

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГАЗУ**

РОССОХА АНДРІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК: 620.9: 66.094.3: 504.054

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ СТІЙКИХ
ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ ТА РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ
ЇХ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ**

05.14.06. Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Київ - 2024

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі захисту атмосферного повітря від забруднення Інституту газу Національної Академії Наук України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор, академік НАН України
Карп Ігор Миколайович, Інститут газу НАН України

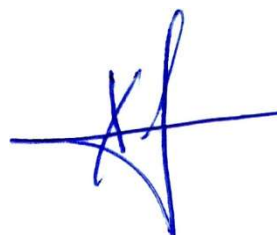
Офіційні опоненти: **П'яних Костянтин Євгенович**, доктор технічних наук, завідувач відділу технологій альтернативних палив, Інститут газу НАН України,
Тимошенко Андрій Володимирович, доктор технічних наук, провідний науковий співробітник лабораторії тепломасообмінних процесів та устаткування, Інститут технічної теплофізики НАН України

Захист відбудеться 11 червня 2024р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.225.01 в Інституті газу НАН України за адресою: 03113, м. Київ, вул. Дегтярівська, 39, тел. +38 044 456 4471.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту газу НАН України за адресою: 03113, м. Київ, вул. Дегтярівська, 39, 2-й поверх.

Автореферат розісланий ____ травня 2024р.

Учений секретар спеціалізованої
Вченої Ради Д 26.225.01



к.т.н. Ховавко О.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Керуючись основними ідеями та принципами Конференції ООН з навколишнього середовища та розвитку, Україна вже у перші роки після оголошення своєї Незалежності визначилася стосовно свого наміру щодо переходу до сталого розвитку, при якому має бути забезпечено збалансоване рішення багатьох природоохоронних проблем, зокрема, у сфері поводження з небезпечними хімічними речовинами.

Якщо розглядати діяльність, яка здійснюється в Україні у сфері хімічної безпеки у цілому, то вона, у значній мірі, визначається її міжнародними обов'язками після приєднання до основоположних у цій сфері міжнародних конвенцій та угод. Значним кроком у напрямку вирішення проблеми стійких органічних забруднювачів (СОЗ) в Україні стало підписання у 1998 році Протоколу про СОЗ до Конвенції Європейської Економічної Комісії ООН щодо транскордонного забруднення повітря на великі відстані. Навесні 2001 року Україна прийняла участь у підписанні Стокгольмської конвенції про СОЗ, яку було розроблено під егідою Програми ООН з навколишнього середовища.

Одним з базових зобов'язань країн за Стокгольмською конвенцією про СОЗ є запобігання або зменшення викидів антропогенними джерелами стійких органічних забруднювачів. Кожна Сторона конвенції має розробити план дій щодо ідентифікації, визначення властивостей і розв'язання питань стосовно викидів СОЗ та сприяти застосуванню наявних, необхідних і практичних заходів, які могли б оперативним чином забезпечити ліквідацію джерела викидів СОЗ, або реальне і істотне зменшення рівня їх небезпеки.

План дій має спиратися на повну і достовірну інформацію щодо найбільш характерних для країни джерел викидів СОЗ та особливостей виробництва, які призводять до їх викидів. Заходи плану мають базуватися на найкращих доступних методах та практиках, ефективність яких підтверджена світовим досвідом.

Особливої уваги потребують токсичні хлорорганічні відходи. Перспективною технологією знешкодження яких є деструкція в хімічно активному розплаві, зокрема, в розплавах солей лужних металів. Цей процес потребує менших витрат допоміжної енергії, значно простішої системи газоочищення. Розроблення технологій та обладнання для деструкції в розплавах солей лужних металів надає засоби ефективного знешкодження токсичних хлорорганічних компонентів небезпечних відходів.

Перші вагомі результати використання розплавів лужних металів можна віднести до 70-х років ХХ століття. Так, компанія Rockwell використала цей процес для газифікації вугілля. В той же період Rockwell демонструє ефективність застосування розплаву солей для знешкодження поліхлорованих

дифенілів та пестицидів, а фірма Kellogg здійснила газифікацію напівмазутів в розплаві їдкового натру. За результатами випробувань було висунуто гіпотезу про те, що іон натрію становиться між кільцями ароматичних вуглеводнів і запобігає їх поліконденсації, а водяний пар у присутності розплаву луку сприяє розкладенню ароматичних вуглеводнів з утворенням водню та метану.

Великий досвід розроблення лабораторних та дослідно-промислових установок окислювання в розплаві солей накопичено в Energy Technology Engineering Center (ETEC), Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Oak Ridge National Laboratory (ORNL). Так, в 1990-х роках LLNL було продемонстровано, що розплав солей може ефективно застосовуватись для деструкції змішаних відходів оливо.

Попередній досвід розроблення технологій знешкодження токсичних хлорорганічних відходів в розплавах солей лужних металів показав, що такий розплав забезпечує ефективний тепло- та масообмін з теплоносієм, в результаті чого досягається повна термодеструкція високомолекулярних сполук при змінюванні окислювально-відновлювального потенціалу робочого середовища в широких межах. Згадані переваги використання таких розплавів було підтверджено в цій роботі під час дослідно-промислових випробувань технології та обладнання для термічного знешкодження непридатних та заборонених до використання хімічних засобів захисту рослин. На тому ж обладнанні було проведено експериментальні дослідження щодо термодеструкції та нейтралізації препаратів дихлордифенілтрихлорметилметану (ДДТ) в розплаві суміші солей лужних металів. Результати експериментів показали можливість зниження питомих енергозатрат у порівнянні з інертними розплавами та високу ефективність зв'язування розплавом хлору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Представлені в дисертаційній роботі результати отримані у Інституті газу НАН України. Проведені дослідження є складовими частинами виконаних науково-дослідних тем:

НДР 327В “Дослідження процесів газифікації вуглецьвміщуючих матеріалів в розплавах сполук лужних металів з метою розроблення ефективних технологій утилізації енергетичного потенціалу відходів та знешкодження їх токсичних компонентів”, 2010 – 2012 роки.

НДР 319В “Розробка наукових та технологічних засад зниження обсягу небезпечних промислових відходів, їх знешкодження та технологічної утилізації”, 2007 – 2009 роки.

НДР 301В “Створення науково-методичних основ визначення обсягів викидів стійких органічних забруднювачів промисловими об'єктами та оптимізації технологічних рішень щодо знешкодження СОЗ-вміщуючих відходів”, 2003 – 2005 роки.

НТР Договір № 49-04 “Техніко-економічне обґрунтування заходів Національного плану дій по впровадженню в Україні Стокгольмської конвенції про СО₂ щодо застосування спеціалізованих технологічних комплексів для термохімічного знешкодження СО₂-вміщуючих хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР) та забруднених ними ґрунтів”, 01.10.2004р. – 31.10.2005р.

НТР Договір № 0.060081.441.05 “Розроблення проектно-конструкторської документації на дослідно-промисловий зразок технологічного комплексу для знешкодження непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР) та інших токсичних відходів продуктивністю 100 кг/год”, 22.08.2005р. – 15.03.2006р.

НТР Договір № 36-09 “Реконструкція та технічне переоснащення полігону ТПВ № 5 в с. Підгірці Київської області. Розроблення технології іммобілізації токсичних компонентів фільтрату полігону твердих побутових відходів”, 14.08.2006р. – 29.11.2006р.

НТР Договір № 03-08 “Розроблення технологічного регламенту термічного знешкодження непридатних та заборонених до використання хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР)”, 17.03.2008р. – 31.10.2008р.

Результати роботи використані при розробці та оновленні Національного плану України щодо імплементації Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі (2004 – 2012рр.).

Розроблені технології були використані при реалізації та оптимізації технологічних рішень щодо знешкодження СО₂ та токсичних компонентів відходів.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у дослідженні процесів термічної деструкції СО₂ та розроблення оптимальних технічних рішень для їх знешкодження; підвищенні ефективності використання енергетичних ресурсів на основі оптимізації методів термодеструкції; визначенні найбільших джерел емісії СО₂ в галузях металургії, енергетики, переробки відходів в Україні та розробленні заходів та рекомендацій з їх попередження/скорочення.

Для досягнення визначеної мети були поставлені такі задачі:

- визначити найбільш розповсюджені речовини СО₂ в теплоенергетичному секторі України та найбільші джерела емісії СО₂;
- дослідити процеси деструкції вуглецевмісних матеріалів, забруднених СО₂, при їх знешкодженні в розплавах солей лужних металів;
- експериментально визначити кількісні співвідношення, що характеризують ефективність процесу деструкції та газифікації вуглецевмісних матеріалів, забруднених СО₂, в розплавах солей лужних металів;
- розробити технічні та конструктивні рішення для знешкодження вуглецевмісних матеріалів, забруднених СО₂, в розплавах солей лужних металів.

Об'єктом дослідження є механізми деструкції токсичних хлорорганічних речовин в розплавах солей лужних металів.

Предметом дослідження є оптимальні технічні рішення з енергетично ефективного та екологічно безпечного знешкодження СОЗ.

Методи дослідження. Аналітичне дослідження, числове моделювання процесів на основі термодинамічних розрахунків, експериментальне дослідження на лабораторному стенді, промислові дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі вперше отримано такі результати:

- проведено термодинамічний аналіз процесів газифікації вуглецевмісної сировини, забрудненої СОЗ, у розплаві солей лужних металів та аналіз енергетичної ефективності при використанні евтектичної суміші солей лужних металів;

- експериментально визначені основні параметри процесів деструкції токсичних складових вуглецевмісних матеріалів, забруднених СОЗ, при їх знешкодженні в розплавах солей лужних металів;

- розроблені технічні і конструктивні рішення для знешкодження СОЗ, що дозволило реалізувати екологічно безпечні параметри проведення процесу.

Практичне значення одержаних результатів зумовлене комплексним характером дослідження. В дисертаційній роботі вирішується актуальна науково-практична задача, що пов'язана з розробкою енергоефективної технології утилізації енергетичного потенціалу відходів та вирішенням проблеми утилізації їх токсичних компонентів з мінімізацією техногенного впливу на навколишнє середовище та здоров'я людини.

Особистий внесок здобувача. Аналітичні та розрахункові дослідження, що увійшли у дисертаційну роботу, виконані безпосередньо автором в Інституті газу НАН України. Розробка методик досліджень, опрацювання отриманих результатів та їх узагальнення зроблені автором самостійно. Дві роботи опубліковані автором особисто, без співавторів, інші результати опубліковані разом з іншими дослідниками.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися на науково-технічних конференціях та семінарах в Україні та за кордоном, а саме: на VII конкурсі науково-технічних проєктів молодих вчених "Інтелектуальний потенціал молодих вчених – місту Києву" (Київ, 2007р.); 9th International HCN & Pesticides Forum, (Chisinau, Republic of Moldova, 2007); Міжнародній науково-практичній конференції "Енергоефективність – 2010" (Київ, 2010р.); Міжнародній науково-практичній конференції "Енергоефективність – 2013" (Київ, 2013р.)

Публікація результатів роботи. Основні матеріали дисертації відображені у 11 опублікованих наукових роботах: 8 публікацій – у наукових журналах, з них 1

стаття опублікована одноосібно, без співавторів, і 1 публікація – стаття у англomовному виданні, 3 публікації – у тезах докладів наукових конференцій, 2 публікації – у виданнях Scopus.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, переліку умовних позначень та скорочень, 4-х основних розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертації становить 174 сторінки тексту, дисертація містить 20 таблиць, 26 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані мета і задачі дослідження, визначена наукова новизна проведеної роботи, наведені найважливіші результати дослідження і їх практичне значення.

У **першому розділі “Аналіз стану проблеми СОЗ та обґрунтування напрямку роботи”** наводиться аналітичний огляд можливих шляхів надходження СОЗ в навколишнє середовище в результаті «ненавмисного виробництва», тобто через викиди в повітря, скиди в водні об'єкти та в складі відходів. Результати постійних досліджень дають змогу розширювати перелік СОЗ, що мають значущий вплив на довкілля та джерел їх емісії. На сьогодні до цього переліку віднесені гексахлорбензол (ГХБ), гексахлорбутадиєн, пентахлорбензол (ПeХБ), поліхлоровані дифеніли (ПХД) та поліхлоровані дібензо-п-діоксини й дибензофурані (ПХДД/ПХДФ). Постійно також розширюється перелік джерел емісії СОЗ. Для уніфікації звітності та створення єдиних методичних засад оцінки викидів СОЗ для всіх країн-сторін Стокгольмської конвенції було запропоновано єдину систему класифікація джерел емісії СОЗ, яка складається із груп, категорій та класів. До певних груп джерела викидів віднесені за ознаками приналежності до тих чи інших галузей або видів діяльності. Категорії джерел класифікуються в залежності від об'єкту переробки, а клас джерел встановлюються виходячи з особливостей організації діяльності та технологічного процесу.

Останній раз комплексна інвентаризація емісії СОЗ в Україні проводилося в 2003-2004 роках під час розробки першої редакції Національного плану дій щодо виконання Стокгольмської конвенції про СОЗ. Визначення істотних для України джерел емісії СОЗ здійснювалося на основі аналізу статистичних даних та достовірних експертних оцінок щодо обсягів діяльності та специфіки технологій тих чи інших виробництв.

На основі критичного аналізу сукупних даних та методики оцінки емісії СОЗ обґрунтовано вибір об'єктів дослідження та сформульовано його завдання.

Другий розділ “Дослідження найбільших джерел та типів СОЗ, їх накопичення в Україні”. Важливим елементом інвентаризації СОЗ є визначення обладнання, забрудненого ПХД. Вибір методу визначення ПХД залежить від цілі аналізу. Якщо потрібно знати сумарний чи груповий вміст ПХД, то використовуються прості методи. Якщо ж ставиться завдання встановлення токсичних властивостей конкретного зразка, тоді застосовуються більш складні та дорогі методи визначення найбільш токсичних представників ПХД. Оскільки потрібно було перевірити десять тисяч одиниць обладнання, мною використовувався лабораторний аналіз експрес методом. У цьому експрес-тесті (рисунок 1) визначалась наявність Cl^- у зразку, що досліджується.

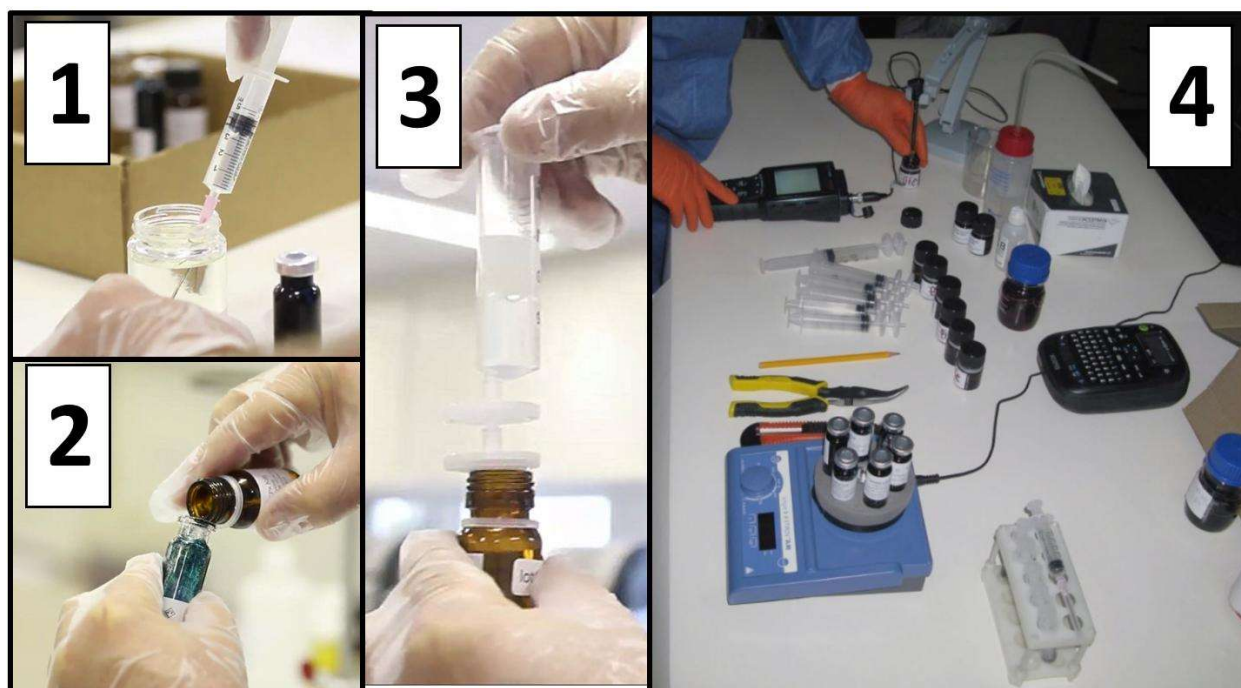


Рисунок 1. Лабораторне проведення експрес-тесту для визначення обладнання, забрудненого ПХД (1 – відбір 10ml зразка, 2 – додавання 5ml $C_{12}H_9Na$, 3 – розділення 20 ml фракцій розчину та екстракту, 4 – вимірювання концентрації Cl^-).

Подальший аналіз відібраних проб визначається іншими лабораторними методами серед яких є: газо-рідинна хроматографія (ГЖХ) з використанням селективного до хлор містких сполука електронно-захватного детектора (ЕЗД); поєднання газової хроматографії (ГХ) з мас-спектрометрією (МС). Завдання аналізу полягає в тому, щоб визначити, скільки компонентів присутній в тій чи іншому середовищі (воді, ґрунті, повітрі) і скільки кожної сполуки міститься у суміші. Таке завдання може виконати тільки прилад із поєднанням хроматографії з мас-спектрометрії.

В результаті проведених досліджень виявлено обладнання, що містить або забруднене CO_3 . Створено реєстр підприємств в яких наявне електротехнічне обладнання або синтетичні рідини з ПХД (рисунок 2). Розроблено інформаційно-аналітичну систему (ІАС) централізованого збору та обробки інформації щодо CO_3 в Україні.

Проведено аналіз інформації про обладнання, що містить ПХД, а також інші види застосування ПХД або їх джерела.

НЦПНВ

Пошук Фільтр Сервіс Навігатор

Найменування організації-складача інформації: **Ладжинська ТЕС ВАТ "Західенерго"**

Поштова адреса: 24321, Вінницька обл., м. Ладжин, Тростянецький р-н, вул. Наконечного, 173

№ документа: 1-5

Коди організації-складача						
за ЄДРПОУ	(КОАТУУ)	(КВЕД)	(КФВ)	(КОПФГ)	(СПОДУ)	
2	3	4	5	6	7	
05470928	510600000	40.10.1	20	520	6024	

Режим: Внесення даних та їх редагування Перегляд даних

Трансформатори, які містять ПХД
 Конденсатори, які містять ПХД
 Синтетичні рідини, які містять ПХД
 Додатково

Трансформатори

Код марки	Найменування марки	Всього штук	В тому числі :					
			в експлуатації	в резерві	виведені з експлуатації	з них зберігається		
А	Б	1	2	3	4	5	6	7
108	ТНЗП-630/10	7	6	1	0	0	0	0
000	Всього	7	6	1	0	0	0	0

Кількість виведених із експлуатації трансформаторів, з яких було злиго синтетичну рідину, що містила ПХД: 0 штук

Керівник підприємства: Алтухов Г.І.

Виконавець: Шамаль Н.С.

Номер факса: (04343)6-19-00

№ телефону: 8-(04343)-6-53-87

Адреса електронної пошти: pto@lates.west.energy.gov.ua

№ звіту: 1 / 127 кількість звітів:

Рисунок 2. Інтерфейс користувача електронного реєстру підприємств, у яких наявне електротехнічне обладнання з СОЗ (ПХД).

В таблиці 1 приведено перелік та кількість всіх типів технічних синтетичних рідин, що містять СОЗ (ПХД), наявних на підприємствах України.

Таблиця 1.
Синтетичні рідини з ПХД.

Синтетичні рідини з СОЗ (ПХД)	Всього, кг	В тому числі :				
		В резерві	Відпрацьовано	З них зберігається :		
				В приміщенні	На подвір'ї підприємства	В спеціально відведеному місці (полігоні)
Всі синтетичні рідини	278683	158620	59484	78262,7	3600	0
Аскарел	12000	2400	0	4800	0	0
Гексол	177,2	177,2	0	0	0	0
Делор	8680	0	0	8680	0	0
Клофен	304,8	304,8	0	0	0	0
Піранол	4195	4195	0	0	0	0
Совол	867,2	741	0	126,2	0	0
Совтол	247459	150802	59484	59656,5	3600	0
Трихлордифеніл	5000	0	0	5000	0	0

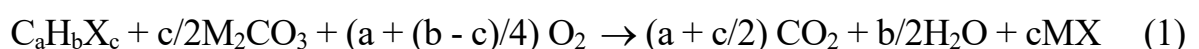
В таблиці 2 приведено детальний звіт щодо кількості та типів обладнання, в яких є СОЗ (ПХД), в розрізі промислових комплексів України.

Таблиця 2.
Обладнання з ПХД.

	Кількість трансформаторів			Кількість конденсатрів		Кількість синтетичних рідин	
	шт.	%	ПХД(кг)	шт.	%	кг	%
ПРОМИСЛОВИЙ КОМПЛЕКС	667	100,0	1338032,0	27146	100,0	232436	100,0
Харчова промисловість та перероблення сільськогосподарських продуктів	53	7,9	72903,0	1712	6,3	0,0	0,0
Виробництво шкіри та шкіряного взуття	10	1,5	12358,0	125	0,5	0,0	0,0
Виробництво деревини та виробів з деревини	8	1,2	11380,0	194	0,7	0,0	0,0
Целюлозно-паперова промисловість; видавнича справа	0	0,0	0,0	103	0,4	0,0	0,0
Виробництво коксу, продуктів нафтоперероблення та ядерного палива	5	0,7	1025,0	1356	5,0	0,0	0,0
Хімічне виробництво	12	1,8	26550,0	2926	10,8	12560,0	5,4
Виробництво гумових та пластмасових виробів	96	14,4	166048,0	305	1,1	64861,2	27,9
Виробництво інших неметалевих мінеральних виробів	8	1,2	10028,0	699	2,6	0,0	0,0
Металургія та оброблення металу	300	45,0	675306,0	7205	26,5	30197,5	13,0
Виробництво машин та устаткування	144	21,6	277747,0	8002	29,5	124817	53,7
Виробництво електричного та електронного устаткування	0	0,0	0,0	27	0,1	0,0	0,0
Виробництво транспортного устаткування	27	4,0	73627,0	3551	13,1	0,0	0,0
Інше виробництво, не віднесене до інших угруповань	0	0,0	0,0	35	0,1	0,0	0,0
Текстильна промисловість та пошиття одягу	4	0,6	11060,0	906	3,3	0,0	0,0

За результатами роботи було вперше в Україні проведено повну інвентаризацію енергетичного обладнання, яке містить СОЗ, та технічних рідин, що містять або забруднені СОЗ, та підлягають подальшому знешкодженню.

У третьому розділі “Дослідження технології знешкодження СОЗ методом окислення в розплаві солей лужних металів” розглянута перспективна альтернатива спалювання – технологія знешкодження СОЗ методом окислення в розплаві солей лужних металів. При використанні цього методу органічні сполуки, у тому числі галогени, що містять сірку або фосфор, повністю окислюються в розплаві солей. На відміну від високотемпературного спалювання, таке окислення йде без утворення летких шкідливих сполук типу діоксинів. Загальний вигляд хімічної реакції, що протікає при деструкції галогено-вмісних органічних сполук у розплаві карбонатів лужних металів можна представити наступним чином:



де X – це один з елементів ряду галогенів; M – один з лужних металів.

Встановлено, що в Україні одним з найпоширеніших синтетичних рідких діелектриків що застосовувався в електричному обладнанні є совол. Це суміш молекул дифенілу різного ступеня хлорування $C_{12}H_6Cl_4$ – 20%, $C_{12}H_5Cl_5$ – 50%, $C_{12}H_4Cl_6$ – 20%, $C_{12}H_3Cl_7$ – 10% (рисунок 3).

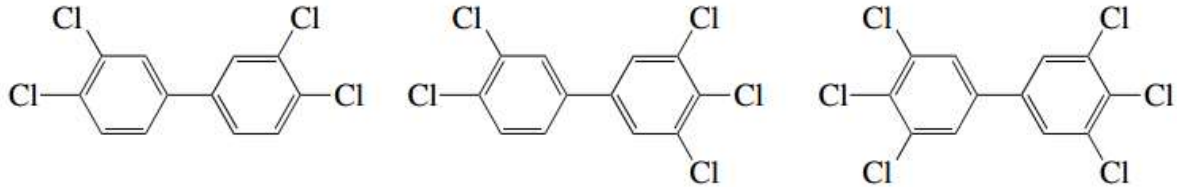
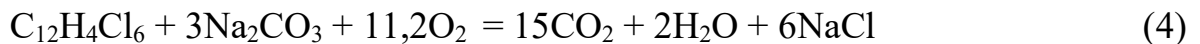
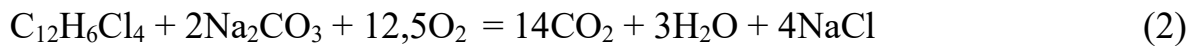
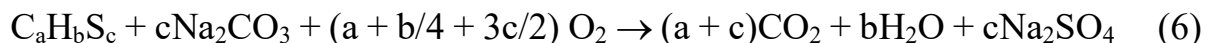


Рисунок 3. Структура найбільш токсичних поліхлорованих дифенілів:
 $C_{12}H_6Cl_4$, $C_{12}H_5Cl_5$, $C_{12}H_4Cl_6$.

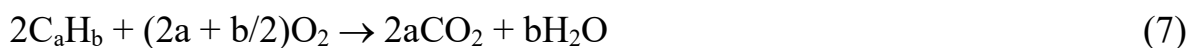
В результаті дослідження встановлено, що розклад складових соволу поліхлорованих дифенілів в розплаві солі лужного металу (Na_2CO_3) відбувається відповідно до реакцій:



Окиснювачем за цією реакцією є кисень повітря. Процес протікає при температурах 850–950°C. Такий температурний режим дозволяє уникнути утворення вторинних токсичних речовин. Зв'язані кислі продукти деструкції залишаються в розплаві. Наприклад, процес знешкодження сірковмісних органічних сполук може бути представлений наступною реакцією:



Органічна складова цих речовин розкладається відповідно до наступної реакції:



Якщо в матеріалах, що піддаються нейтралізації, є метали та інші неорганічні компоненти, то вони залишаються в сольовому розплаві і можуть бути легко відокремлені для подальшого видалення.

Відповідно до наведених хімічних реакцій (2) за допомогою програмного комплексу термодинамічного моделювання «HSC Chemistry» проведено розрахунки рівноважного складу продуктів реакції (рисунок 4).

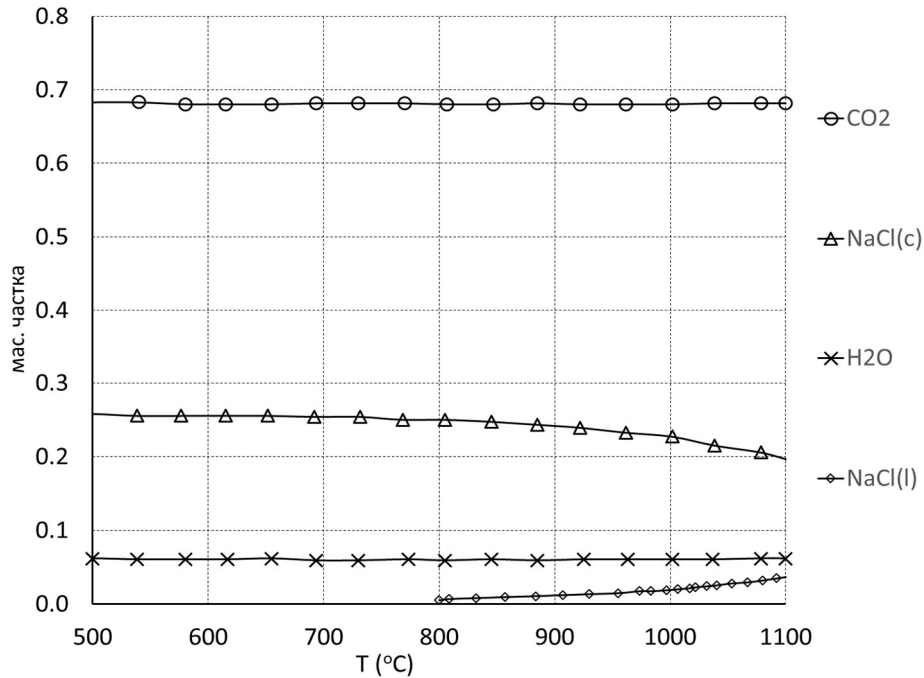


Рисунок 4. Залежність рівноважних концентрацій від температури конженер ПХД $C_{12}H_6Cl_4 + Na_2CO_3$.

При проведенні розрахунків було зібрано дані термодинамічних властивостей ПХД для доповнення баз даних програмних комплексів «Terra» та «HSC Chemistry».

В роботі було встановлено, що більш ефективною реалізацією процесу є використання як робочого розплаву не одного компонента, а суміші солей – евтектики, що складається з 58% Na_2CO_3 та 42% K_2CO_3 . Це дає можливість знизити початкову границю робочого інтервалу температур з 891°C до 710°C, що дозволяє зменшити енерговитрати до 17% у випадках, коли реалізація процесу можлива при більш низьких температурах, наприклад, при знешкодженні пластикової або паперової тари з-під небезпечних відходів.

Для відпрацювання цієї технології було створено лабораторний стенд, представлений на рисунку 5.

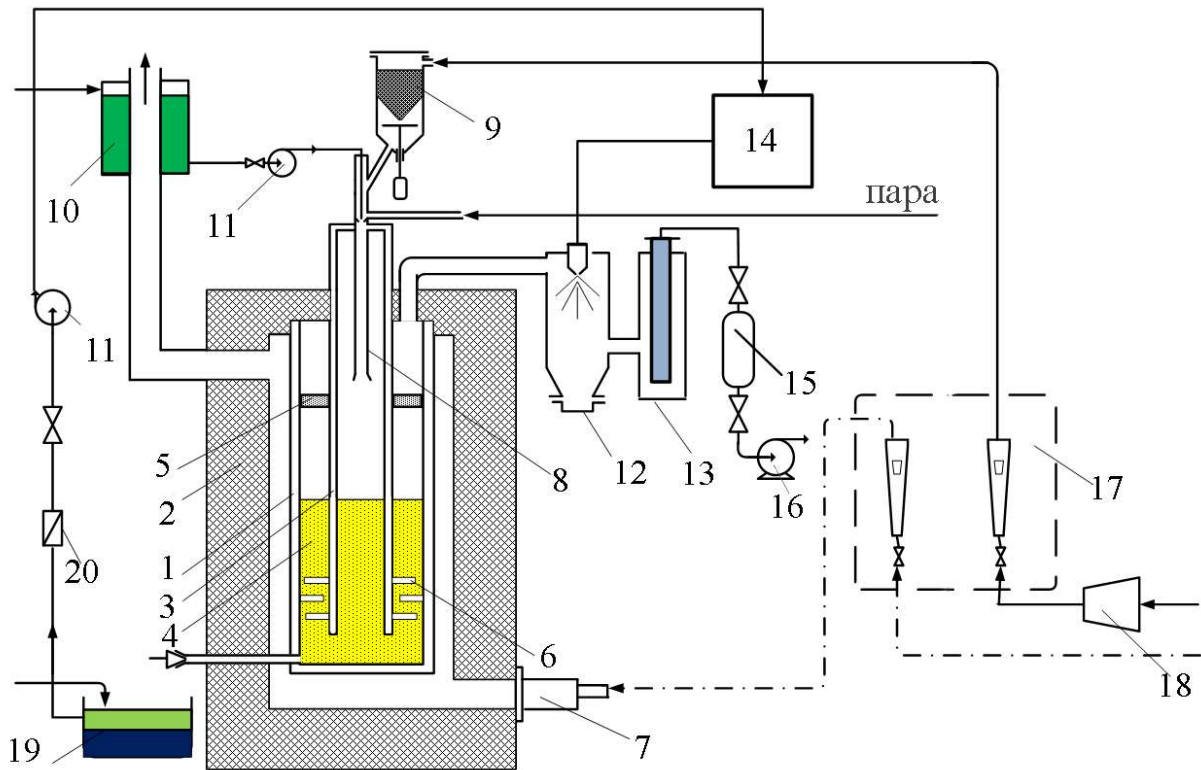


Рисунок 5. Схема лабораторного стану (1 – реактор; 2 – зовнішній теплоізолюваний корпус; 3 – фурма; 4 – розплав; 5 – краплевловлювач; 6 – екрани; 7 – пальник; 8 – форсунка; 9 – дозатор; 10 – ємність рідкої сировини; 11 – насоси; 12 – холодильник; 13 – рукваний фільтр; 14 – ємність з нейтралізуючим розчином; 15 – посуд для проб газу; 16 – ексгаустер; 17 – газорозподільча станція; 18 – компресор; 19 – ємність для відпрацьованого розплаву; 20 – фільтр).

Окремо досліджувалось розроблення ефективних засобів запобігання виносу крапель розплаву.

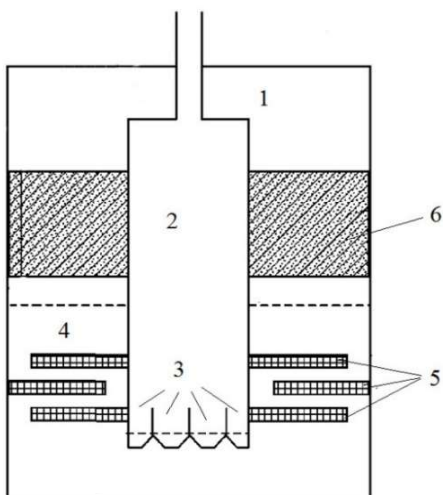


Рисунок 6. Система вловлювання часток розплаву (1 – реактор; 2 – фурма; 3 – розподільчі сопла; 4 – ванна розплаву; 5 – екрани; 6 – краплевловлювач).

Екрани (рисунок 6) призначені для подрібнення газових пазирів і мають отвори: нижній екран має отвори розміром 3-5 мм, середній – 0,9-2 мм, верхній – 0,5-0,8 мм. Подрібнення газових бульбашок покращує масообмін в реакторі та зменшує сили, що виштовхують краплі з розплаву.

На лабораторному стенді було відпрацьовано такі важливі складові технологічні та технічні рішення:

- технологію введення та розподілення по розплаву необхідної кількості сировини та суміші солей;
- визначення засобів підтримки необхідного температурного режиму розплаву 950°C та забезпечення надійної теплоізоляції ванни;
- розробка ефективних методів очищення продуктів газифікації від дрібнодисперсних часток солі, що виносяться триступеневою системою екранів;
- технологію відокремлення від розплаву баластних компонентів відходів при зливів відпрацьованого розплаву.

Була запропонована технологічна схема з двостадійною деструкції соволу: перша стадія, на якій в якості окиснювача використовується водяна пара і друга стадія остаточної деструкції в розплаві солей лужних металів, які виконують роль не тільки теплоносія, а й реагентів для нейтралізації хлору. Технологічна схема відповідного стенду наведена на рисунку 5.

Перша стадія деструкції здійснюється в верхній частині реактору - 1. Через форсунку - 8 в реактор подається попередньо розігрітий димовими газами совтол та водяна пара.

За допомогою термодинамічних розрахунків були виявлені важливі закономірності взаємодії совтолу з водяною парою в діапазоні робочих температур 0-700°C.

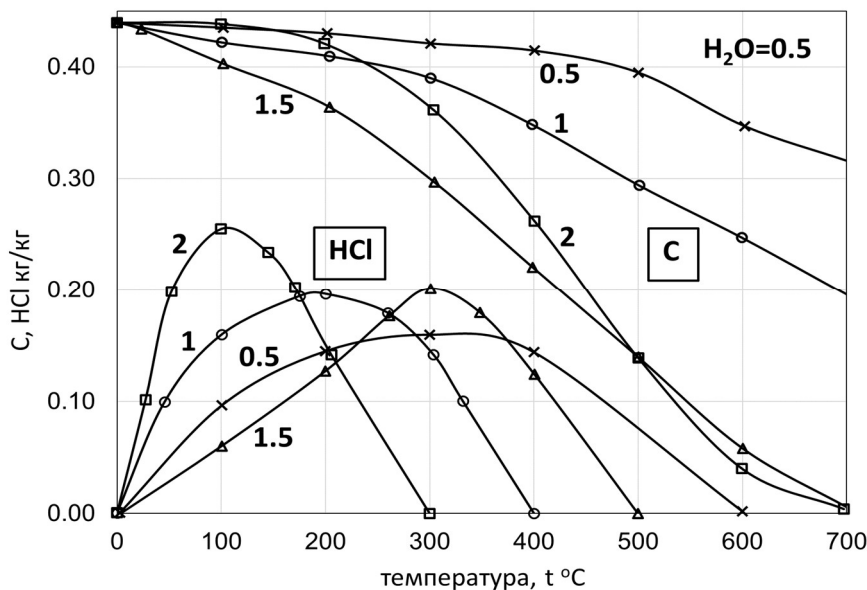


Рисунок 7. Вигорання вуглецю та масовий вихід HCl в залежності від температури.

Розрахунками передбачалось, що в діапазоні температур 0-100°C пар хімічно не взаємодіє з совтолом, а лише передає йому фізичне тепло. У процесі подальшого нагрівання при постійній витраті окислювача з'являється пірогаз, основними компонентами якого є CO, CO₂, CH₄, H₂O, H₂, HCl.

За допомогою програмного комплексу для термодинамічних розрахунків «Terra», було розраховано об'ємний склад отриманого пірогазу та масову частку твердого вуглецю. На рисунку 7 показані результати розрахунку для випадку, коли окислювачем є водяна пара.

Розрахунки показують, що навіть мінімальний вміст O₂ (0,001 кг/кг совтола) призводить до виходу Cl₂ вище за всі допустимі норми. Аналогічна картина спостерігається на всіх температурних рівнях, де у складі палива ще присутній хлор. Тому кисень можна використовувати лише на стадії випалювання вуглецю після повного видалення хлору із шихти. З використанням повітря різко збільшується обсяг пірогазу за рахунок баластного азоту.

З усього вищесказаного випливає, що водяна пара є найбільш прийнятним окислювачем совтолу на стадії окислювального піролізу.

У четвертому розділі Представлено технічну реалізацію знешкодження небезпечних відходів, що містять CO₃ в розплаві солей лужних металів. Технологічний комплекс для знешкодження CO₃ в розплаві солей лужних металів складається з таких блоків (рисунок 8): блок завантаження сировини та допоміжних матеріалів (I); блок барботажної печі (II); блок нейтралізації та очищення димових газів (III); градирня (IV); димосос (V); труба (VI); блок автоматизованої системи управління комплексом (АСУ).

Блок (I) призначений для завантаження сировини та допоміжних матеріалів в барботажну піч і складається з трьох ліній: а) лінія завантаження твердих матеріалів; транспортер стрічкового типу - 14 та шиберний завантажувальний пристрій - 15; б) лінія завантаження пастоподібних та сипких матеріалів: бункер - 8 та шнековий дозатор - 10; в) лінія завантаження рідких матеріалів: ємність - 7 та насос - 9.

Блок барботажної печі (II) призначений для утворення розплаву солей лужних металів, здійснення в ньому термодеструкції та CO₃-вмісних відходів, первинної нейтралізації продуктів деструкції, що містять хлор, окислення пірокарбону та доопалювання палих продуктів деструкції. До складу печі входять піролізна камера - 2, барботажна камера - 1 та камера доопалювання - 3; пальники - П1, П2. Пальник П1 призначений для зануреного спалювання природного газу, пальник П2 – для доопалювання продуктів деструкції.

Блок (III) призначений для охолодження й очищення димових газів від кислих компонентів, парів ртуті й пилу з видаленням продуктів нейтралізації у твердому стані. Блок складається зі скрубера повного випарювання - 4, циклону - 5, рукавного фільтру - 6.

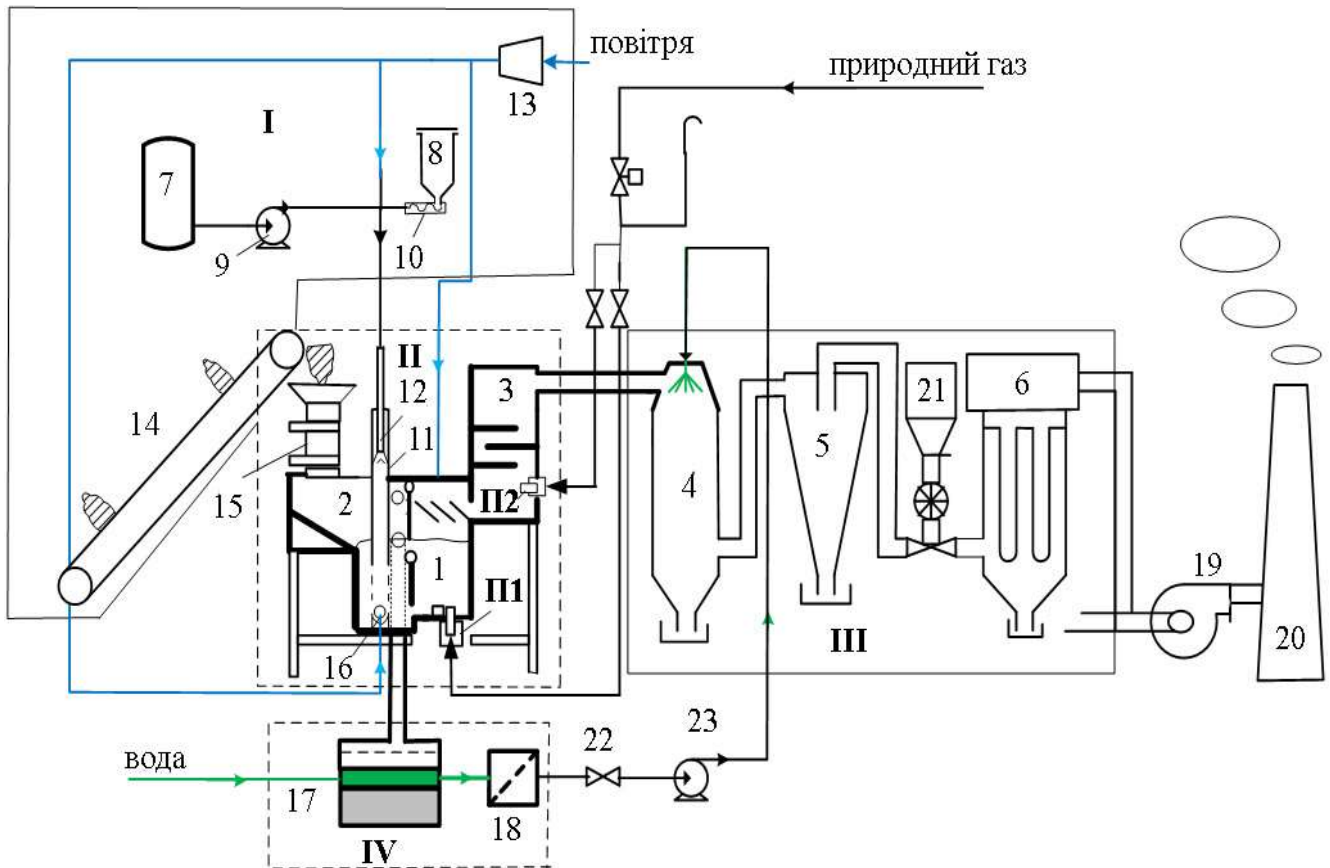


Рисунок 8. Схема знешкодження непридатних та заборонених до використання хімічних засобів захисту рослин та відходів синтетичних СО₂-вмісних олив.

На схемі (рисунок 8): 1 – камера спалювання (підводу енергії); 2 – камера газифікації та нейтралізації; 3 – камера доопалювання; 4 – скруббер повного випаровування; 5 – циклон; 6 – рукавний фільтр; 7 – ємність для рідких відходів; 8 – бункер твердих сипких відходів (дусти); 9 – насос рідких відходів; 10 – шнековий дозатор; 11 – фурма; 12 – форсунка; 13 – компресор; 14 – транспортер; 15 – шлюзова камера; 16 – шнековий вивантажувач із повітряним колектором; 17 – ємність для зливання розплаву; 18 – сепаратор; 19 – вентилятор; 20 – димова труба; 21 – дозатор активованого вугілля; 22 – вентиль; 23 – насос; П1 – занурений пальник; П2 – пальник камери доопалювання.

Блок оброблення розплаву (IV) складається з приймальної ємності - 17 та фільтру - 18. Повітря для пальників та транспортування сипких матеріалів подається від компресора - 13. Основні параметри технологічного процесу наведені у таблиці 3.

Таблиця 3.
Параметри технологічного процесу.

№ п/п	Найменування параметра	Одиниця вимірювання	Значення
Загальні параметри технологічного процесу			
1	Режим роботи		цілодобово
2	Продуктивність	кг/годину	до 100
3	Вологість відходів	%	до 40
4	Вага завантажуваної порції ХЗЗР*	кг	3,5±0,2 кг
5	Періодичність завантаження	хв.	2
6	Вид палива		природний газ
7	Вид окислювача		повітря, кисень
8	Тиск газу в трубопроводі перед пальником зануреної дії	кГс/см ²	1,5
9	Максимальна витрата природного газу	м ³ /годину	60,0
10	Тиск окислювача в трубопроводі перед пальником зануреної дії	кГс/см ²	1,2
11	Максимальна витрата кисню	м ³ /годину	120,0
12	Загальна споживана потужність,	кВт	22
13	Напір вентиляційно-витяжного агрегату, Па		3500 ± 350
14	Витрати нейтралізуючого розчину в скрубєрі повного випарювання	м ³ /годину	0,2
15	рН нейтралізуючого розчину		8,0.
16	Тиск нейтралізуючого розчину	МПа	0,4
17	Температура димових газів на вході в скрубєр	°С	1000 – 1050
18	Температура димових газів на вході в рукавний фільтр	°С	130
19	Ефективність очищення газів від хлористого водню від пилу ($d_i = 2 \div 3$ мкм)	%	99,99

*) ХЗЗР – непридатних та заборонених до використання хімічних засобів захисту рослин

Порядок пуску технологічного комплексу знешкодження: розпалюється пальник П1 в барботажній камері печі. Розпалювання здійснюється в три стадії. Одночасно з переходом на третю стадію розпалювання пальника П1 розпочинається розпалювання пальника П2 в камері доопалювання. Режим роботи пальників встановлюється таким чином, щоб надлишок кисню в димових газах в камері доопалювання становив 6%.

Після досягнення температури на стінці піролізної камери 950°C починається завантаження карбонатів натрію та калію та сульфату натрію. Завантаження здійснюється через шлюзову камеру-15 порціями по 15 кг кожні 4 хвилини. Загальна кількість завантажених солей 400 кг в такій пропорції $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2:2:1$. Завантаження CO_2 -вмісних відходів розпочинається при досягненні наступних параметрів режиму роботи печі: температура в барботажній камері – 950°C; температура в камері доопалювання – 1200 °C.

Завантаження CO_2 -вмісних відходів, наприклад, хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР), які містять ДДТ, в паперових мішках вагою $3,5 \pm 0,2$ кг, здійснюється стрічковим транспортером до шлюзового завантажника. Через нього, шляхом почергового відкриття заслінок-шиберів, мішки попадають у середину печі. Періодичність завантаження – 2 хвилини. Завантаження рідких та сипких матеріалів здійснюється безперервно з витратою 80-100 кг на годину в залежності від вмісту баластних компонентів в препаратах.

При завантаженні перших 100 кг препаратів кожні 5 хвилин здійснюється контроль температури газів у піролізній камері та на виході з камери доопалювання, а також через спеціальне віконце в камері пролізу – за інтенсивністю переливання розплаву з барботажної камери. В разі зменшення будь-якої з вказаних температур або погіршення масообміну між камерами встановлюються витрати газу на пальник П2 у такій кількості, щоб відновити задані режимні параметри. При цьому надлишок кисню підтримується на рівні 6%. Термічна деструкція хлорорганічних компонентів та нейтралізація продуктів деструкції в розплаві солей лужних металів: Після досягнення розплавом рівня верхнього зливного отвору в камері піролізу відкривається нижній зливний отвір та зливається розплав у кількості 50 кг в змінну ємність -18 відповідного об'єму. Процедура зливання розплаву повторюється після кожного підняття рівню розплаву до верхнього зливного отвору. Під час зливання розплаву відбирається його проба (залишок розплаву в зливній льотці) у кількості 100-200 г. Проба розчиняється в воді та вимірюється рН розчину.

Газоподібні продукти деструкції через вікно в перегородці надходять до барботажної камери, де змішуються з продуктами згорання з пальника П1 і очищуються від кислих компонентів при контакті з розплавом.

З барботажної камери димові гази надходять в камеру доопалювання, на стінці якої підтримується температура 1200°C та розрахунковий надлишок

кисню складає 6-10%. Контроль за температурою здійснюється на пульті оператора.

Очищення димових газів: димові гази з камери доопалювання з температурою 1200°C через водоохолоджуваний канал надходять у скруббер повного випарювання. У водоохолоджуваному каналі температура димових газів знижується з 1200°C до температури 1000°C. Контроль за температурою здійснюється на пульті оператора.

У скруббері повного випарювання димові гази розбавляються атмосферним повітрям таким чином, щоб знизити їх температуру до 500-550°C. Контроль за температурою здійснюється на пульті оператора. Ступінь розбавлення регулюється шиббером.

Після розбавлення димові гази вступають в контакт зі зрошуючим розчином, що подається в скруббер через форсунку під тиском 0,4 МПа, та очищуються від сполук хлору та сірки з утворенням хлоридів натрію та калію.

Витрати зрошуючого розчину регулюються таким чином, щоб він повністю випаровувався з утворенням гетерогенного потоку з газів з температурою 130°C та хлоридів натрію та калію у порохоподібному стані. Контроль за температурою здійснюється на пульті оператора.

Пароповітряна суміш димососом протягується через трубу Вентурі, до якої в разі наявності ртуті у складі вихідної сировини дозатором додається активоване вугілля, призначене для сорбції пароподібної ртуті.

Димові гази, які проходять через рукавний фільтр, очищуються від сорбенту та порохоподібних солей лужних металів та через трубу викидаються в атмосферу. При забрудненні фільтра вище норми (зростанні перепаду тиску на ньому більше ніж 2000 Па) автоматично відбувається очищення рукавів від пилу шляхом струшування. Струшений пил періодично видаляється з фільтру та додається в ємність - 17 (див. рисунок 8) перед злиттям в неї розплаву. Злитий розплав підлягає подальшій утилізації, зокрема, в технології виготовлення бетонних виробів. Виготовлення бетонних виробів здійснюється за загально прийнятими технологіями. Введення відпрацьованого розчину та осаду здійснюється з розрахунку концентрації хлоридів лужних металів в бетоні не більше 3%. На рисунку 9 представлено фото установки.

У процесі відпрацювання технологічного режиму, Інститутом екогігієни та токсикології ім. Л. І. Медведя, було проведено аналіз на визначення небезпечних хімічних сполук в повітрі та зольному залишку при проведенні дослідного знешкодження непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин. Результати представлені в таблиці 4.

Загальні результати аналізу: у газових викидах після лужного очищення у скруббері концентрація HCl знижується на 20%, Cl₂ – не виявлено, хлорорганічних сполук в попелі – не виявлено.



Рисунок 9. Установа для знешкодження заборонених та непридатних до використання ХЗЗР та СО₂-вмісних оливо в розплавах солей лужних металів, продуктивністю до 100 кг/годину.

Таблиця 4.

Результати аналізу вмісту хімічних речовин у відібраних зразках при використанні установки з знешкодження хлорорганічних пестицидів.

Аналіз речовини	Відібрані зразки			
	Газові викиди, (концентрація речовини мг/м ³)		Рідина після скрубера, г/л	Попіл, мг/кг
	до скрубера	після скрубера		
НС1	10,3	8,0	-	-
С1 ₂	5,7	н/о	-	-
ХОС	не вияв.	-	не вияв.	не вияв.
Хлориди	-	-	7,45	

В результаті проведеної роботи на дослідно-промисловій установці вперше в Україні було успішно реалізовано та підтверджено ефективність застосування методу деструкції СО₂ в розплаві солей лужних металів.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вперше вирішена важлива науково-практична задача – розроблено енергоефективний метод екологічно безпечного знешкодження СО₂ та запропоновано способи його застосування.

За результатами проведеного дослідження можна зробити наступні висновки:

1. Досліджено процес деструкції галогено-вмісних органічних сполук у розплаві солей лужних металів та вперше встановлено, що екологічно безпечно доцільно реалізовувати процес з використанням солей карбонатів та при температурах 810 – 1050°C, оскільки такий температурний режим дозволяє уникнути утворення вторинних токсичних речовин.

2. Вперше встановлено, що найбільш енергоефективний спосіб реалізації процесу термічного знешкодження СО₂ в розплавах – це використання суміші солей (евтектики). Визначено найбільш оптимальні склад та співвідношення компонентів евтектики: Na₂CO₃ – 58% та K₂CO₃ – 42% (по масі). Таке рішення дає можливість знизити початкові границі робочого інтервалу температур в розплаві солей лужних металів з 1050°C до 810°C та реалізувати процес при температурах, що не перевищують 950°C.

3. Доведена економічна ефективність процесів газифікації з використанням як робочого розплаву не одного компонента, а суміші солей, що дозволяє зменшити енерговитрати на проведення процесу до 17%.

4. В процесі роботи розроблені проекти та побудовано лабораторну та промислово-дослідну установки для визначення найбільш ефективної схеми тепломасообміну в реакторі з розплавом лужних металів. На розробленому устаткуванні доведено, що використання розплавів солей лужних металів дозволяє знизити витрати при очищення газів до 21% у порівнянні з тим обладнанням, що є на ринку.

5. Визначено, що комбінування складу суміші з карбонатів солей та Na₂SO₄ дозволяє не тільки змінювати температуру плавлення, але й інтенсифікувати процес окислення в розплаві. Так, крім кисню повітря, що надходить в зону реакції разом з СО₂-вмісними відходами, та кисню, що вводиться в об'єм розплаву разом з сумішшю солей, перенос кисню в зону реакції розплаву інтенсифікується додаванням Na₂SO₄.

6. Підтверджено ефективність застосування розплавів солей лужних металів для деструкції СО₂ в результаті апробації на дослідно-промисловій установці продуктивністю 100 кг/годину. Досліджувалась деструкція препарату ДДТ в розплаві суміші в співвідношенні Na₂CO₃ : K₂CO₃ : Na₂SO₄ = 2 : 2 : 1. Аналіз повітря та золи не виявив залишкові концентрації ДДТ; концентрація HCl склала 8,0 мг/м³, а Cl₂ та хлорорганічних сполук – не виявлено.

7. В процесі дослідження вперше виконана комплексна системна оцінка джерел та обсягів емісії CO₂ в Україні, а саме визначено найбільші джерела емісії CO₂ в Україні: в процесах агломераційного виробництва та електродугового виплавляння сталі в чорній металургії утворюється до 89% загальних обсягів CO₂; при виробництві теплової та електричної енергії з біомаси в енергетиці – до 4%; при спалюванні твердих побутових та небезпечних відходів – до 6%.

8. Вперше в Україні проведено повну інвентаризацію енергетичного обладнання на наявність CO₂. За результатами проведеного аналізу визначено енергетичне обладнання, в якому найбільше накопичено CO₂, а саме види і типи трансформаторів та конденсаторів; визначені обсяги та типи технічних рідин в обладнанні та резерві, що містять або забруднені CO₂, та підлягають знешкодженню. На основі отриманих даних визначено термічну деструкцію хлорорганічних речовин в розплаві солей лужних металів як пріоритетну технологію для знешкодження накопичених CO₂.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Четвериков В.В., Бондар О.І., Риженко Н.О., Коваль С.М., Россоха А.В. Утворення та емісія діоксинів в енергетичному секторі України. // Енерготехнології та ресурсозбереження, 2024, № 78(1), с. 114-121.

2. Четвериков В.В., Россоха А.В., Сігал І.Я. Ідентифікація джерел емісії стійких органічних забруднювачів в Україні та шляхи скорочення викидів із найбільш проблемних джерел. // Енерготехнології та ресурсозбереження, 2023, № 76(3), с. 91-101.

3. Бондар О.І., Риженко Н.О., Четвериков В.В., Коваль С.М., Россоха А.В. Утворення та емісія стійких органічних забруднювачів у чорній та кольоровій металургії України. // Екологічні науки, 2023, випуск 6(51), с. 7-13.

4. Четвериков В.В., Коваль С.М., Россоха А.В., Бондар О.І. Інвентаризація поліхлорованих дифенілів в Україні: методичний посібник, 2017.

5. Россоха А.В. Використання як робочого розплаву суміші солей (евтектики) при знешкодженні CO₂ методом окислення в розплаві солей лужних металів. // Енергоефективність – 2013: тези доповіді Міжнародної науково-технічної конференції, жовтень 2013р., Київ, с.17-18.

6. Россоха А.В. Обезвреживание стойких органических загрязнителей в расплаве солей щелочных металлов. // Энерготехнологии и ресурсосбережение, 2011, № 1, с. 57-60.

7. Четвериков В.В., Сухоребра С.А., Россоха А.В. Визначення обсягів викидів стійких органічних забруднювачів промисловими об'єктами та оптимізації технологічних рішень щодо знешкодження CO₂-вміщуючих

відходів. // Енергоефективність – 2010: тези доповіді Міжнародної науково-технічної конференції, жовтень 2010р., Київ, с. 207-209.

8. Орлик В.Н., Колесник В.В., Олейник С. Ю., Россоха А.В. Термодинамический анализ процессов образования фуранов. // Український хімічний журнал, 2009, № 9, с. 82-84.

9. Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С.Ю., Россоха А.В. Термодинамический анализ процессов образования диоксинов. // Український хімічний журнал, 2008, Т.74, № 12, с. 78-82.

10. S. Sukhorebra, A. Rossokha. Practical Experience in Developing POPs Inventories in Ukraine. // Publishing from the 9th International HCH & Pesticides Forum, 9th HCH Forum Book, Chisinau, Republic of Moldova, 2007, p. 88-91.

11. Гринченко Н.Н., Орлик В.Н., Россоха А.В., Четвериков В.В. Выбор технологий обезвреживания полихлорированных дифенилов. Сб. “Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов”, ЦНТЭПИ, Одеса, 2003, с. 156.

АНОТАЦІЯ

Россоха А.В. Дослідження процесів термодеструкції стійких органічних забруднювачів та розроблення методів їх енергоефективного знешкодження. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 “Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика”, Інститут газу Національної академії наук України, Київ, 2024.

У дисертаційній роботі зроблено оцінку обсягів накопичених СО₃ у енергетичному секторі України. Визначені найбільш розповсюджені речовини СО₃ в теплоенергетичному секторі України та найбільші джерела емісії СО₃.

Досліджені процеси термічної деструкції вуглецевмісних матеріалів, забруднених СО₃, при їх знешкодженні в розплавах солей лужних металів. Розроблено та науково обґрунтовано енергоефективний та екологічно безпечний спосіб термічного знешкодження СО₃ в розплавах солей лужних металів. Експериментально визначено кількісні співвідношення, що характеризують ефективність процесу деструкції та газифікації вуглецевмісних матеріалів, забруднених СО₃, в розплавах солей лужних металів. Підвищено ефективність використання енергетичних ресурсів на основі оптимізації методів термодеструкції.

Розроблено технічні та конструктивні рішення для знешкодження вуглецевмісних матеріалів, забруднених СО₃, в розплавах солей лужних металів. Проведено реалізацію процесу на дослідно-промисловій установці з впровадження нових технологічних рішень. В результаті проведеної роботи на дослідно-промисловій установці вперше в Україні було успішно реалізовано та

підтверджено ефективність застосування методу деструкції СОЗ в розплаві солей лужних металів. На основі отриманих даних визначено термічну деструкцію хлороорганічних речовин в розплаві солей лужних металів як пріоритетну технологію для знешкодження накопичених СОЗ.

Ключові слова: стійкі органічні забруднювачі, джерела емісії, розплав солей лужних металів, термодеструкція, енергоефективність.

ABSTRACT

Rossokha A.V. Research of processes of thermal destruction of persistent organic pollutants and development of methods for energy-efficient disposal of them. – Qualifying scientific work, manuscript.

The thesis for the degree of Candidate of Technical sciences on speciality 05.14.06 "Technical thermophysics and industrial heat power engineering", the Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2024.

An assessment for the accumulated POPs in the energy sector of Ukrainian economy was made in the dissertation. The most pervasive POP substances in the heat energy of industry of Ukraine and the largest sources of POPs' emission are determined here.

The processes of thermal destruction of carbon-containing materials contaminated by POPs during their decontamination in melts of alkali metal salts were investigated. An energy-efficient and environmentally safe method of thermal neutralization of POPs in melts of alkali metal salts has been developed and scientifically substantiated. Quantitative ratios, which characterize the efficiency of the process of destruction and gasification of carbon-containing materials contaminated by POPs in melts of alkali metal salts, were experimentally determined. The efficiency of energy resources using has been increased because of the optimization of thermal destruction methods.

Technical and structural solutions have been developed for the disposal of carbon-containing materials contaminated by POPs in melts of alkali metal salts. The testing of new technology solutions at the pilot facility was made. As a result of the implementation of the process at the pilot plant, the POPs' destruction in melting of alkali metal salts was successfully performed and confirmed its effectiveness for the first time in Ukraine. Based on the obtained data, the thermal destruction of organochlorine substances in the melt of alkali metal salts was determined as a priority technology for the disposal of accumulated POPs.

Key words: persistent organic pollutants, emission sources, melting of alkali metal salts, thermal destruction, energy efficiency.