочистки
- 1 Анализ отработанных газов и наблюдение/запись
- 1 Система контроля и сбора данных для установки.
- 1 Система сжатого воздуха
- 1 Главный распределительный щит, кабели электропитания и кабельные коробки
- 1 Аварийный дизель-генератор
- 1 Система для подготовки нейтрализации и поглощения реагентов
- 1 Система для закачивания воды
- 1 Контейнер для вспомогательных устройств, электрощитовой и операторской
- 3 Контейнер 40 " (макс. вес брутто для транспортировки 20000 кг)
- 1 Контейнер 20 " (макс. вес брутто для транспортировки 14000 кг)

Режим работы установки

- 40 ° C, + 40 ° C

Установка поставляется в упаковке 4 грузовиками (3 контейнера длиной 40"+ 1 контейнер длиной 20").

#### **2.1.6. Специальные модули для работы с твердыми и жидкими пестицидами**

Поставляется дополнительный модуль для термической обработки отходов твердых пестицидов - модульный комплект.

Основные характеристики: Модуль используется в соответствии с ноу-хау, расчетом и технологией термической обработки.

Технические характеристики. Диапазон производительности: до 200 кг/ч (в зависимости от объема вторичных энергоресурсов - LCV)

Тип отходов: Отходы твердых пестицидов

Все виды твердых отходов (в виде порошка либо очень мелкого гранулометрического состава), подлежащие технологической обработке и стабилизации термическим способом.

Эксплуатационный режим установки: постоянный - 24 ч/сутки

Температурный режим:

Основная камера: 800 -1000 °С

Вспомогательная камера: мин. 850 °С, 1100 °С, 1200 -1400 °С либо другая минимальная температура, в зависимости от регулировки

Мин. время удержания: 2 секунды

Система дымовых газов

Система обработки дымовых газов разработана в соответствии с составом отходов и техническими требованиями:

Фильтр камеры газоочистки с добавлением нейтрализующих и поглощающих реагентов

Вентилятор ID

Дымовая труба

Системы обработки дымовых газов

Системы обработки дымовых газов, включающие или тушители или системы сухих мешков, используемые для широкого диапазона различных типов отходов с учетом следующих параметров:

температура дымовых газов

состав дымовых газов

анализ и мониторинг/ регистрация дымовых газов

Камера продуктов сгорания - вспомогательная камера

Температура более 850 °С

Уменьшение окиси азота путем реакции SNRC с применением раствора мочевины

Процесс очистки: процесс очистки объединяет в себе различные технологии, такие, как:

Системы фильтров камеры газоочистки

С температурой от 180 °С до 250 °С.

Системы высокоэффективных сухих воздушных фильтров (HEPA)

Анализ и мониторинг/ регистрация дымовых газов

Системы непрерывного анализа и мониторинга/регистрации дымовых газов рассчитаны на следующие параметры, преобразуемые в стандартные условия эксплуатации:

Кислород  $O_2$  - сухой и влажный

Угарный газ  $CO$

Углекислый газ  $CO_2$

Суммарная пыль (частицы)

Газообразные и парообразные органические вещества, представленные в виде общего органического углерода (ТОС)

Соляная кислота  $HCl$

Сернистый газ  $SO_2$

Окись азота  $NO$  и диоксид азота  $NO_2$

Укомплектованы:

системами отбора проб;

анализаторами;

системами калибровки;

системой мониторинга с преобразованием данных, графом тенденций и другими формами визуализации на экране и/ или бумаге (текущие значения, средние, максимальные либо минимальные значения);

устройством для хранения данных;

системой отчетов (отчеты по данным: ежечасные, ежедневные, еженедельные, ежемесячные, ежегодные либо группами);

мониторинг, хранение и представление данных обычно включены в систему контроля, управления и сбора данных установки.

### **2.1.7. Монтаж и демонтаж установки**

С целью облегчения процесса монтажа и демонтажа установки используемый для транспортировки контейнер имеет соответствующее оснащение. Определенная часть контейнера приспособлена под вспомогательное оборудование.

Для монтажа/ демонтажа требуется соответствующее подъемное устройство.

Расчетное время монтажа установки в период эксплуатации - 5 дней силами 3-х сборщиков- наладчиков и 2-х электриков.

Расчетное время демонтажа установки в период эксплуатации - 5 дней силами 3-х сборщиков - наладчиков и 2-х электриков.

Выбросы: в соответствии с «Директивой ЕС об отходах 2000/76/ЕС», регламентирующей требования к разработчикам технологии и оборудования.

### **Заключение.**

В результате поиска и анализа технологий, пригодных для уничтожения пестицидов, **экспертами была отобрана технология высокотемпературной адиабатической термической обработки (ВАО)**, осуществляемая в мобильной установке модульного типа, разработанной Флорентийским университетом и внедряемой на рынке итальянской компанией FEROftech. Выбранное техническое решение основывается на базовой установке модульного типа для сжигания токсичных отходов, дооснащенной специальным модулем для сжигания твердых и жидких пестицидов и других галогенсодержащих токсичных отходов и отвечает поставленной проектом основной задаче.

## Приложение А к разделу 2.1

Состав комплекта модульного оборудования для деструкции жидких пестицидов:

в рабочем состоянии.

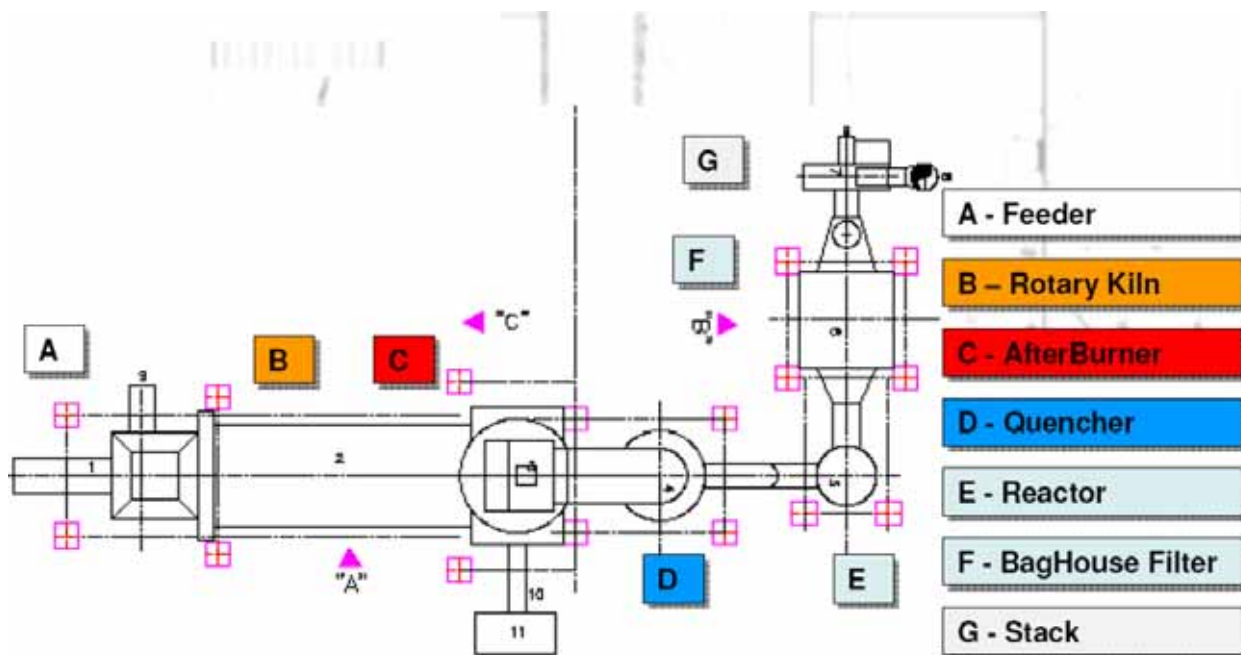
- 1 Специальное устройство подачи жидких отходов
- 1 Камера сгорания жидких отходов
- 1 Система дымовых газов
- 1 Системы обработки дымовых газов
- 1 Реакторная система
- 1 Системы фильтров камеры газоочистки
- 1 Анализ и мониторинг/ регистрация дымовых газов
- 1 Система контроля, управления и сбора данных установки
- 1 Система сжатого воздуха
- 1 Система подготовки нейтрализующих и поглощающих реагентов
- 1 Система закачивания воды
- 1 Контейнер 40 " (макс. общая нагрузка при транспортировке: 20000 кг)

Модуль поставляется в упакованном виде в количестве 1 грузовой автомашины (1 контейнер) (длиной 12 метров).

Рабочий режим модульного оборудования.

- 40 ° C, +40 ° C

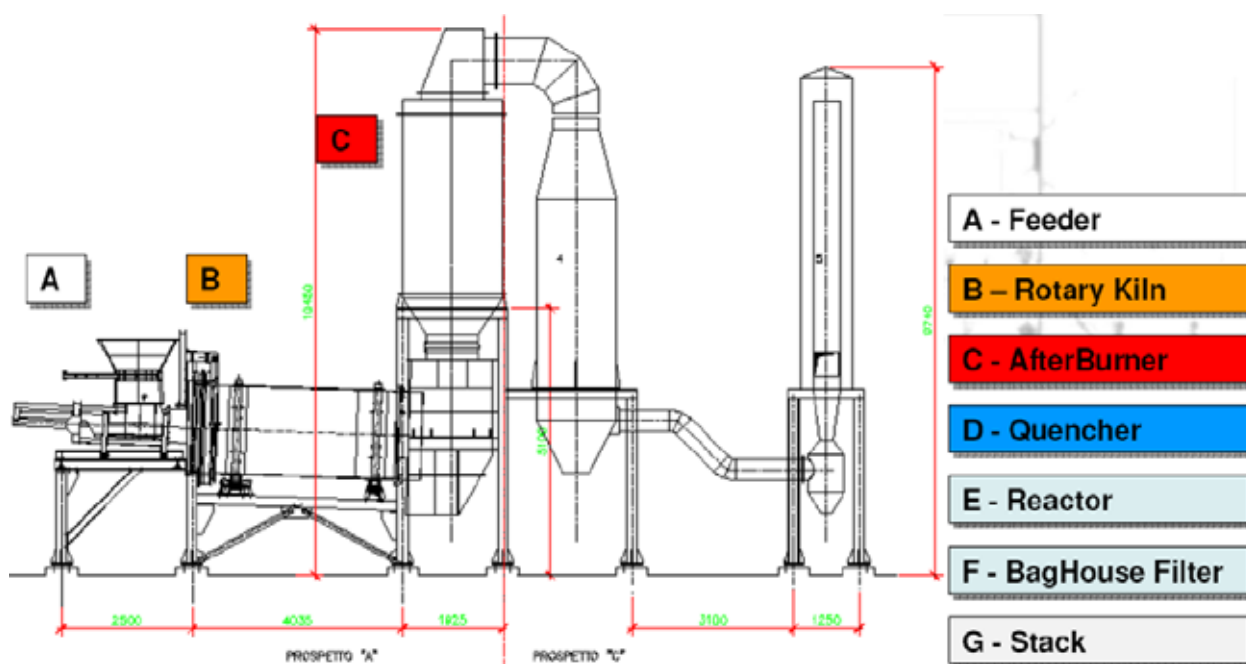
Общая схема компоновки установки (вид сверху)



- A - Устройство подачи отходов.
- B - Барабанная печь.
- C - Камера дожига.
- D - Системы обработки отработанных газов
- E - Реакторная установка
- F - Системы фильтров газоочистки
- D - труба



Общая схема компоновки установки (вид сбоку)



A - Устройство подачи отходов.

B - Барабанная печь.

C - Камера дожига.

D - Системы обработки отработанных газов

E - Реакторная установка

F - Системы фильтров газоочистки