



## **ПРИЛОЖЕНИЕ № 4**



# **СЪЩЕСТВУВАЩИ ТЕХНОЛОГИИ ЗА ОБЕЗВРЕЖДАНЕ ИЛИ РЕДУЦИРАНЕ НА УСТОЙЧИВИ ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ (УОЗ)**

**НАЦИОНАЛЕН ПЛАН ЗА ДЕЙСТВИЕ ЗА УПРАВЛЕНИЕ НА УОЗ В БЪЛГАРИЯ  
Проект GF/2732-02-4454**

Министерство на Околната среда и Водите,  
Балкански научно-изследователски център  
по екология и опазване на околната среда

**София, февруари 2006 год.**

# СЪДЪРЖАНИЕ

<b>I. ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА ЗАБРАНЕНИ И С ИЗТЕКЪЛ СРОК НА ГОДНОСТ ПЕСТИЦИДИ (ПРОДУКТИ ЗА РАСТИТЕЛНА ЗАЩИТА – ПРЗ) – МЕТОДИ, ПРОЦЕСИ И ТЕХНОЛОГИИ НА ТЯХНА ОСНОВА</b> .....	4
<b>1. СЪЩЕСТВУВАЩИ</b> .....	5
<b>1.1. ТЕРМИЧНИ</b> .....	5
1.1.1. Стационарни инсталации за високо температурно изгаряне (инсинератори).....	5
1.1.2. Мобилни инсталации за изгаряне.....	9
<b>1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧНИ МЕТОДИ</b> .....	<b>10</b>
1.2.1 Процес BCD на фирма BCD Group Inc. (USA) .....	10
<b>2. ПОЛУ-ПРОМИШЛЕНИ</b> .....	11
<b>2.1. ТЕРМИЧНИ</b> .....	11
2.1.1. Изгаряне с плазмена дъга.....	12
2.1.2. Термична десорбция – пиролиз).....	13
2.1.3. Паров реформинг.....	13
2.1.4. Каталитична дехалогенизация .....	13
2.1.5. Окислителни методи .....	13
2.1.6. Деструкция в топкови мелници.....	14
2.1.7. Електродно стопяване .....	14
2.1.8. Термична десорбция.....	15
<b>2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧНИ</b> .....	15
2.2.1. Обезвреждане на пестициди чрез метода CerOx.....	15
2.2.2. Процес SET.....	17
2.2.3. APEG метод.....	17
<b>II. ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА ПХБ ОТ НАЛИЧНИТЕ В СТРАНАТА ТРАНСФОРМАТОРИ, КОНДЕНЗАТОРИ И СЪДЪРЖАЩИТЕ СЕ В ТЯХ МАСЛА – МЕТОДИ, ПРОЦЕСИ И ТЕХНОЛОГИИ НА ТЯХНА ОСНОВА</b> .....	18
<b>ВЪВЕДЕНИЕ</b> .....	18
<b>1. СЪЩЕСТВУВАЩИ</b> .....	21
<b>1.1. ТЕРМИЧНИ</b> .....	21
1.1.1. Стационарни инсталации за високо температурно изгаряне (инсинератори).....	21
1.1.1.1. Процес на фирмата NCE Inc. (Япония).....	22
1.1.1.2. Процес на фирма Sintec Inc. (Канада).....	23
1.1.1.3. Процес GPCR.....	23
1.1.2. Мобилни инсталации за изгаряне.....	24
<b>1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧНИ МЕТОДИ</b> .....	24
1.2.1. Процес BCD.....	25
1.2.2. Процес на фирма Orion b/v.....	27
1.2.3. Процес на Ecoldec – GPCR.....	29
1.2.4. Процес SET.....	31
1.2.5. Процес BDS.....	32
1.2.6. Процес LTR2.....	33
<b>2. ПОЛУ-ПРОМИШЛЕНИ</b> .....	34
<b>2.1. ПРОЦЕС РСВ GONE.</b> .....	34
<b>2.2. ПРОЦЕС РРМ</b> .....	34
<b>2.3. УЛТРАЗВУКОВИ ТЕХНОЛОГИИ</b> .....	35
<b>2.4. ФОТОХИМИЧНО РАЗГРАЖДАНЕ</b> .....	35

<b>III. МИНИМИЗИРАНЕ И ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА УОЗ (ПОЛИХЛОРИРАНИ ДИБЕНЗОДИОКСИНИ И ДИБЕНЗОФУРАНИ, ПОЛИХЛОРИРАНИ БИФЕНИЛИ И ХЕКСАХЛОРБЕНЗЕН) В ЕМИСИИ – МЕТОДИ, ПРОЦЕСИ И ТЕХНОЛОГИИ НА ТЯХНА ОСНОВА</b> .....	36
<b>ВЪВЕДЕНИЕ</b> .....	36
<b>1. СЪЩЕСТВУВАЩИ</b> .....	38
<b>1.1. ТЕХНОЛОГИЯ НА ФИРМА “СINTEC-TREDI” INC (КАНАДА)</b> .....	38
<b>1.2. ПРОЦЕС НА ФИРМА “SEILER VERFAHRENSTECHNIK” AG (АВСТРИЯ)</b> .....	39
<b>1.3. ПРОЦЕС НА ФИРМА “LUFTECHNIK BAYREUTH “ (ЛТВ) AG (ГЕРМАНИЯ)</b> .....	40
<b>1.4. ДРУГИ ФИРМИ, ПРЕДСТАВЯЩИ МЕТОДИ</b> .....	42
<b>1.5. ТЕХНОЛОГИЯ НА ФИРМА VALORIS Co (ФРАНЦИЯ)</b> .....	42
<b>2. ПОЛУ-ПРОМИШЛЕНИ</b> .....	43
<b>2.1. МЕТОДИ ЗА ПРЕДОТВРЯВАНЕ ОБРАЗУВАНЕТО НА УОЗ В ЕМИСИИ</b> .....	43
<i>2.1.1.Предотвратяване образуването на диоксини в отпадъчни газови потоци с използването на пяна от водно стъкло(Foaming Water Glass)</i> .....	43
<i>2.1.2.Предотвратяване образуването на диоксини и фурани от инсинераторите за отпадъци чрез съвместното им изгаряне с въглища</i> .....	43
<i>2.1.3. Предотвратяване образуването на диоксини в отпадъчни газови потоци с използването на уреа</i> 43	
<b>2.2. МЕТОДИ ЗА УЛАВЯНЕ И УНИЩОЖАВАНЕ НА УОЗ В ЕМИСИИ</b> .....	44
2.2.1. Адсорбция на диоксини / фурани с активен въглен .....	44
2.2.2. Обезвреждане чрез кондензиране на отпадъчните газове .....	44
2.2.3. Обезвреждане чрез скрубърни процеси .....	44
2.2.4. Каталитично обезвреждане.....	44
2.2.5.Фотохимични технологии .....	45
2.2.6. Фотокаталитични технологии .....	45
2.2.7. Фототермични технологии .....	45
2.2.8. Електронно лъчева технология.....	45
2.2.9. Технология за термична оксидация .....	46
2.2.10. Технология с използването на електрически заряд.....	46
<b>IV. ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА</b> .....	47

# **I. ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА ЗАБРАНЕНИ И С ИЗТЕКЪЛ СРОК НА ГОДНОСТ ПЕСТИЦИДИ (ПРОДУКТИ ЗА РАСТИТЕЛНА ЗАЩИТА – ПРЗ) – МЕТОДИ, ПРОЦЕСИ И ТЕХНОЛОГИИ НА ТЯХНА ОСНОВА**

## **ВЪВЕДЕНИЕ**

В класификацията - Устойчиви органични замърсители (УОЗ), съгласно UNEP, се включват следните пестициди: Адрин, Хлордан, Диилдрин, ДДТ, Ендрин, Хептахлор, Хексхлорбензен, Мирекс и Токсафен. Всички те се синтезират целенасочено, тъй като те всичките са инсектициди с устойчиво мощно отровно действие. Общото за всички, е че са силно отровни и през хранителната верига могат да попаднат в човека, акумулират се в него и водят до тежки разстройства и смърт. Това е причината ООН чрез UNEP да започне интензивни мероприятия за предотвратяване на тази заплаха.

Най-очевидният начин за преодоляване на този проблем е да се създадат нови вещества с подобни на УОЗ свойства и УОЗ да се спрат от производство.

От друга страна, произвежданите УОЗ и съществуващите количества на склад са и ще продължават да представляват реална опасност.

Съвременното състояние на проблема с УОЗ пестицидите изисква създаването на научно-технологични решения за ефективната им, пълна или частична дезактивация. Решение за дезактивацията, което е очевидно, е те да се изгарят като наркотичните вещества в пещите на металургичните и циментови заводи или в тези за изгаряне на градските боклуци. Друго, естествено възникващо решение е УОЗ да се депонират, както това се прави с отработеното гориво от АЕЦ.

Трудностите при разлагане на УОЗ са свързани с високата стойност на енергия на C-Cl-връзката равна на 84 ккал/мол. Поради тази причина разрушаването им с различни химически, физически и биологични методи е едно сериозно предизвикателство.

С химическите методи се цели C-Cl-връзките да се трансформират в H или метал-Cl-връзки. В повечето случаи с тези методи могат да се дезактивират както чисти УОЗ така и УОЗ с много малки концентрации.

С биологичните методи се цели C-Cl-връзката да се трансформират с участието на живи организми бактерии, микроби, гъбички и др. и обикновено по този начин могат да използват замърсени почви и води с ниски концентрации на УОЗ in situ.

С физическите методи, с помощта на лъчение, електрично поле, триене и др, се цели молекулите на УОЗ да получат големи порции енергия, които да доведат до тяхното разрушаване

Разработването на ефективни и икономични процеси за разлагане на УОЗ пестицидите е съществен етап от нашето устойчивото развитие и опазването на околната среда.

Това е причината в патентната литература има голямо разнообразие от създадени нови химически, биологически и физически методи или комбинации от тях за разрушаване на УОЗ.

За съжаление съществуващите екологосъобразни методи и технологии на тяхна основа за обезвреждане и унищожаване на УОЗ пестициди в това число и залежалите и с изтекъл срок на годност растително защитни препарати (РЗП) са малко на брой.

В почти всички развити индустриални страни (Западна Европа, САЩ, Австралия и Япония) проблемът с ликвидирането на залежали пестициди е отдавна решен. Остава тяхното унищожаване в страните от Източна Европа, Русия, страните от ОНД и тези от Африка и Азия.

За обезвреждане на забранените от Стокхолмската конвенция пестициди могат да се използват следните методи, подчинени на най-добрите налични техники:

# 1. СЪЩЕСТВУВАЩИ

## 1.1. Термични

Разграждането при висока температура е добре разработена технология и е широко разпространена в индустриализираните държави. Повечето от тези инсталации, т.н. инсинератори се намират в Европа и Америка. Трябва да се има предвид, че по-старите инсталации са били предназначени за унищожаване на други различни отпадъци от производството на химически компании.

След 1995 г обществеността в Европейските страни и САЩ предяви нови изисквания към методите за почистване на пестициди. Преобладават настроенята, че новите технологии за почистване не трябва да създават условия за генериране на нови вредни вещества, предимно диоксини и фурани. Основания за тези опасения са следните: емисионните норми за диоксин / фуран в ЕС (0,1 ng/m<sup>3</sup>) и САЩ (0,2 ng/m<sup>3</sup>) трудно могат да бъдат достигнати във всички инсталации за изгаряне; постоянния контрол е почти невъзможен поради високата цена за пълен мониторинг на отпадъчните газове от инсинераторите; високите инвестиции за изграждане на инсталации за изгаряне на пестициди и скъпия мониторинг върху тях не са по силите на редица малки страни.

Редица правителствени и не-правителствени организации (Greenpeace и др.) поставиха следните условия за третиране на POPs:

- 100 % деструкция
- “не” на неконтролираното (без анализ на димните газове) изгаряне

През последните 5 г. бяха направени редица проучвания, между които: Stone & Webster Engineering Report – “Evaluation of New-tralent Post-Treatment Technologies for the Non-Stockpile Chemical material Program”, September 2000, Министерството на енергетиката на САЩ – “Evaluation of Alternative Non-flame Technologies for Destruction of Hazardous Organic Waste”, April 1997, Greenpeace – “Technical Criteria for the Destruction of Stockpiled POPs”, October 1998 и др. Споменатите проучвания, базирани на данни от действащи инсталации за изгаряне и на нови методи за деструкция, препоръчват належащи подобрения в действащите инсинератори и въвеждане на новите химико-физични технологии за обезвреждане на пестициди. След 1990 г в САЩ и редица страни от Западна Европа (Англия, Испания, Германия, Франция) бяха подложени на преценка инсталациите за изгаряне. В много от тези страни не се дават разрешения за изграждане на нови инсталации, а в дискусиите между общественото и правителствените организации преобладават негативните оценки за вредата от диоксините и фураните върху здравето на хората.

### *1.1.1. Стационарни инсталации за високо температурно изгаряне (инсинератори)*

До 1995 г изгарянето при високи температури, над 1100°C, беше най-широко прилагания и универсален метод за обезвреждане на различни отпадъци, включително пестициди. Разпространението му се дължеше на факта, че продуктите от изгарянето са въглероден двуокис, вода и неорганична пепел. Същността на процеса се основава на свързването на хлорните атоми до хлороводород, който може задоволително да се улови като разрежена солна киселина при скрубърното почистването на димните газове. Ефективността на изгарянето зависи от времето на престой, температурата и концентрацията на кислород, което налага използване на висока автоматизация. Инсталациите за изгаряне преди '80 години са създавали условия за отделяне в атмосферата на диоксини и фурани, което обстоятелство е настроило общественото срещу тяхното използване.

Модерните инсинератори се проектират с надежден контрол на критичните технологични точки. Всички нови инсинератори, строени след 1980 г, работят с вторични камери за допълнително окисляване за минимизиране на вредните емисии – в тях продуктите на горенето се задържат около 1,5 - 2 s при температура 1100 - 1400°C и 2-3 % излишък на кислород. Достиганата степен на деструкция е 99,9999 % (под 1 ppm). Тази степен на деструкция може да се постигне само със стриктно контролиране на температурния процес, времето на престой, турболентността, но върху нея влияе и от вида на изгаряните опасни отпадъци.

Европейската директива (Council Directive 2000/76/EC) предвижда изгаряне при 1100°C за период не по-нисък от 2 s, при което обема на отпадъка се намалява под 20 %. За отстраняване на замърсителите от димните газове се използват различни видове оборудване – водни скрубери, циклони и електро-утаители, тъканни филтри. Бързото охлаждане на газовете след допълнителната вторична камера до температури под 200 °C е задължително условие за отстраняване на вредните компоненти от изгарянето – предимно диоксини и фурани и изхвърлянето им в атмосферата. Скруберните води и пепелта след изгарянето се подлагат на химическо третиране (предимно неутрализация); твърдият отпадък обикновено не съдържа тежки метали (понякога летливи), в по-редки случаи – следи от диоксини. Този отпадък трябва да бъде съхраняван в контролирано депо. Ако депото е изградено съгласно препоръките на ЕС и на Световната банка очакваният риск от съхранението е малък.

Според Агенцията за опазване на природната среда в САЩ (USEPA) съвременните инсинератори генерират по-малко от 0,2 % от общото количество диоксини / фурани, в сравнение с останалите горивни процеси – битово гориво, ТЕЦ, транспорт.

Редица фирми предлагат инсинератори за обезвреждане на пестициди – ATI (Франция), Babcock Wanson (Германия), Joseph Egli AG (Швейцария), Chemcontrol a/s (Дания) и др.

### ***Видове стационарни пещи за изгаряне***

- **Ротационни пещи.** Представяват наклонени цилиндри с огнеупорна зидария с хоризонтално придвиждане на отпадъка; скоростта на въртене е около 0,5 - 2 rev/min, с което се увеличава турболентността. Отпадъчните газове се подлагат на почистване след преминаването си през вторична горивна камера, а отпадъкът се отделя от долната част на пещта (фиг. 1).

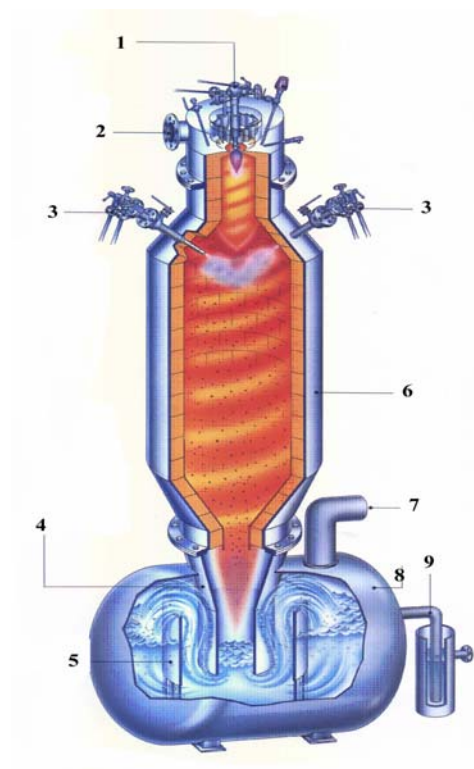
Една от големите действащи инсталации за изгаряне на пестициди (твърди и течни), ПХБ масла и опасни утайки се намира край Ротердам и принадлежи на "AkzoNobel" AG, чийто капацитет е 36 000 t/г. Инсталацията е най-голямата в света (за тази дейност) и може да изгаря отпадъци със съдържание на хлор в тях до 45 %. Технологиата е създадена въз основа на съвместно участие с японска фирма. Комбинацията от инсинератор, ефективно водно охлаждане, почистване на отпадъчните газове, био-третиране на отпадъчните води и



**Фигура 1** Ротационна пещ за изгаряне (фирма J. Egli AG)

ефективен мониторинг позволява да бъдат спазени строгите екологически норми на ЕС. Разположена край Ротердам инсталацията представлява удачно решение за изгаряне на опасни вещества, доставяни и от други страни.

- **Пещи за изгаряне на течни отпадъци.** Представяват вертикални или хоризонтални огнеупорни цилиндри със специални горелки за фино разпръскване (атомизиране) на течния отпадък в горивната камера.



1. Дюза за гориво
2. Вход на въздуха за изгаряне
3. Дюзи за течен отпадък
4. Тръба за дрениране
5. Преливници
6. Корпус на инсинератора
7. Изход на отпадъчния газ
8. Водна вана за охлаждане на газа
9. Преливник на водната вана

**Фигура 2** Вертикален инсинератор (фирма NCE Co, Япония)

- **Варови и доменни пещи.** В периода до 1990 г са правени опити за изгаряне на пестициди във варови и доменни пещи. Липсата на почистващи съоръжения за отпадъчните газове при тези пещи е причина за забраняване на такава дейност в ЕС.

- **Пещи с кипящ слой.** Същите използват инертен материал (обикновено пясък) като “кипяща” среда за изгаряне на твърди и течни отпадъци; последните се подават в пещта чрез впръскване със специални дозиращи устройства или горелки. Пещите, работещи с кипящ слой все още не се използват за обезвреждане на опасни отпадъци в промишлени условия.

- **Циментови пещи.** Циментовите пещи (фиг. 3) предлагат задоволителни условия за



**Фигура 3 Циментова пещ за изгаряне на пестициди**

изгаряне на твърди отпадъци включително пестициди, дължащо се на високата температура (1400°C) и време на престояване при тази температура от 6-10 s, турболентност, окисляващи условия и ефективна скруберна почистваща система на отпадъчния газ, в която се осъществява допълнителна неутрализация, дължащо се на наличието на алкални хидроокиси в клинкерната шихта. [1] Най-подходящи за изгаряне са отпадъци, характеризиращи се с ниско съдържание на вода и на тежки метали.

Норвегия е една от страните, която има голям опит в изгарянето на опасни отпадъци. Фирма “Norcem” притежава два завода, в Brevik и Kjøpsvik, в които се получават 1,6 mln.t/г цимент. В периода 1980–1987 г в тези заводи са изгорени течни и твърди опасни вещества, а също така индустриални отпадъци. Резултатите от изгарянето са класифицирани като “задоволителни”, но няма данни за съдържание на диоксини/ фурани в отпадъчните газове, което да послужи като желана степен на почистване. [2]

В САЩ циментовите пещи продължават да се използват за периодично изгаряне на ограничени количества опасни отпадъци, но през последните години се работи за въвеждане на по-строги ограничителни мерки при изгарянето на опасни отпадъци. [3]

Предимства и недостатъци на процеса за изгаряне в циментови пещи:

**Предимства:** циментовите пещи съществуват на много места в Централна и Източна Европа при почти идентични технологии и са много близки по условия на изгаряне с инсинераторите; камерите им са широки и осигуряват постоянна висока температура за деструкция; киселите газове от деструкцията на отпадъците се абсорбират и неутрализират в алкалния циментов клинкер по време на процеса; съвместното изгаряне намалява използването на въглища в процеса, което намалява серните емисии; използва се максимално отделяната топлина от изгарянето на отпадъците в клинкерния процес; твърдият отпадък от изгарянето се разпределя равномерно в неорганичната част на клинкера и не се налага депониране.



**Недостатъци:** Наличието на по-високо съдържание на тежки метали в някои отпадъци могат да нарушат характеристиката на готовия цимент; при изгарянето на пестициди, същите трябва да бъдат предварително подготвени, т.е. агломерирани с вода преди смесването им с клинкера [2]; по непотвърдени данни до 45 % от диоксините остават в циментовия прах, което налага взимането на по-специални мерки и стандарти от заинтересованите страни; изгарянето на пестициди в циментовите пещи създава и редица допълнителни разходи по отношение на техния транспорт, съхранение на място и създаване на предпазни мерки; обществото все още има негативно отношение за такъв вид изгаряне.

### **1.1.2 Мобилни инсталации за изгаряне**

Големите инсталации за изгаряне на опасни отпадъци са скъпи съоръжения, изискващи първоначални големи инвестиции за изграждането им и за тяхната инфраструктура (складови стопанства, почистващи съоръжения за димните газове и отпадъчни води и др.).

Алтернатива на тези инсталации през последните година са действащи мобилни (фиг.4) инсталации за изгаряне, предимно за течни пестициди и трансформаторни масла, които се нуждаят от по-малко инвестиции; мобилна инсталация, т.е преносима такава с капацитет 2-5 t / h се предлагат за 2 – 8 mln. \$, но в тази цена не влиза стойността на транспорта и допълнителното почистването на отпадъчните газове и води.



**Фигура 4 Мобилна инсталация за изгаряне на течни отпадъци (фирма NCE Inc. – Япония)**

Предимства и недостатъци на термичните методи за обезвреждане

### ***Предимства.***

- Бързо решаване на проблеми с опасни отпадъци при задоволително спазване на екологичните нормативи при сегашното европейско законодателство;
- Независимо от големите първоначални инвестиции процесът е ефективен (ако се използва топлината при изгарянето) и може да служи за изгаряне и на други отпадъци – утайки, отпадъчни масла и др.

### ***Недостатъци***

- Големи първоначални капитални вложения, включително пълен мониторинг;
- Независимо от високата степен на почистване в атмосферата се отделят неидентифицирани съединения с все още непознат състав;
- Изисквания към твърдите отпадъци, изразяващи се в съдържанието на горима маса в тях до 30-40 %;
- При отпадъци с висока степен на токсичност е необходимо допълнително почистване на отпадъчните води в пречиствателна станция преди заустването им;
- Наличие на специализирано депо за депониране на твърдите отпадъци след изгарянето и на утайките след почистването на отпадъчните води.

## **1.2. Физико-химични методи**

Разгледани са методи за селективно абсорбиране на пестициди с подходящи солвенти. Въпреки че изложените там методи се използват за почистване на трансформаторно оборудване и масла, замърсени с ПХБ, фирмите претендират за използването им и за обезвреждане на пестициди. За съжаление няма много реално осъществени проекти, които да бъдат сравнени. Една от причините за това е, че развитите индустриални страни, предлагащи тези процеси, са решили отдавна проблема с обезвреждане на пестицидите.

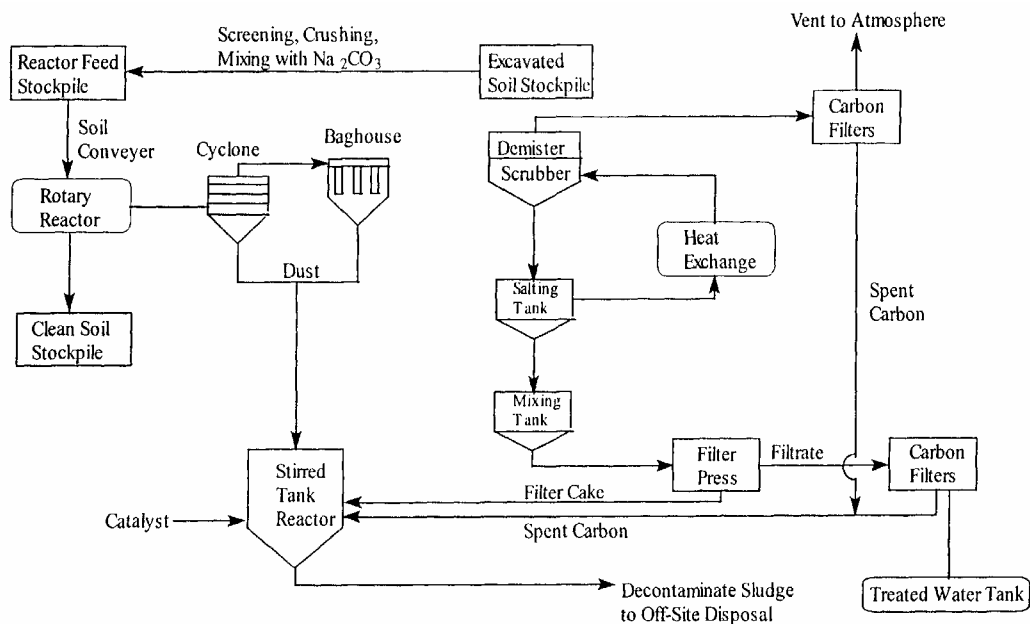
### ***1.2.1 Процес BCD на фирма BCD Group Inc. (USA)***

Процесът е създаден в началото на '90 г за деструкция на токсични вещества и продукти, замърсени с тях. Технологиата е защитена с три патента в USA (NoNo 5019175, 5039350, 5064526 от 1991 г) и е лицензиран в Испания, Япония, Нова Зеландия и страни в Европа. Използван е за обезвреждане на замърсени почви в USA и Австралия, а от 2003 г е предоставен за ползване на проекта Spolana в Република Чехия - ще се използва за обезвреждане на бетонни съоръжения, замърсени с диоксини.

Същността на процеса (фиг. 5) се състои в разграждане на токсичните материали чрез каталитичен трансфер на водород. За целта се използват въгледороден солвент (донор на водород), натриева основа и специален катализатор. При температура от 300°C токсичния материал започва да се разгражда чрез действието на водорода от въгледородния солвент. По този начин токсичния материал се превръща в съответна натриева сол и не-токсичен отпадък (остатък от въгледородния солвент, натриева основа и натриев хлорид). В зависимост от концентрацията на токсичното вещество процесът протича за около 15-90 min. Степента на деструкция достига 99,9999 %.

Технологиата се предлага от няколко фирми, които го адаптират с различно техническо изпълнение. По-долу е представена блок схема на процеса, предназначен за обезвреждане на замърсени с пестициди почви.

Според информации на фирма Shaw Inc., САЩ цената за почистването на пестициди и на замърсени с ПХБ масла е около 1 000 USD /t, а на почви – около 750 USD / t.



Фигура 5 Блок - схема на процеса VCD Group

По-долу са част от изброени проектите, в които е използвана технологията по данни на Shaw Int. [4]:

Замърсени с диоксини, РСР, ПХБ, НСВ почви	- Сидни, Мое-Австралия
Замърсени с ПХБ и диоксини почви	- Нова Зеландия
Замърсени с РАН почви	- Острава, Чехия
Замърсени масла	- Хонолулу, Хавай
Катранена лагуна и почви, замърсени с РАН	- Mortlake, Австралия
Замърсени с пестициди разрушени сгради	- Bankstown, Австралия
Замърсени с олово почви	- Ardeer, Австралия
Почви, замърсени с TNT - експлозиви	- Lavrion (Гърция), Hallschlag, Stadtallendorf (Германия)
Отпадъци от пиролизен завод	- Hammerau (Германия)
Катранени и пиролизни отпадъци	- Rositz (Германия)
Замърсени с ПХБ отпадъци	- Spolana, Чехия*

(\* Процесът е избран след предварително проучване и на други технологии)

Друга фирма - TCSR (Thermal and Chemical Soil Remediation Limited) Co, е създадена специално в Англия за представяне на VCD технологията в Европа.

## 2. ПОЛУ-ПРОМИШЛЕНИ

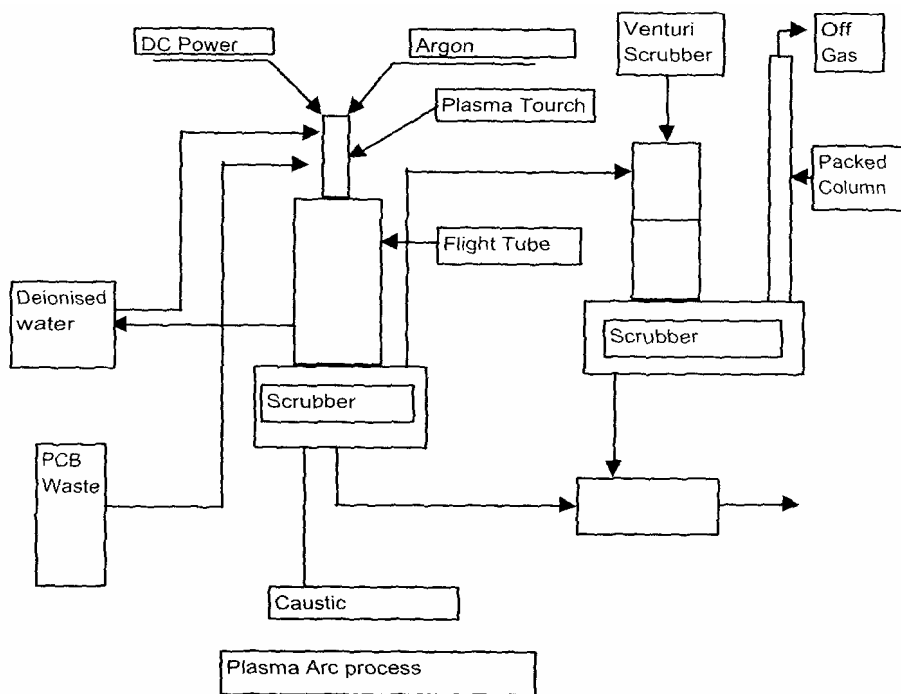
### 2.1. Термични

През последните 15 години бяха публикувани редица данни за полу-промишлени методи за термична деструкция на ПРЗ, третиращи електрохимични, окислителни и други процеси. Целта на тези разработки е създаването на технологии за по-пълно обезвреждане на пестициди при по-малки разходи и по-пълно улавяне на отпадъчните продукти, както и за преодоляване на сблъсъка между обществеността в редица страни, обезпокоени от влиянието на диоксините / фураните върху здравето на хората, а също така и от скъпите методи за

депониране на отпадъците от изгарянето. Независимо от постигнати добри резултати най-добрите от тези методи все още не са реализирани в промишлени инсталации. По-важните от тях са описани по-долу:

### 2.1.1. Изгаряне с плазмена дъга (5)

Методът се състои в създаване на термично плазмено поле чрез подаване на електрически ток през газова среда с ниско налягане. Температурата на средата е от порядъка 5 000 – 15 000°C, а времето на престой – 20-50 ms.



Фигура 6 Блок - схема за изгаряне в плазма

Същността на процеса се състои в дисоциирането на органичните молекули на по-прости безвредни такава. Очистването на опасните примеси в отпадъчните газове се извършва по класическите методи. На фиг. 6 е показана принципна схема на процеса за изгаряне в плазма, а по-долу са описани процеси на фирми, разработващи подобни технологии:

#### а/ PACT (Plasma Arc Centrifugal Treatment)

Степента на почистване е 99,99 %, но газовете трябва да бъдат допълнително почиствани във воден скруббер. Като разновидност на процеса се предлага допълнителна камера за пиролиз на евентуални количества диоксини / фурани. По предварителни данни за осъществяването на процеса ще са необходими високи капитални вложения, а цената за обезвреждане на тон пестицид се очаква да бъде 4 – 8 000 \$.

Процесът не е официално представен и липсва друга информация.

#### б/ PLASCON

По тази технология работи експериментална инсталация в Австралия за обезвреждане на пестициди (съдържащи до 30 % хлор). Инсталацията има ел. мощност от 200 KW и осигурява степен на деструкция 99,99999 %. Според информацията цената за почистване на тон пестициди е около 1500 – 2 000 \$ /t.

#### в/ Papusha Rocket Technology u Petrochimtekhnologii (Русия)

Процесите се основават едновременно на термична деструкция (около 1500°C) и химично-плазмена деструкция на газовата фаза при температури около 5-7000°C .

Няма данни за резултати от полу-промишлена инсталация.

Предимства и недостатъци на плазменото изгаряне:

**Предимства:** Малки размери на инсталацията, не се налага вкарването на допълнителна топлина и кислород в процеса (както при термичното изгаряне), малко количество отпадъчен газ за почистване.

**Недостатъци:** Данните от съществуващите пилотни и все още експериментални инсталации дават основание за предположения, че технологията е достатъчно сложна, трудна за поддържане и скъпа, което се дължи на използваната електрическа енергия и изграждане на големи силови мощности.

### **2.1.2. Термична десорбция – пиролиз (6,7)**

#### **Процес (PCS)**

Абривиатурата PCS (Product Control Someus) се основава на процес за термична десорбция, комбиниран с бързо пиролизно газообразуване и следващо изгаряне на газовете. Процесът протича в индиректно загряван въртящ се реактор (температура 450 - 800°C, вакуум около 50 Pa), индиректно бързо охлаждане в няколко паралелно свързани скрубери “вентури”, камера за допълнително изгаряне, водо-очистване. Няма данни за съдържание на диоксини / фурани в отпадъчния газ.

Процесът не е реализиран в производствени условия.

### **2.1.3. Паров реформинг**

Технологията третира деструкцията на опасни отпадъци при температури 1100-1500°C, при което крайните продукти са вода и въглероден диоксид. Процесът се осъществява на два етапа – изпаряване на отпадъците (I степен) и следващо смесване на газовия поток с прегрята пара при слаб вакуум (II степен). Очистването на отпадъчния газ се извършва с активен въглен. Привидно лесен за изпълнение, този процес крие потенциални “капани” (допълнително доочистване на отпадъчния газов поток, специално скъпо оборудване за работа при високите температури, допълнително обработване на твърдия отпадък след пиролизата, преди депонирането му). Този процес все още няма промишлено изпълнение.

### **2.1.4 Каталитична дехалогенизация**

Процесът се дължи на индиректна термична (500°C) десорбция на течни и твърди опасни отпадъци, органични отпадъци и др. Отпадъчният газов поток се очиства по конвенционалните методи - няма данни за степента на крайното очистване. Процесът няма промишлено изпълнение.

### **2.1.5 Окислителни методи**

#### **а/ Супер-критично окисляване(SCWO)**

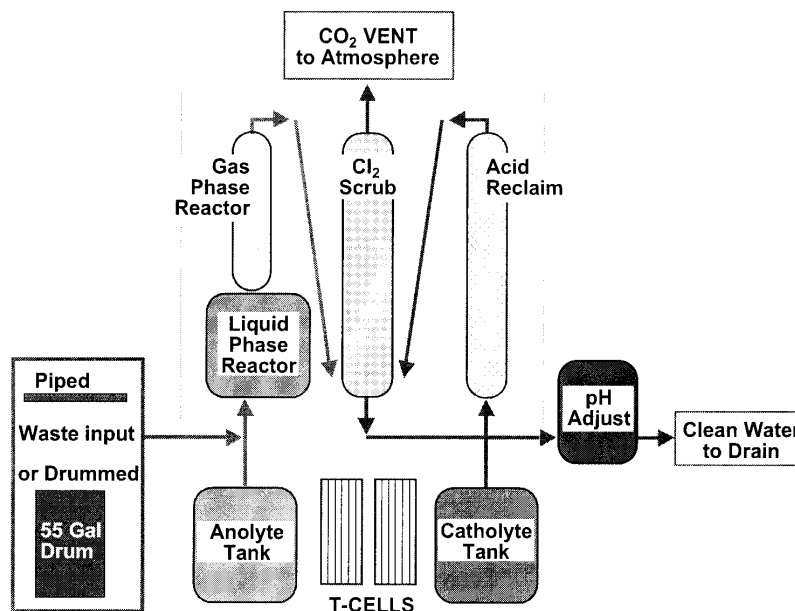
Този процес (фирма ProChemTech - Австралия) предвижда използването на специален окислител (кислород, водороден прекис или смес от двата, нитрати или други подобни) при високи температури (370 - 480°C) и налягане (200 – 270 at). При тези условия въглерода се превръща в CO<sub>2</sub>, водорода – във вода, хлорните атоми от органичната молекула – в хлорни йони, сярата – в сулфати и т.н (8).

Разработената по горния процес технология все още е експериментална, но действителното ѝ осъществяване е в неопределено бъдеще поради параметрите на процеса и необходимостта от специално оборудване. В експериментални условия е достигната степен на очистване, за различни пестициди от 99,99 до 99,99994%.

#### **б/ Междинно електрохимично окисляване**

Процесът се експериментира в САЩ и е познат под имената CerOx. Основава се на електро-химически реакция, при която на анода се образува активен цериев йон (4 валентност); първоначално церият се окислява до по-висока валентност, след което постъпва

в реактор, където възстановява изгубения си електрон от органичното вещество, което е в контакт с него; след редуцирането на церия до +3 валентност, чрез приемане на електрон от органичното съединение, същият преминава през електрохимическа клетка, където се окислява до +4 валентност и реакцията се повтаря; особеност на процеса е неговата дисоциация на йони, която се постига с разтваряне в азотна киселина; окисляването се провежда при ниски температури и налягане; крайни продукти на реакцията са  $\text{CO}_2$ , неутрални соли и слабо-кисел разтвор.



Фигура 7 Блок - схема на процеса CerOx, САЩ

Технологията [9] е показала висока степен на разграждане в лабораторни условия и в полу-промишлено изпълнение (фиг. 7).

### 2.1.6 Деструкция в топкови мелници

#### а/ Стопяване в топкови мелници

Реакцията се осъществява в топкова мелница в среда на алкален метал (магнезий, натрий) и вещества, отделящи водород. В резултат се получават дехалогениран краен продукт и свързани хлориди. Лабораторните данни са ограничени и не дават представа за степента на почистване на газовете и твърдия отпадък; това е и причина за липсата на реализация в промишлени условия.

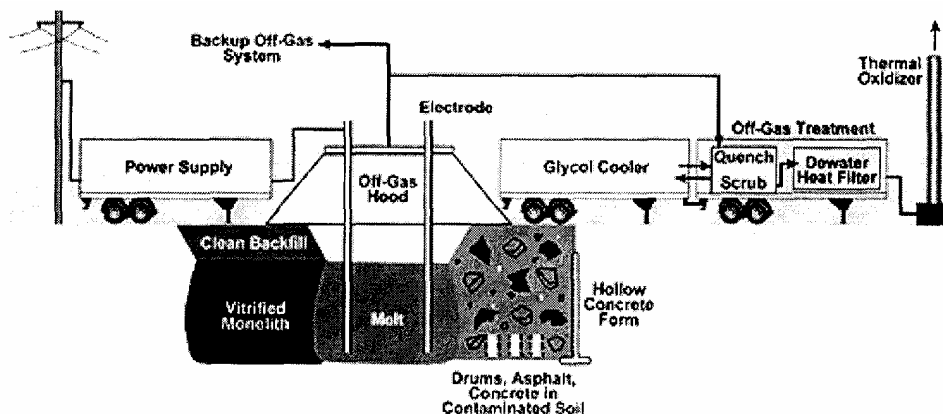
#### б/ Стопяване в топкови мелници – метод TRIBOCHEM

Технологията е позната под името DMCR (Dehalogenation by Mechanochemical Reaction) и е предназначена за деструкция на пестициди и замърсени почви. Основава се на механохимично взаимодействие на замърсени продукти при ниски температури в топкови мелници. Технологията е в процес на промишлено изпълнение.

### 2.1.7 Електродно стопяване

#### а/ Процес Geomelt

Технологията е създадена от фирма Amec Inc. (САЩ) под името Geomelt и е предназначена предимно за обезвреждане на замърсени с пестициди почви. Същността на процеса е стопяването на замърсения материал чрез пропускане на електрически ток през електроди (10). При температури 1400-2000°C органичните замърсители се разрушават до прости съединения и преминават в газова фаза; тяхното по-следващо почистване се постига чрез воден скруббер, демистер, активен въглен; твърдата фаза, представляваща стъкловидна стопилка, се депонира.



Фигура 8 Принципна схема на процеса Geomelt - фирма Amec Inc, САЩ

Чрез този процес са очистени задоволително над 25 000 t замърсени почви в Австралия и е препоръчан от USEPA за същата цел в САЩ.

Засега процесът не е приложен за почистване на пестициди или ПХБ, но фирмата твърди, че това е възможно – предлага се следното решение: пестицидите или други замърсени материали се поставят в типов контейнер, където се поставят и електродите и след подаване на електрически ток започва тяхното разграждане; стъкловидната маса, останала след стапянето, се депонира на обикновено сметище; при подобен случай инсталацията се предлага мобилна и може да се използва многократно, но почистването на газовете трябва да бъде извършено на място (фиг. 8).

### 2.1.8 Термична десорбция.

Основава се на изпаряване на летливите органични замърсители така, че да бъдат отделени от твърдата фаза, върху която са адсорбирани. Този метод се прилага обикновено за опасни вещества адсорбирани в почвите. Чрез загряване на замърсената почва в десорбер водата, органичните компоненти и някои метали се изпаряват. Вакуумна система доставя отпадъчния газ в почистваща система. Трябва да се има предвид, че този процес само десорбира, но не разрушава органичните съединения. В зависимост от температурата на десорбера процесите могат да бъдат категоризирани като:

- високо температурни (HTTD), работещи в диапазона 320-560°C
- ниско температурни (LTTD), работещи при температури 90-320°C.

Двата начина за термична десорбция се нуждаят от ефективна система за улавяне на твърдите частици и замърсителите в отпадъчния газ. Твърдите частици обикновено се улавят във филтри с активен въглен, а органичните замърсители – чрез кондензация и следващо изгаряне. Ниско-температурната десорбция се прилага за почистване на почвата от горива, пестициди и летливи органични съединения. Високо-температурната десорбция е по-ефективна за отстраняване на летливите метали от замърсени почви.

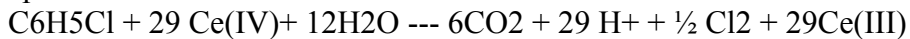
Технологията е в процес на полу-промишлени изпитания.  
Според информацията цената варира от 250 до 500 USD/t.

## 2.2. Физико-химични

### 2.2.1. Обезвреждане на пестициди чрез метода $CerOx$ (фиг. 7, 9)

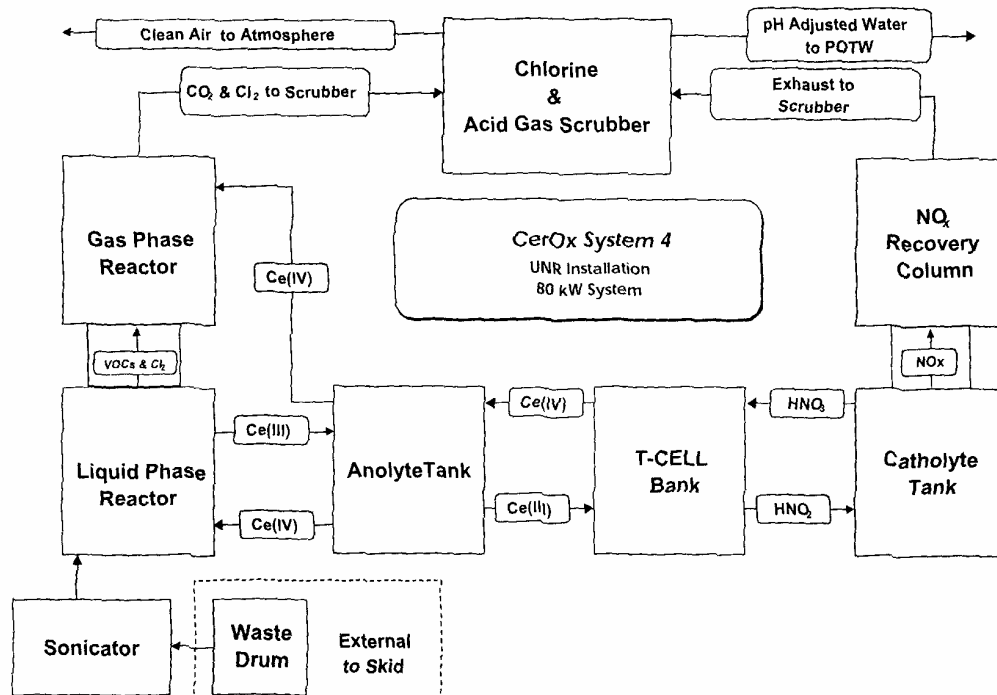
Процесът се основава на следните етапи: електро-химическа реакция, при която на анода се образува активен цериев йон (4 валентност); реактор за предварителна органична деструкция в течна фаза; реактор за деструкция на летливите компоненти, излизащи от предходния реактор в газова фаза; скрубър за улавяне на киселите газове; катодният резервоар служи за възстановяване на азотната киселина от протеклия катоден процес.

Процесът протича чрез дозиране на пестицидите в окислителния електролит, в който се осигурява образуването на голяма контактна повърхност между пестицида и цериевия йон (IV) окислител; сместта органика / окислител постъпва в течно-фазния реактор, където протича реакцията:



Образуваната се азотиста киселина в катодния резервоар се разгражда в разтвора до азотна киселина и азотен оксид; следва окисляване на NO с атмосферния въздух до NO<sub>2</sub>, който се връща в реактора за образуване на азотна киселина.

Предложена ни предварителна обща информация за обезвреждане на пестициди и трансформаторни масла е следната:



Фигура 9 Принцилна схема на процеса CerOx

### **Капацитет 400 kg/24 h**

Размери на комплектната инсталация – 2 / 3 / 2,75 (H) m;

Експлоатационни разходи - 0,5 – 0,75 USD / kg (за условията в САЩ);

Инсталирана ел. мощност 30 kW; разход на ел. енергия – около 1900 kWh / t продукт;

Разтвор на церий в азотна киселина (800 kg/g) се подменя два пъти годишно;

Електродите се подменят след 4 години експлоатация - цена 30 000 USD;

Поддържащи експлоатационни разходи за една година – около 55 000 USD;

Цена на инсталацията – 590 000 USD

### **Капацитет 800 kg/24 h**

Размери на комплектната инсталация – 2,1 / 3 / 2,75 (H) m;

Експлоатационни разходи - 0,5 – 0,75 USD / kg (за условията в САЩ);

Инсталирана ел. мощност 65 kW; разход на ел. енергия – около 2000 kWh / t продукт;

Разтвор на церий в азотна киселина (около 800 kg/g) се подменя два пъти годишно;

Електродите се подменят след 4 години експлоатация - цена 30 000 USD;

Поддържащи експлоатационни разходи за една година – около 55 000 USD;

Цена на инсталацията – 790 000 USD

В предварителните цени за горните инсталации не е включено допълнителното оборудване (приготвяне на разтвора на церий в HNO<sub>3</sub>, почистващите съоръжения за отпадъчен газ и води и др.), което затруднява крайната оценка на процеса.



### **2.2.2. Процес SET [7]**

Технологията SET (Solvated Electron Technology) се предлага за деструкция на голям брой замърсители – пестициди, ПХБ, СФСЗ, експлозиви, утайки, почви и др.

Основание за процеса е свързването на халогенните атоми до метални соли чрез използването на редуциращи разтвори, съдържащи алкални метали (Na, Ca) или безводен втечен амоняк. В повечето случаи се предлага предварително обработване, зависещо от типа на отпадъка, за отстраняване на водата или екстракция на специфичен замърсител. След завършване на реакцията е необходимо допълнително обработване за отстраняване на металните соли и рециклиране на амоняка.

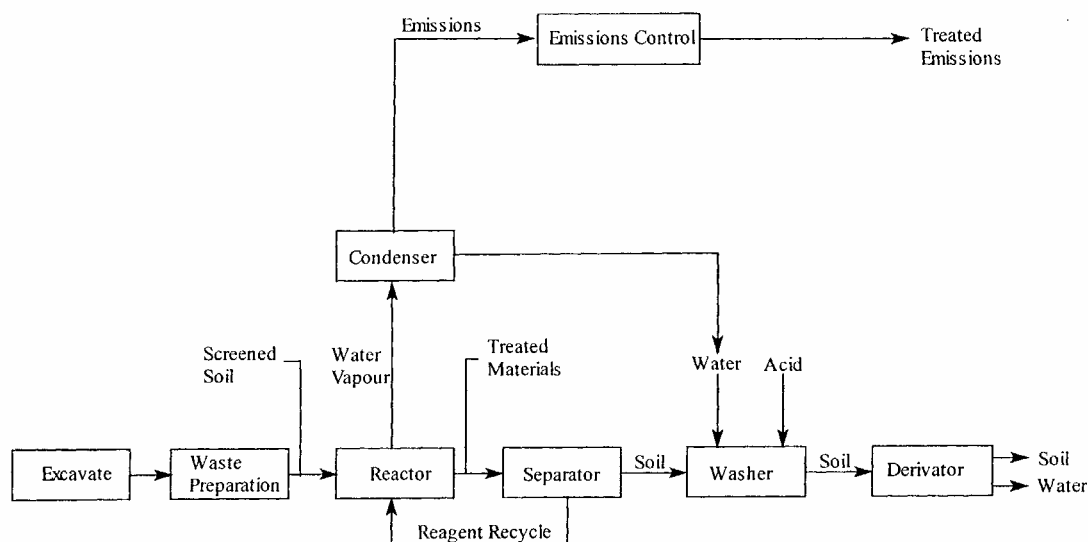
Процесът протича по схемата: разтвор на Na се загрява и се разтваря в безводен втечен амоняк, при което се получава дисоцииран разтвор; така получения разтвор се подава в реактор, където протича дехалогенирането на органичния замърсител; следва сепариране, при което продуктите на реакцията се отделят, а амоняка се подлага на допълнително сепариране, при загряване до 50°C, за отделяне на водата от амонячните пари, които се подлагат по-нататък на кондензация и се връщат в процеса; отпадъчните газове преминават през филтър с активиран въглен и водно очистване, преди изхвърлянето им в атмосферата; твърдите отпадъци се промиват допълнително с безводен втечен амоняк за отстраняване на замърсителите, след което се прибавя Na за реакция с органиката; утайките, съдържащи метални соли се подлагат на пречистване.

Технологията се представлява от фирма Commodore CO-USA и е използвана за:

- очистване на 10 000 t замърсени почви в Хавай и Охайо, САЩ (600-1000 USD/t), но може да се използва и за пестициди (10 000 USD/t);
- утайки и масла в New Bedford Harbor, съдържащи ПХБ (32 800 ppm) и диоксини (147 000 ppt) са редуцирани съответно до 1,3 ppm и 1,5 ppt;
- отпадъчни масла в Калифорния, съдържащи диоксини (418 000 ppt) и фурани (14 120 ppt) са редуцирани съответно до 2,3 ppt и 1,3 ppt.

### **2.2.3 APEG метод [8]**

Процесът, предназначен за детоксикация на почви, пестициди и трансформаторни масла, се основава на реакция на замърсителя със смесен реагент – натриева (калиева) основа и полиетилен гликол (PEG). Реакцията протича при загряване до 400°C в реактор (фиг. 10), след което третирания материал се разделя от реагента в сепаратор и последния се връща в процеса. Следва промиване с вода и разрежена киселина, а парите от реактора преминават през кондензатор и се подлагат на очистване с активиран въглен. Въпреки че процесът е използван в САЩ за очистване на замърсени почви липсват данни за степента на очистване на емисиите, както и за специалното му приложение за обезвреждане на пестициди.



Фигура 10 Блок - схема на процеса АРЕГ

Липсата на референции за конкретно промишлено приложение за обезвреждане на пестициди по изброените по-горе процеси не дава обективна информация за тяхното разглеждане и сравняване.

## II. ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА ПХБ ОТ НАЛИЧНИТЕ В СТРАНАТА ТРАНСФОРМАТОРИ, КОНДЕНЗАТОРИ И СЪДЪРЖАЩИТЕ СЕ В ТЯХ МАСЛА – МЕТОДИ, ПРОЦЕСИ И ТЕХНОЛОГИИ НА ТЯХНА ОСНОВА

### ВЪВЕДЕНИЕ

ПХБ представляват голяма група съединения, по-важните от които са:

- PCBs (polychlorinated bi-phenyls) - полихлорирани би-фенили
- PCTs (polychlorinated tyerphenils) - полихлорирани терфенили
- PVBs (polybrominated bi-phenils) - полибромирани би-фенили

През последните години се правят изследвания и върху други токсични вещества. Установено е, че полибромираните дифенилови етери (PBDEs) надхвърлят средните нива в някои групи от европейското население. По тази причина ЕС е издал забрана за употребата на два PBDEs – пента-BDE и окта-BDE, която ще влезе в сила през 2004 година. В Калифорния вече е приет закон, който ще забрани използването на същите два химикала, считано от 2008 г. [1] Трети вид PBDE – дека-BDE все още не е забранен, но през следващите няколко години се очаква да се вземе решение за неговата забрана.

Основните вещества и оборудване, съдържащи ПХБ са:

- Електрически трансформатори
- Електрически кондензатори
- Трансформаторни и хидравлични масла
- Отпадъчни масла

Така направеното описание не е пълно, тъй като и други материали могат да бъдат замърсени с ПХБ – това са почви, различни строителни материали и др. Същите не могат да бъдат третирани чрез изгаряне, което налага използването на други подходи за тяхното почистване.

Според източниците за генериране на ПХБ те могат да се класифицират на:

### **Затворени системи**

Това са системи, които не дават възможност за изпускане на ПХБ при нормална експлоатация. Основен пример за такива системи са трансформаторите и кондензаторите. Ако се изключат инциденти (пожар, механично увреждане и др.), съдържащите се в маслата и в оборудването ПХБ са на безопасно и контролирано място, поне до излизането на съответното оборудване от употреба.

### **Частично затворени системи**

При тези системи хидравлични и други видове масла, съдържащи ПХБ, се движат по време на функциониране (топлоносители, хидравлични течности при помпи или превключватели). Това придвижване предполага наличието на връзки и уплътнения, допускащи вероятност за ограничено изпускане на замърсени масла по време на нормална експлоатация.

### **Отворени системи**

При отворените системи ПХБ участват в различни композиции, обикновено в малки или много малки количества. Такива композиции представляват смазочни материали, лепила, бои, мастила и др. Очевидно при тези случаи ПХБ са разпръснати при множеството приложения и е практически невъзможно да се мисли за тяхното разграждане. Тук решението следва да се търси посредством забраната за употреба на такива вещества – това вече е направено в много държави, но все пак голямо количество продукти, произведени в миналото все още са в процес на употреба.

По-долу са разгледани основните вещества и оборудване, съдържащи ПХБ:

### **Трансформатори**

Трансформаторите са важни елементи от производството и дистрибуцията на електроенергия. По тази причина те са широко разпространени в населени места и извън тях. Трансформаторите представляват затворени съоръжения, запълнени с метални повърхности, които служат за магнити и около които са навити медни или алуминиеви проводници. Проводниците са покрити с лак или са обвити с изолаторна хартия. Металните повърхности се поддържат обикновено от дървени подпори. Свободното място в трансформаторите е запълнено с трансформаторно масло, което преди 1970 г. изцяло е базирано на ПХБ за разлика от съвременните трансформатори.

Пълното почистване на трансформаторите е безспорен проблем поради структурата на оборудването – лаковото покритие на жиците, порите на дървените подпори или изолаторната хартия поглъщат ПХБ от маслото и е необходимо дълго третиране за пълното им почистване; процесът на почистване се усложнява и от бавната дифузия на ПХБ от порите на дървените части и от изолаторната хартия.

Металните повърхности могат сравнително лесно да се обработят с разтворители, но възникват следните проблеми:

Първият проблем възниква от лаковото покритие на медните намотки, в което по време на експлоатацията са проникнали ПХБ; отстраняването на това покритие отнема повече време от времето за обработване на металните повърхности – това означава, че компонентите трябва да се категоризират в съответствие с времето необходимо за обработването им.

Вторият, по-сериозен проблем възниква от дървените и хартиени части. Това са порести материали и трудно се обработват със разтворител или е необходимо продължително третиране. В случай, че не могат да се обработят до постигане на приемливо ниво на ПХБ с оглед депонирането им (различните страни имат различно законодателство), тези части трябва да бъдат изгорени.

### Подходи към обработването на трансформаторите:

- Демонтиране и отстраняване от употреба на целия трансформатор; в този случай, след съответно обработване с разтворител на вътрешните му части, цялостно се рециклират всички негови метални части;

- Замяна на електроизолационното масло с такова, несъдържащо ПХБ, което се извършва без изваждане от употреба на трансформатора т.н. “ретропълнене”; процесът включва източване на маслото дори по време на работа на трансформатора, обработване на маслото в затворена система с оглед разграждане на съдържащите се в него ПХБ; сериозен недостатък е факта , че ПХБ се съдържат не само в маслото, но и в порестата дървена конструкция, която представлява част от трансформатора. Съдържащите се в нея ПХБ ще се дифузират от нея бавно заедно с процеса на разграждането им в маслото в резултат на процеса на разграждане. Този процес на дифузия не завършва по време на операцията по ретро-пълнежа и от това следва, че съдържанието на ПХБ в маслото на един ретро-напълнен трансформатор бавно ще се увеличава докато продължава по-нататъшния дифузионен процес. Ако това увеличаване доведе до нива на ПХБ по-високи от допусканите от законодателството, ще се наложи ново ретро-пълнене; независимо от този недостатък “ретро-пълненето” често се прилага при големи трансформатори или при такива, които са трудно достъпни по различни причини.

### **Електрически кондензатори**

Подобно на трансформаторите, кондензаторите представляват метален контейнер, съдържащ активна сърцевина. Сърцевината се състои от отделни листове тънко метално фолио (алуминий), валцовани заедно и изолирани един от друг посредством изолационен пласт -полипропилен и/или хартия, импрегнирана с масла, съдържащи ПХБ. Тази сърцевина практически заема цялото вътрешно пространство на кондензатора, но останалото празно пространство се запълва с масло, съдържащо ПХБ. Такава конструкция е относително трудна за обработване и обеззаразяване. В общия случай кондензаторите се унищожават посредством изгаряне като преди това се източва наличното в тях масло. Практически е невъзможно да се източи цялото количество ПХБ от вътрешността на фолиото. Въпреки това, съществуват някои технологии за преработване, които “разплитат” сърцевината, разграждат наличните в тях ПХБ, а полезните материали се запазят за рециклиране. Тук основно става въпрос за алуминиевото фолио, което е с високи електротехнически качества и представлява ценен материал, ако е напълно очистено от ПХБ.

“Разплитането” е труден процес, при който трябва да се постигне добро отделяне между алуминия и хартиените/полимерни пластове. Следва да се има предвид, че много разтворители, които лесно се справят с обработката на алуминия, трябва да се справят и с просмуканите с ПХБ изолационни пластове. В много случаи крайното очистване на кондензаторите се постига чрез рециклиране на част от материалите, съчетано с изгаряне на в инсинератори на замърсените органични материали (практически невъзможни за пречистване). Това решение се сочи като един сравнително приемлив технически и икономически подход за обеззаразяване на кондензаторите.

Изброените по-горе видове електрическо оборудване, се подлагат на третиране ако обвиващите металните части фолия, изолиращи хартии и др. притежават повърхностна ПХБ концентрация над 1 мг/м<sup>2</sup> или които са били в контакт с трансформаторно масло, съдържащо над 50 ppm от ПХБ /2/. В зависимост от различните условия за очистване на дървените подпори и /или/ изолаторната хартия, се прилага специфично третиране – понякога депониране или изгаряне след оползотворяване на използваемите материали.

## **Трансформаторни масла**

Трансформаторните масла, съдържащи ПХБ могат да бъдат обработени по два основни начина:

- Дехлориране, т.е. отстраняване на хлорните атоми от ПХБ молекулата и повторно ползуване на маслото; дехлорирането се извършва по химичен път с редуциращ агент, който отстранява хлорните атоми и преработеното по този начин масло се използва за повторна употреба или служи като гориво;
- Изгаряне, т.е. разграждане на съдържащото ПХБ масло до нетоксични съединения.

## **Отпадъчни масла**

За съжаление това е често срещан отпадъчен продукт в промишлеността. Той включва различни отпадни масла, които се събират заедно и се изхвърлят. Често срещан случай е смесване на отпадни масла, съдържащи ПХБ с такива, които не представляват особена опасност. Така смесените масла се налага да бъдат обработени с технологиите за разграждане на ПХБ.

Има съществени разлики в разграждането на трансформаторните и други отпадни масла. Първите съдържат добре дефинирани въглеродороди и хлорирани въглеродороди и могат да се разграждат успешно с физико-химически методи. Отпадни масла обаче могат да се обработват само след подробен анализ на тяхното съдържание. При всички случаи те трябва да бъдат филтрирани за отстраняване на външни примеси и най-вече за отстраняване на налично водно съдържание. Поради тази причина и разходите се увеличават и в повечето случаи замърсените отпадъчни масла се изгарят във високо-температурни пещи за изгаряне (т.н. инсинератори) или циментови пещи или се обезвреждат чрез физико-химични методи.

## **Специфично замърсени почви**

Съществува голям брой методи за пречистване на замърсени с ПХБ почви. Тези методи се използват за селективно почистване на конкретен вид почви. По-важните от тях са следните:

- био-ремедиацията на почвите се основава на използването на подбрани бактерии за разграждане на хлорирани и други полициклични въглеродороди в тях. Реакцията на разграждане е бавна и може да отнеме седмици, ако изобщо проработи;

- изгарянето е скъп, но ефикасен метод за унищожаване на органичните замърсители, намиращи се в почвата. За съжаление обаче, този метод е много скъп, а освен това предизвиква проблеми при високо-глинестите почви, поради необходимостта от добра дисперсия на глината, което е сравнително дълъг процес;

- екстрахиране чрез промиване с разтворители или посредством “вентилация” (продухване с топъл въздух на летливите съединения). При “вентилирането” получените пари се кондензират обикновено с употребата на активен въглен. Двата процеса пречистват почвата, но прехвърлят замърсителите от една среда на друга – активния въглен или разтворителя, което налага използването на допълнителни методи за тяхното почистване.

# **1. СЪЩЕСТВУВАЩИ**

## **1.1. Термични**

Термичните методи са предназначени само за бързо елиминиране на големи количества силно замърсени с ПХБ трансформаторни / кондензаторни масла.

### ***1.1.1. Стационарни инсталации за високо температурно изгаряне (инсинератори)***

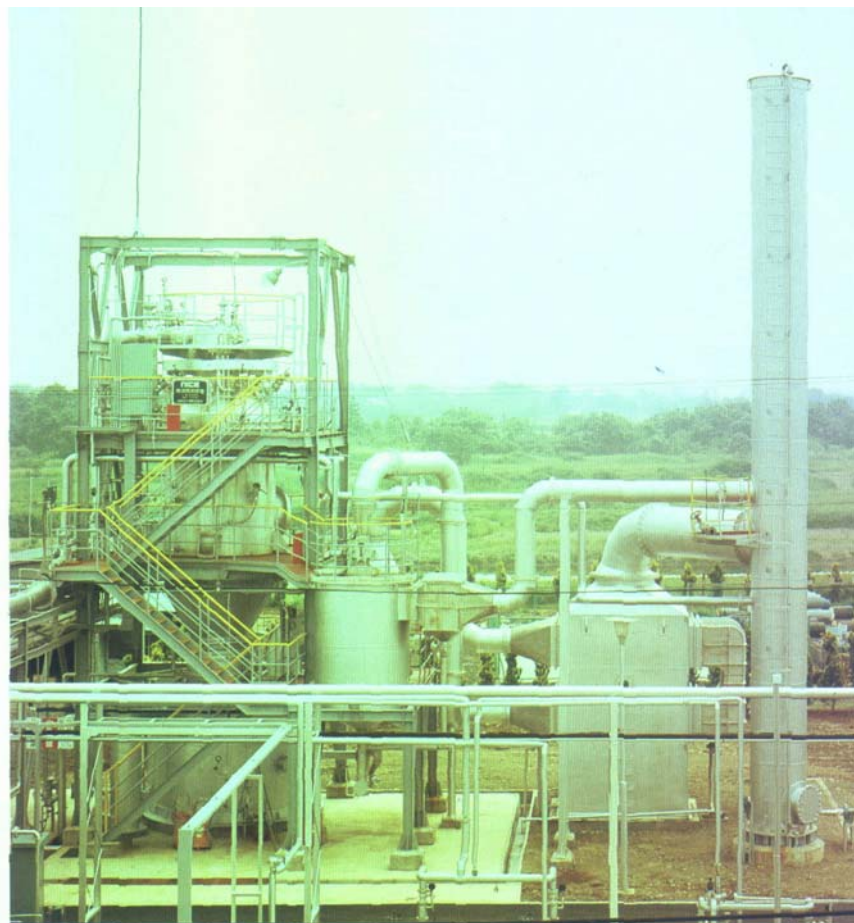
Стационарните инсталации почти винаги се предлагат за съвместно, периодично изгаряне на твърди и течни опасни отпадъци. По тази причина те се оферират със съответни зареждащи устройства – за твърди отпадъци (автоматични контейнери за зареждане и

отделяне, чрез хидрозатор на шлаката) и подходящи горелки (дюзи) за фино разпръскване (атомизиране) на течния отпадък в горивната камера.

Инсталации за изгаряне на трансформаторни масла предлагат фирмите Cleanway, Shanks, Tredi, NCE и др., които се различават предимно по апаратурното оформление на реактора и начините за почистване на отпадъчните газове и течни потоци.

#### *1.1.1.1.Процес на фирмата NCE Inc. (Япония)*

Инсталацията е въведена в експлоатация през 1985 г след предварително преминаване през пилотно съоръжение. Предназначението ѝ е било за обезвреждане на големите количества трансформаторни и кондензаторни масла в Япония, замърсени с ПХБ в различни концентрации (фиг. 11).



**Фигура 11** Общ вид на инсталацията на фирма NCE Inc. в Япония

Технологичният процес се състои от следните етапи:

#### ***Изгаряне***

В предварително загрята до 1400°C с нафта пещ се впръсква замърсеното трансформаторно масло, предварително загрято до 70°C в топлообменника S-2. Обемът на пещта е изчислен за престояване на обезвреждания отпадък до 2 s.

#### ***Рекупериране на топлина, охлаждане и химическо почистване на газа***

Отпадъчните газове отдават топлината си на рекуператорен топлообменник, след което, охладени до 300°C постъпват за охлаждане във водна кула (S-4) до 70°C. Очистиането на отпадъчния газ от HCL протича с разрежена натриева основа в обединена абсорбционно-скруберна колона (S-5). След колоната, газът се охлажда до 30°C в газов охладител (S-6), преминава през демистер (S-7) и в колона с активен въглен (S-8) се доочиства от следите на опасните компоненти. След загряване до 100°C в топлообменник (S-9) газът се изхвърля в

атмосферата. Съставът на отпадъчният газ след комина се характеризира с общо ПХБ съдържание под 99,999997 % (съдържанието на диоксини /фурани – под 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

### **Очистване на отпадъчните води**

Отпадъчните води се охлаждат, преминават през филтри с активен въглен. След анализ част от водите се връщат в цикъла на абсорбиционно-скруберната кула, а друга част – след неутрализация с варно мляко се заустват към пречиствателната станция.

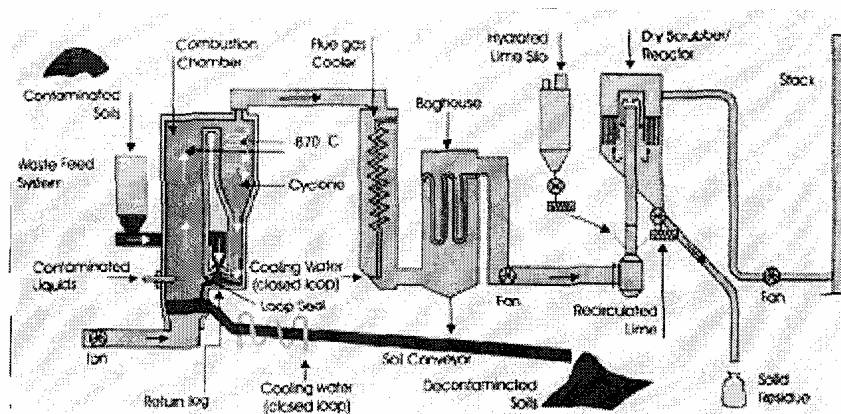
Отпадъчните води преди заустването имат следното съдържание: COD-1,2-5,0 mg/l; органичен фосфор - 0,01 mg/l; живак - 0,0005 mg/l; кадмий - 0,005 mg/l; арсен - 0,02 mg/l; олово – 0,05 mg/l.

Фирмата NCE Inc предлага описаната инсталация (комплект) за 30 млн. лв

#### **1.1.1.2.Процес на фирма Cintec Inc. (Канада)**

Процесът Circulating Fluidized Bed Combustor (CFBC) се препоръчва и е използван предимно за обеззаразяване на замърсени с ПХБ масла и почви и е проектиран при интегрирано съчетание на трите “Т” фактора: време, температура и турболентност в пещ с кипящ слой (фиг. 12).

Постъпването на отпадъка в пещта става центрифугално, което осигурява равномерно изгаряне и поддържане на температурата, а твърдия отпадък от дъното се извежда чрез автоматичен конвейер.



**Фигура 12** Технологична схема на процеса CFBC на фирма Cintec Inc

Отпадъчните газове преминават през ръкавен филтър за първично почистване, а след това в газовия поток се инжектира прах от гасена вар за допълнително улавяне на тежки метали.

Едно от предимствата на процеса е липсата на отпадъчни водни потоци.

#### **1.1.1.3.Процес GPCR**

Процесът се основава на високо температурна редукция в газова фаза (Gas-Phase Chemical reduction) на хлорирани органичните съединения. Процесът протича във водна среда (водата е източник за водород) при температури над 850°C, при което се образуват крайни продукти – главно метан и малки количества солна киселина.

Технологията е следната: сместа от газове и изпарена течност преминава през реактор – тръба, с навит около нея електрически нагревател. При температура от 800-900°C и за около 2 s престой в реактора реакцията протича напълно. Следва охлаждане във водно-алкален (pH 6-9) скрубер, където газовата смес се охлажда до 35°C. Отпадъчните скруберни води не съдържат вредни замърсители и се пречистват по класическите начини.

Процесът може да се приложи за почистване на ПХБ, РАН, хлор-бензоли, пестициди, хербициди, инсектициди и диоксини. Около 40 % от получавания метан може да се върне в процеса като водород, чрез каталитичен реформинг. По този начин процесът може да протича без допълнително прибавяне на водород.

Процесът е лицензиран в Австралия и Япония. Засега той е реализиран като полу-пилотни инсталации в Канада и САЩ [13].

Разгледаните по-горе инсталации са малка част от многото термични технологии, предлагани от фирми, които произвеждат инсинератори и оборудването (колони, топлообменници, помпи, филтри и др.) към тях. Трябва да се има предвид, обаче, че в повечето случаи тези технологии се създават и интегрират с други процеси за реализирането на един или няколко големи проекти за обезвреждане. Напоследък преобладава мнението, че при изгарянето на отпадъците съществува голям риск от образуване на неидентифицирани опасни вещества.

### **1.1.2. Мобилни инсталации за изгаряне**

Този тип инсталации не са намерили приложение, което се дължи предимно на проблемите с почистване на отпадъчните газове и води.

## **1.2. Физико-химични методи**

Секретариатът на Базелската Конвенция е публикувал брошура наречена “Инвентаризация на мощностите за разграждане на ПХБ в световен мащаб” [13]. Инвентаризацията си поставя за цел да представи възможно най-пълен списък на инсталациите в световен мащаб, които могат да преработват химически продукти, съдържащи ПХБ. Идентифицирани са около 50 такива инсталации, съществуващи в 50 държави в Европа, Америка, Азия (включително Австралия) и Африка. По-голямата част от тях представляват физико-химичните методи за обезвреждане.

Вземането на решение за избор на технология за унищожаване на ПХБ зависи от множество фактори и понякога може да достигне до избор на технология, използваща изгаряне. Все пак необходимо е да се изложи практическото приложение и на други технологии, различни от изгарянето, които дават възможност за превръщане на множеството ПХБ-съдържащи вещества в безвредни такива.

Дейностите по обезвреждане на ПХБ са сравнителни скъпи, което се обуславя не само от скъпите съоръжения и тяхната инфраструктура, но и от това, че не съществуват възможности за тяхното унищожаване в регионални условия.

Алтернативните технологии, основаващи се на химико-физическо обезвреждане на ПХБ възникнаха в началото на '90 години като резултат от натиска на общественото мнение в индустриализираните държави против употребата на инсинератори.

Тези методи представляват т.н. “дехлориращи” процеси, предлагащи обработване с различни солвенти на твърди, течни и замърсени с ПХБ масла и оборудване. Като краен продукт се получават неорганични соли, които могат да бъдат отстранени от солвента чрез обикновено филтруване. Понякога процесът се провежда в инертна среда. Характерно за тези процеси е невъзможността за образуване на емисии, съдържащи диоксини / фурани, което се обуславя от ниската (до 300°C) температура на реакцията.

Според UNEP's – “Преглед на наличните технологии за почистване от ПХБ без изгаряне” (4, табл. 1, 2) се потвърждава, че дехлорирането при използване на Na е най-добрата технология, осигуряваща повторно използване на маслата. Химическата основа на реакцията с Na е разкъсването на връзката C – Cl, при което се образува NaCl, а органичната молекула остава без хлорните атоми.

Трябва да се има предвид, че корпуса и вътрешните части на трансформаторите и кондензаторите с продължителна експлоатация (15-20-25 и повече години) са силно замърсени с ПХБ, което изисква многократно промиване, независимо от “доливането” на свежи, незамърсени с ПХБ масла. Това се отнася най-вече и за вътрешните им части – намотки, дървени подпори, хартиена изолация, които поради порестия си характер е невъзможно да бъдат обезвредени до екологичните норми. Съвременната практика при физико-химичното обезвреждане се основава на обезвреждане на вътрешните части до определени граници, в рамките на икономическата ефективност, след което дървените и хартиени части се изгарят в специалните инсинератори.

По тази причина физико-химичното обезвреждане е свързано с инсинераторите - за изгаряне на вътрешните части, на дестилатните отпадъци при регенерацията на солвента и на



отпадъците при третирането на трансформаторните масла. Отпадъците, предимно течните, макар и в малко количество, но силно токсични са определен проблем за всяка малка държава.

### 1.2.1. Процес BCD

Най-ранният метод за химико-физическо почистване на халогенни (пестициди) и не-халогенни органични вещества (ПХБ) е бил разработен от USEPA под името Base Catalysed Detoxification (BCD), защитен е от три патента в САЩ №№ 5 019 175 (28.5.1991 г); 5 039 350 (13.8.1991г); 5 064 528 (12.11.1991 г) и се предлага от BCD Group Int. като технология в чужбина от 1993 г. През 1997 г фирмата създаде нов катализатор, с който процесът значително се подобрява и протича за 30-90 мин при отпадъци с хлорно съдържание 30 % и за около 10-15 мин – за отпадъци, съдържащи ПХБ с концентрация 2500 ppm.

Технологията се основава на смесване и нагряване на замърсения продукт с въглеродородно масло, служещо като донор на водород, в алкална среда (NaOH) и използването на катализатор при температура около 300°C. Задължително условие е, в края на реакцията да се извършва анализ, доказващ пълното завършване на реакцията.

Таблица 1 Технологии за обезвреждане на трансформатори

	Име на фирмата	Предлагане на техническо решение за обезвреждане	Повторно използване
1	ABB	Без приложение	-
2	AMEC GeoMelt	Остъкляване (но маслото може да бъде абсорбирано)	не
3	Aprochim	Концентриране на солвента и превръщане до HCL	да
4	Bilger	Натрий	да
5	Cintec	Без приложение	-
6	Cleanaway	Изгаряне	не
7	Eco Logic	Хидриране	не
8	ELF Atochem	Специално приложение: изгаряне до HCL	не
9	Fluidex	Натрий	да
10	Grosvenor Power	Дехлоринация	да
11	Manitoba Hydro	Натрий	да
12	S D Myers	Дехлоринация	да
13	Ontario Power	Натрий	да
14	Orion	Няма приложение	-
15	Papusha Rocket	Термо-химично обработване при висока температура	не
16	Petrochimtekhologii	Плазмено изгаряне	не
17	Powertech	Натрий	да
18	Sanexen (OCR)	Натрий	да
19	Safety-Kleen	Натрий	Като гориво
20	Shanks	Изгаряне	не
21	Shinko Pantec	Натрий	да
22	TASSCO	Натрий	да
23	Tredi	Изгаряне	не

Таблица 2 Технологии за обезвреждане на трансформатори

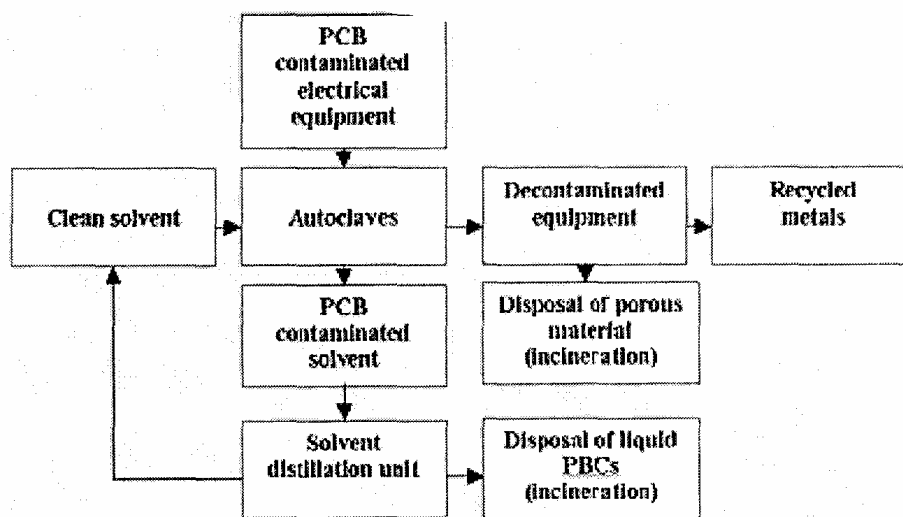
	Име на фирмата	Предлагана технология	Повторно използване	Използване на метала
1	ABB	Промиване със солвент и повторно пълнене	да	да
2	AMEC GeoMelt	Встъкляване	не	не
3	Aprochim	Промиване със солвент и изгаряне до HCL	не	да
4	Bilger	Натрий като реагент след смилане	не	не
5	Cintec	Промиване със солвент	не	да
6	Cleanaway	Промиване със солвент и изгаряне	не	да
7	Eco Logic	Високо-температурно хидриране	не	да
8	ELF Atochem	Без приложение	-	-
9	Fluidex	Повторно пълнене	да	не
10	Grosvenor Power	Повторно пълнене	да	не
11	Manitoba Hydro	Повторно пълнене	да	не
12	S D Myers	Промиване със солвент и повторно пълнене	не	да
13	Ontario Power	Промиване със солвент	не	да
14	Orion	Промиване със солвент и изгаряне	не	да
15	Papusha Rocket	Без приложение	-	-
16	Petrochimteknologii	Плазмена деструкция	не	да
17	Powertech	Без приложение	-	-
18	Sanexen (Decontaksolv)	Промиване със солвент	не	да
19	Safety-Kleen	Промиване със солвент	не	да
20	Shanks	Частично изгаряне с използване на метала	не	да
21	Shinko Pantec	Промиване със солвент	не	да
22	TASSCO	Повторно пълнене	да	не
23	Tredi	Промиване със солвент ,изгаряне и повторно пълнене	Да	не

За създаване на основна реакция в реакционната среда могат да бъдат използвани алкални карбонати, бикарбонати или натриева основа, които се внасят в сместа до 20 %, като количеството им варира в зависимост от степента на замърсяване.

По време на процеса не се отделят опасни токсични отпадъци в околната среда.

Отпадъците от процеса съдържат въглерод, основа и натриев хлорид. Предлагат се два начина за тяхното отстраняване – рецикъл на въглеродородното масло, след отделяне на другите отпадъци (въглерод, NaCl) или изгаряне на целия отпадък.

Процесът е в експлоатация от '90 години, но проблеми съществуват – пожар в инсталация в Мелбърн (1995 г) и затруднения при експлоатация на подобна инсталация в Сидни.



**Фигура 13** Принципна блок-схема на процесите за физико-химическо обезвреждане

Технологията се предлага от няколко фирми, които го адаптират с различно техническо изпълнение.

Според информации на фирма Shaw Inc., САЩ цената за почистването на замърсени с ПХБ масла е около 1 000 USD/т, а на почви – около 750 USD/ т. Повече данни за процеса и реализацията му в проекти са показани в част I на Доклада.

Друга фирма - TCSR (Thermal and Chemical Soil Remediation Limited) Co, е създадена специално в Англия за представяне на BCD технологията в Европа.

### **1.2.2.Процес на фирма Orion b/v**

Същността на процеса е почистването на замърсени с ПХБ трансформатори, кондензатори и трансформаторни / кондензаторни масла със специален солвент, рецикъл на солвента и следващо изгаряне на отпадъка. Технологията на фирмата е лицензирана (No 37895 и 399675) в Холандия.

Инсталацията се намира в гр. Драхтен (на около 130 км от Амстердам) и е в експлоатация от 1992 г. Същата представлява закрыта площадка с размери 12/24/8 m и открит склад (около 50 м2). Фирмата понастояще работи на една смяна (8 h) и преработва около 2 000 т/г (общо трансформатори и трансформаторни масла), но при необходимост може да преработва допълнително 4-6 000 т/г; инсталацията лесно може да бъде приспособена (притежава необходимата площ) за капацитет 20 000 т/г.

В закрытата площадка се осъществява демонтирането на трансформаторите и кондензаторите, източването на замърсеното масло, промиването на замърсеното оборудване със солвент и следващото им сортиране за скраб за повторно използване (т.н. “зелена зона”). Десорбцията на солвента за разделяне на фазите солвент / ПХБ остатък е обособено в т.н. “жълта зона”. В откритата част на инсталацията са разположени вертикални резервоари за източеното трансформаторно масло и за солвент; в обособена част се съхраняват затворени метални контейнери, които съдържат трансформатори и кондензатори за преработване.

**Основните етапи на процеса са следните:**

**а/** Събиране на замърсените с ПХБ трансформатори и кондензатори. Същите се доставят в затворени метални контейнери, със съответна маркировка и свидетелство, показващо типа на трансформатора и маслото в него и степента на замърсеност с ПХБ. Фирмата преработва, освен трансформаторно оборудване и масла от Холандия, но и такива от Чехия, Унгария, Германия, Южна Корея и други страни;

**б/** Източване на маслото и промиване на оборудването. Съгласно сертификата на трансформатора маслото се източва в съответен външен резервоар, а трансформаторът се

промива със солвент до остатъчно съдържание на ПХБ под 50 ppm (анализът се извършва по EU 259/93 EEG

в/ Демонтиране на вътрешните части. Демонтират се металните части, като електрическите проводници (мед, алуминий) и стоманените сърцевини се промиват със циркулиращ солвент до съдържание под 50 ppm. Останалите части (дървени подпори, картон, хартия) се събират в контейнери и периодично се изпращат за изгаряне;

г/ Сортиране на промитото оборудване. Извършва се със съответни машини за рязане и разпитане, като отделните части се предлагат за скраб или за повторно използване;

д/ Дестилация на солвента, съставът на който е фирмена тайна, се извършва при температура около 100°C и при обикновено налягане. Дестилационният куб е с вградена серпентина, използваща електрическо захранване, малка дестилационна колона и резервоари за приемане на очистения солвент.

Фирмата е разработила и стриктно спазва собствени правила за безопасна работа, подчинени на съществуващите в Холандия закони. Работещите носят предпазни каски, маска с филтър (при дрениране на маслата и демонтажа), PVC ръкавици, гумени ботуши.



Фигура 14 Външен вид на сградата на инсталацията на фирма Orion b.v.

За предотвратяване на опасността от пожар в работните помещения е забранено пушенето и в същите са поставени пожарогасители, специални маски за работа при пожар и мобилна пожарогасителна установка.

Фирмата няма екологически проблеми. Ниско-температурната десорбция не отделя опасни вещества в атмосферата. Фирмата е под надзора на Холандската Greenpeace и на Губернатора на провинция Friesland, където е разположена инсталацията.

На фиг. 14 е показан общ вид на инсталацията.

*Експлоатационни разходи* (за 2000 т/г оборудване и масла - 8 ч. раб. ден)

- разход на солвент (10 000 л/г)	-	10 000 лв
- ел. енергия (85 000 kWч/г)	-	7 650 лв
- природен газ (7 000 Nm <sup>3</sup> /г)	-	2 016 лв
- вода (битови нужди) - 570 м <sup>3</sup> /г	-	240 лв
- персонал 11 ч/смяна		73 800 лв

Всичко: 93 544 лв

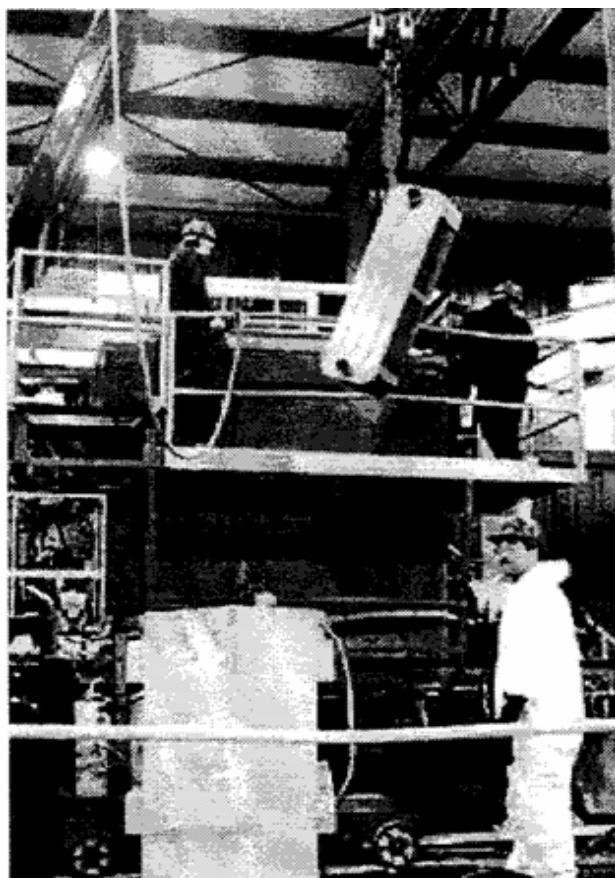
### 1.2.3.Процес на Ecoldec – GPCR

Процесът GPCR (Gas-Phase Chemical Reduction – Химическа редукция в газова фаза) се експлоатира от фирмата от 1996 г. Трансформаторното оборудване и масла предварително се обработват в реактор TRBP (Thermal Reduction Batch Processor) с подходящ разтворител.

Технологията Ecoldec използва специфичен хлориран солвент за разтваряне на ПХБ. Този солвент съдържа trichlorethylene (TCE), използван в различни фази (течна и газова) за подобряване, според случая, на ефективността на процеса. Наличните в електрическото оборудване ПХБ се улавят от солвента, който по-нататък се дестилира и се връща в процеса. Една от особеностите на ПХБ е тяхната устойчивост. Това им качество позволява в процеса на дестилацията на солвента да останат устойчиви на действието на топлината и да не претърпяват химическа трансформация или да се утаяват като остатък, за разлика от диоксини и фурани, тъй като температурата на изпаряване на солвента е по ниска от тази на ПХБ. По този начин металните части се очистват до съдържание на ПХБ под 1 мг/м<sup>2</sup> и се предлагат за скраб. Отделените ПХБ по нататък се събират в подходящ контейнер и се предават за изгаряне. Материалите, характеризиращи се с пори (дървени подпори, изолираща хартия и др.) се очистват до 50 мг/кг. При този процес се връщат за повторна употреба около 90 % от металите / проводниците.

Технологична\_схема (фиг. 15). В автоклави, събиращи от 3 до 8 тона замърсено с ПХБ оборудване се преработват годишно 1 800 т. трансформаторни метални части, при крайна степен на очистване под 1 мг/м<sup>2</sup>. Автоклавите работят под вакуум с многократно използване на газобразната и течна фаза на солвента TCE. Преди отварянето на автоклавите очистеното в тях оборудване се подлага на изсушаване.

Металите, т.е. от 100 т трансформатори се рециклират 72 т стомана (тяло и сърцевини) и 18 т мед или алуминий. Отделно се получава около 1 т изолационна хартия и 5 т дървен материал, подлежащи на депониране. Около 4 т ПХБ се изпращат за изгаряне. За очистване на кондензатори стойностите са следните: 20 % метали, 50 % поро-образни материали, 2 % порцелан и 28 % ПХБ.



Фигура 15 Зареждане на трансформаторнооборудване в реактора

Подобна схема е реализирана в три инсталации, работещи в Канада и реализирана от фирмата Cintec Inc. Една от инсталациите, в Larouche-Quebec, е разположена на 4 750 м<sup>2</sup> площ с размери 55x 78 м; капацитетът ѝ – 360 т трансформатори, 150 т кондензатори и 90 т баласт-резистори. Цената на инсталацията е била 3 млн. USD (1995 г) и се поддържа от 20 ч. персонал. На фиг. 16 е показана подобна инсталация, изградена в Япония.

Горният процес отделя следните видове отпадъци (по данни от фирмата):

**Таблица 3 Генерирани отпадъци в процеса на почистване**

Отпадък	От къде	Характеристика	По-следващо обработване и анализи	Начин на депониране
Твърди отпадъци след предварително обработване	Реактор TRBP	Метални отпадъци; Неорганични соли	Анализ на специфични замърсители	Рециклиране; Депониране в неконтролирано депо
Води	От скрубърната система	Следи от ниско-молекулни въглеводороди	Обработване с активен въглен; редовен анализ	За напояване или в канализацията
Отпадъчен газ	От скрубърната система	Водород (90 %); Метан (30 %); CO (10 %); следи от леки въглеводороди	Анализиране на място с газ-громатограф	Горивен газ

По-долу са показани данни от тестовете на очистени от замърсявания с ПХБ и други опасни отпадъци, чрез използване на горния метод.

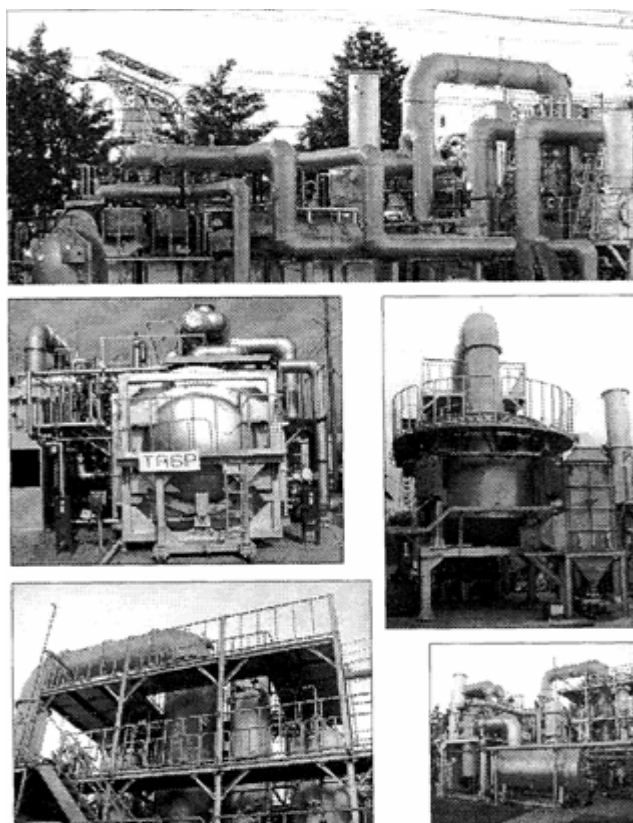
**Таблица 4 Степен на почистване на различни материали замърсени с ПХБ**

Тестове	Замърсени с ПХБ продукти	Достигнати степени на почистване
Клиенти	Кондензатори	Баласт-резистори с конц. до 360 000 ppm – Редуцирани до 0,0008 – 0,0033 ppm
	Кондензатори (Канадски тип)	Съдържащи от 75 000 до 76 000 ppm – Редуцирани до 0,003 – 0,037 ppm
	Хексахлорирани (66 %) отпадъци	Съдържащи от 66 % хексахлорани – Редуцирани до 17 % + 2 % хексахлоретан;
	Утайки от Великите езера	Съдържание: диоксини/фурани – 2 000 ppm; PAH – 800 ppb Редуцирани до – диоксини/фурани – няма; PAH - 5,8 ppb
	Пристанище, Хамилтън, Канада, 1991 г	Утайки, замърсени с каменовъглен катран – 300 гр/кг; Достигната степен на почистване - 99,9999
	Bay City, Мичиган, 1992 г	Замърсени с ПХБ отпадъчни води – 4 000 ppm – Достигната степен на почистване – 99,9999 %
	Warren Country, 1997 г, Депо в Сев. Каролина	Замърсени с ПХБ почви - 2 500 ppm - Достигната степен на почистване - 99,9999 %

Ефективност по отношение на типични замърсители по горната технология:

Таблица 5 Ефективност на почистване на типични замърсители в проценти

Проект	Замърсител	Ефективност, %	Критерии, %
Вау Сити (отп. води, замърсени с масла – 3 последователни теста)	Тетрахлоретан	> 99,99	99,99
Вау Сити (масла – 3 посл. Теста)	“	> 99,99	99,99
General Motors – Канада (ПХБ масла - 3 посл. теста)	ПХБ	99,9999996	99,9999
	ПХБ	99,9999985	
	ПХБ	99,9999808	
ПХБ масла (Kwianana- редовен тест)	“	99,999998	99,9999
DDT в толуол ( “ )	DDT	99,999984	99,9999
ПХБ в масла (Япония-редовен тест)	ПХБ	99,99998098	99,9999
	ПХБ	99,99998098	99,9999
НСВ - тестване (3 теста)	НСВ	99,9999999	99,9999
Хладилни масла(CFC R-12)	Дихлородифлуорметан	> 99,999	99,999



Фигура 16 Полу-мобилна (доставяна на модули) инсталация в Япония – процес GPCR а/Общ вид б/ Реактори в/ Скруберна система (ляво);Топлообменник за предварителноподгръване (дясно)

#### 1.2.4.Процес SET

Технологията SET (Solvated Electron Technology) се предлага за деструкция на голям брой замърсители – пестициди, ПХБ, CFC3, експлозиви, утайки, почви и др. Основание за процеса е свързването на халогенните атоми до метални соли чрез използването на редуциращи разтвори, съдържащи алкални метали (Na, Ca) или безводен втечен амоняк. В повечето случаи се предлага предварително обработване, зависещо от типа на отпадъка, за

отстраняване на водата или екстракция на специфичен замърсител. След завършване на реакцията е необходимо допълнително обработване за отстраняване на металните соли и рециклиране на амоняка.

Фирма Commodore Co-USA е използвала този процес за:

- почистване на 10 000 т замърсени почви в Хавай и Охайо, САЩ (при цена 600-1000 USD/т), но може да се използва и за пестициди (при цена около 10 00 USD/т);
- утайки и масла в New Bedford Harbor, съдържащи ПХБ (32 800 ppm) и диоксини (147 000 ppt) са редуцирани съответно до 1,3 ppm и 1,5 ppt;
- отпадъчни масла в Калифорния, съдържащи диоксини (418 000 ppt) и фурани (14 120 ppt) са редуцирани съответно до 2,3 ppt и 1,3 ppt.

### 1.2.5.Процес BDS

Технологията е разработена от фирма Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH и се основава на реакцията на фино диспергиран натрий с халогенните радикали на ПХБ (15 ) до образуване на наситени нехалогенизирани въглеродороди и съответни соли. Процесът протича по следния начин:

- получаване на фино диспергиран разтвор на натрий чрез смесването му с дестилатна парафинова фракция (получена при висока температура), характеризираща се с ниска степен на летливи вещества; натрия се стопява в тази фракция, при отсъствие на вода и наличие на кислород, като образува частици с диаметър между 5 – 10 µm; тези малки частици създават голяма контактна повърхност;
- реакцията между диспергирания натрий и ПХБ се провежда в инертна среда (за предотвратяване на странични реакции), при температура 100-180°C, която зависи от степента на токсичност на веществата, но за нормални условия е 100-140°C;
- органичната маса (наситените въглеродороди) могат да се рециклират, но в повечето случаи се изгарят; неорганичният отпадък се депонира.

Предимства на процеса: ниска температура, обикновено налягане, лесно контролиране екзотермичността на реакцията (чрез добавяне на допълнително отпадък), евтини химикали, липса на корозия, не се отделят отпадни газове.

Процесът BDS е ползван в промишлени условия за деструкция на:

Таблица 6 Фирми използвали процеса за деструкция на различни ПХБ съдържащи отпадъци

Фирма	Местоположение	ПХБ в отпадъци	Капацитет, т/г
Carless Refining	Stoke-on-Trent, Англия	Трансформаторни масла	3 000
Daffos & Baudasse	Lyon, Франция	“	3 000
ABB	Dortmund, Германия	“	Променлив
SHL	Gondécourt, Франция	“	3 000
Umweltschutz Nord	Ganderkessee, Германия	Индустриални масла	до 0,5
Конфиденциално	Duisburg, Германия	Отпадъчни масла	40 000*
Конфиденциално	Cologne, Германия	Индустриални масла	15 000*

\*Ще бъдат в експлоатация през 2003-2004 г

Фирмата излага конкретни примери за приложение на процеса в почистване на отпадъчните води:



- сметище край Хамбург: дренажните води са съдържали хлорирани бензоли (над 50 мг/л), хлорирани феноли (над 2 000 мг/л), хлорирани пестициди (над 5 000 мг/л) ПХБ (над 250 мг/л), а също така са присъствали циклохексани, диоксини и фурани и други замърсители. За почистването на водите е бил използван реактор с обем 1 м<sup>3</sup>, с който са преработени около 300 т замърсени масла за една година; дейността на реактора е била продължена и за следващите две години на същото сметище. Технологиата е била следната: замърсените дренажни течности са постъпвали бавно в реактора, където температурата се е поддържала в определени граници за около 60 мин за завършване на реакцията; ниско кипящите компоненти, некондензирали в кондензатора, преминават през колона съдържаща диспергиран разтвор на натрий, снабден с факелна горелка за изгаряне на потенциални странични продукти; дехлорираната смес след това е преминавала през декантер за отделяне на утайката от органичната маса; направените над 400 анализа са показали отсъствие на хлорирани въглеводороди в очистените дренажни води (само в малки изключения са откривани стойности на хлорирани феноли около граничната стойност 0,1 мг/л).
- през 1995 г във Варшава (Полша) са проведени експерименти за почистване на химически вещества (най-вече Adamsite /Phenazine chloride/), а също така Clark I, Sarin, Mustard; проектът е бил изпълнен като проект на НАТО – DISRM.EV 951479; всички гореспоменати вещества са очистени задоволително – под ограничителните лимити.

### **1.2.6.Процес LTR2**

Технологиата LTR<sup>2</sup> (Low-Temperature Rinsing and Re-use/Recovery) е в експлоатация от средата на '80 години и представлява ниско-температурно измиване и повторно използване на компонентите. Тя е създадена като алтернатива на високо-температурното изгаряне на POPs. Едно от големите предимства на процеса е, че електрическото оборудване (трансформатори и кондензатори) се очиства на самото място (вариант на мобилна инсталация) или в стационарна инсталация, събираща оборудването и замърсените масла от различни региони, след което се подлагат на пълно почистване.

Технологичният процес преминава през фазите етапите:

**Първи етап** - Очистване на трансформаторното оборудване с цел повторното му използване. След дрениране на трансформаторното масло замърсените с ПХБ части (трансформаторното ядро, намотки и др.) се промиват многократно със специален почистващ флуид – солвент при температура около 80°C и при атмосферно налягане. Същият абсорбира ПХБ замърсяванията, после се подлага на дестилация за отстраняването им и отново се връща в процеса. В зависимост от степента на замърсяване с ПХБ се прилага до няколко дневно промиване. Например, замърсено с ПХБ оборудване (100 000 ppm) намалява както следва: първи ден – 10 000 ppm, втория - 100 ppm; третия - 1 ppm. След промиването (под 2 ppm ПХБ) трансформаторът е готов за запълване със свежо масло, несъдържащо ПХБ. Обезвредените при дестилацията на солвента отпадъци се складираат и предават за изгаряне в други инсталации.

**Вторият етап** - представлява почистване на замърсените с ПХБ трансформаторни масла. Очистиането се постига с метален натрий, който трябва да бъде диспергиран в подходящ инертен органичен солвент до частици 5-10 μm, което представлява голяма контактна повърхност. Температурата на абсорбиционния процес се поддържа в диапазона 120-140°C, което е едно от предимствата на процеса и което позволява по-лесното отвеждане на топлината и съответно по-лесното охлаждане на съоръженията. Последното обстоятелство осигурява еднопосочност на реакцията като се намалява образуването на токсични халогенирани странични продукти. Същността на процеса е образуването на натриеви хлорирани съединения, чиито йонни връзки са по-здрави (411 kJ/mol) от връзката хлор-въглерод (324 kJ/mol). По този начин като се разруши връзката Na-C и се образува новата Na-Cl, процесът се изтегля само в една посока и се предотвратява образуването на токсични

междинни продукти. Резултатът на абсорбционният процес е образуването на утайки от натриеви соли и различни ароматни, не-халогенирани въглеродороди. Количеството на тези утайки зависи предимно от съдържанието на ПХБ в подлагания на почистване отпадък, от качеството на солвента, от условията на процеса. Обикновено при отпадък със съдържание на ПХБ от 1000 ppm утайките са до 1 % от обема на отпадъка.

**Третата фаза** на процеса е обработката на утайките. Възможно е тяхното изгаряне без създаване на екологични проблеми или рециклиране (което е фирмена тайна) на неорганичните продукти и натрия, който може да се върне в процеса.

Според източника [14] в таблица 7 са показани не-горимите технологии, които са технологично реализирани:

**Таблица 7 Технологии за почистване на ПХБ без изгаряне, които са намерили практическа реализация**

Технологии	Предлагане	Лицензирани или работещи в следните страни
Редукция в газова фаза	Цялостно	Австралия, Канада, САЩ, Япония
Редукция със Na-солвент	Цялостно	Франция, Германия, Холандия, Южна Африка, Австралия, Нова Зеландия
BOD	Цялостно	Австралия, САЩ, Мексико, Испания, Нова Зеландия
Solvated electron process	Цялостно	САЩ
Електрохимично окисление	Ограничено	САЩ
Каталитично дехидриране	Ограничено	Австралия
Супер критично окисление	Ограничено	САЩ
Смилане в топкови мелници	Ограничено/демонстрация	Германия
Стопяване в разтвори	Демонстрация	н.д.

## 2. ПОЛУ-ПРОМИШЛЕНИ

### 2.1.Процес PCB Gone.

Процесът е предназначен за извличане на ПХБ от трансформаторното оборудване, чрез непрекъснатата циркулация на замърсеното масло и неговото филтриране до достигането на подходящо ниво на онечистване (под 2 ppm). По този начин трансформаторите могат да се включат бързо отново в експлоатация. Филтруването на замърсеното масло се извършва при обикновена температура чрез специални механични филтриращи елементи, но образуваните утайки (богати на ПХБ) трябва да бъдат изгоряни.

Фирмата S D Myers, създава горната технология, все още не я предлага на пазара.

### 2.2.Процес RPM

Технологията не използва запалими солвенти, протича при обикновена температура и налягане, но в азотна среда. Очистващият солвент представлява смес от органично-натриеви компоненти, които редуцират ПХБ и хлорирани въглеродороди до натриев хлорид и полифенилов полимер.

Процесът протича в три етапа. Предварителното обработване включва дрениране на водата и другите онечиствания, които се събират в резервоар. Вторият етап представлява почистване на замърсеното трансформаторно масло в реактор, където се сместа "масло-реагент" се разбърква с нагнетяване на въздух. Степента на почистване се контролира с газ-хроматограф.

Третият етап представлява отделяне на получената утайка чрез филтриране. Няма данни за действаща инсталация.

### **2.3. Ултразвукови технологии (15)**

Фирма ANL Int. е една от първите, която използва експериментална ултразвукова технология за детоксификация на почви и замърсени води в среда на аргон. Лабораторните тестове са показали намаляване на съдържанието на  $\text{CCl}_4$  в отпадъчни води до 2 ppb (под 1ppm).

### **2.4. Фотохимично разграждане**

Слънчева енергия се използва за директно термично разграждане на органични замърсители чрез използване на огледала, с които се постига температура от 2 300°K. Въпреки очевидните предимства на този процес (не се използват енергийни източници за изгаряне и допълнително почистване на газовете) има данни, че същият може да се използва само за селективна деструкция на някои видове POPs. Освен това експериментите все още не дават пълна достоверност на крайните резултати.

Изброените по –горе технологии представляват малка част от непрекъснато подменяща се информация за нови процеси, предлагащи се от редица фирми и изследователски центрове. В таблиците по-горе (табл. 1,2 ) са показани по-известните фирми, предлагащи такива процеси. В действителност една много малка част от тях са в състояние да предложат оферта за инсталация, проверена в производствени условия.

Физико-химическото обезвреждане на трансформаторно / кондензаторно оборудване и масла трябва да се разглежда като процес, протичащ в една инсталация, но състоящ се от два различни по продължителност етапа:

- Обезвреждане на оборудването. След дрениране на маслото корпуса на трансформатора и вътрешните му части се промиват няколкократно (в зависимост от степента на замърсеност) със специален солвент. След това вътрешните му части се демонтират, разглобяват и се промиват допълнително, при необходимост. Следва разпитане на проводниците (медни, алуминиеви) и предаването им за повторно използване или скраб, а отделените дървените части и изолаторните материали се транспортират за изгаряне. Изброените дейности изискват много време, а естеството на работата налага използването на специално облекло, обувки, ръкавици и ефективна вентилация на помещенията. Този етап се характеризира с използването на много ръчен труд, който трудно може да бъде нормиран, поради голямото разнообразие на трансформаторите / кондензаторите, произвеждани в продължителен период от време;
- Обезвреждане на маслата. Дренираните масла се събират и обезвреждат периодично. За разлика от оборудването процесът е периодичен, самото обезвреждане протича за 1-2 h (в зависимост от обема на реактора и степента на замърсеност). Етапът е напълно автоматизиран.

### **III. МИНИМИЗИРАНЕ И ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА УСТОЙЧИВИ ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ (ПОЛИХЛОРИРАНИ ДИБЕНЗОДИОКСИНИ И ДИБЕНЗОФУРАНИ, ПОЛИХЛОРИРАНИ БИФЕНИЛИ И ХЕКСАХЛОРБЕНЗЕН) В ЕМИСИИ – МЕТОДИ, ПРОЦЕСИ И ТЕХНОЛОГИИ НА ТЯХНА ОСНОВА**

#### **ВЪВЕДЕНИЕ**

Проблемите с емисиите на полихлорирани би-фенили (ПХБ) и полихлорираните дибензо-диоксини (PCDD) и полихлорирани дибензо-фурани (PCDF) възникнаха в началото на '80 години и възбудиха обществения интерес, поради прякото им влияние върху живите организми, изразяващо се в устойчивото им натрупването в хранителните вериги (животни, риби и др.).

Основните източници на диоксини / фурани са производствените и отпадъчни газове от различните клонове на индустрията и бита – производството на топло и електро енергия (работещи на въглища ТЕЦ), метало-керамични и агломерационни процеси, металургията (добив на чугун, стомана, кокс), високо-температурни технологии (производство на стъкло), химически технологии (PVC, производство на хартия и др.), изгарянето на отпадъци (битови, химически, кабели, отпадъчни масла, утайки), изгаряне на горива в бита (дърва и въглища), отпадъчните газове от транспортните превозни средства и др.

*Диоксините / фураните и полихлорираните бифенили* присъстват във всички високотемпературни горивни процеси, като преобладават тези при производството и трансформирането на енергии (ТЕЦ, работещи на въглища, морално остарели инсинератори за изгаряне на битови и опасни отпадъци) и изгаряне на битово гориво.

Обезвреждането на промишлените отпадъчни газове може да бъде решено, макар и с големи инвестиции, докато проблемите с битовото гориво могат да бъдат решени единствено с промяна на горивата (природен газ, пропан-бутан).

*Хексахлорбензена* е продукт на окислителното хлориране на бензол и се отделят при производства с ограничен капацитет, поради което обезвреждането им трябва да става локално.

Според повечето информации намаляването на съдържанието на диоксини / фурани и ПХБ в отпадъчните газове е изключително сложен въпрос и все още не е решен технологично и технически. Сложността му се дължи на:

- многообразието на горивни и химически процеси, протичащи индивидуално, независимо от привидно типове технологии, които се използват; трябва да се има предвид и факта, че инсталациите имат 10-15 и повече години жизнен цикъл и са изграждани в различни периоди;
- техническите решения (различни видове котли за изгаряне, химически реактори, разнообразно оборудване за улавяне на отпадъчните газове и др.) също са многообразни и тяхното осъвременяване изисква високи инвестиции;
- много съществен въпрос е скъпото оборудване (около 30-35 000 Еу), което се предлага за анализиране на диоксини / фурани и други замърсители; същото не може да бъде закупено дори от средни по мащаби предприятия.

Получилите разпространение индустриалните методи за обезвреждане на отпадъчните газове се основават на следните няколко метода:

Съществуващите инсталации за обезвреждане на опасни вещества от димните газове са неотменна част от модерните действащите инсталации за изгаряне (инсинератори) и на модерните горивни технологии в енергетиката, използващи въглища.

Обособените отделения за обезвреждане (очистване) на газовете се различават незначително по отношение на очистващото оборудване. Същото зависи главно от вида на обезврежданите опасни вещества и тяхната концентрация, обемния поток на отпадъчния газ и изискванията за крайно очистване на газа от други замърсители. Понастоящем се правят изследвания от различни фирми за редуциране на съдържанието на диоксини / фурани, в отпадъчните газове, като се използват различни химико-физични процеси.

Типова блок схема е показана на фиг. 17.

Основните етапи на обезвреждането са следните:

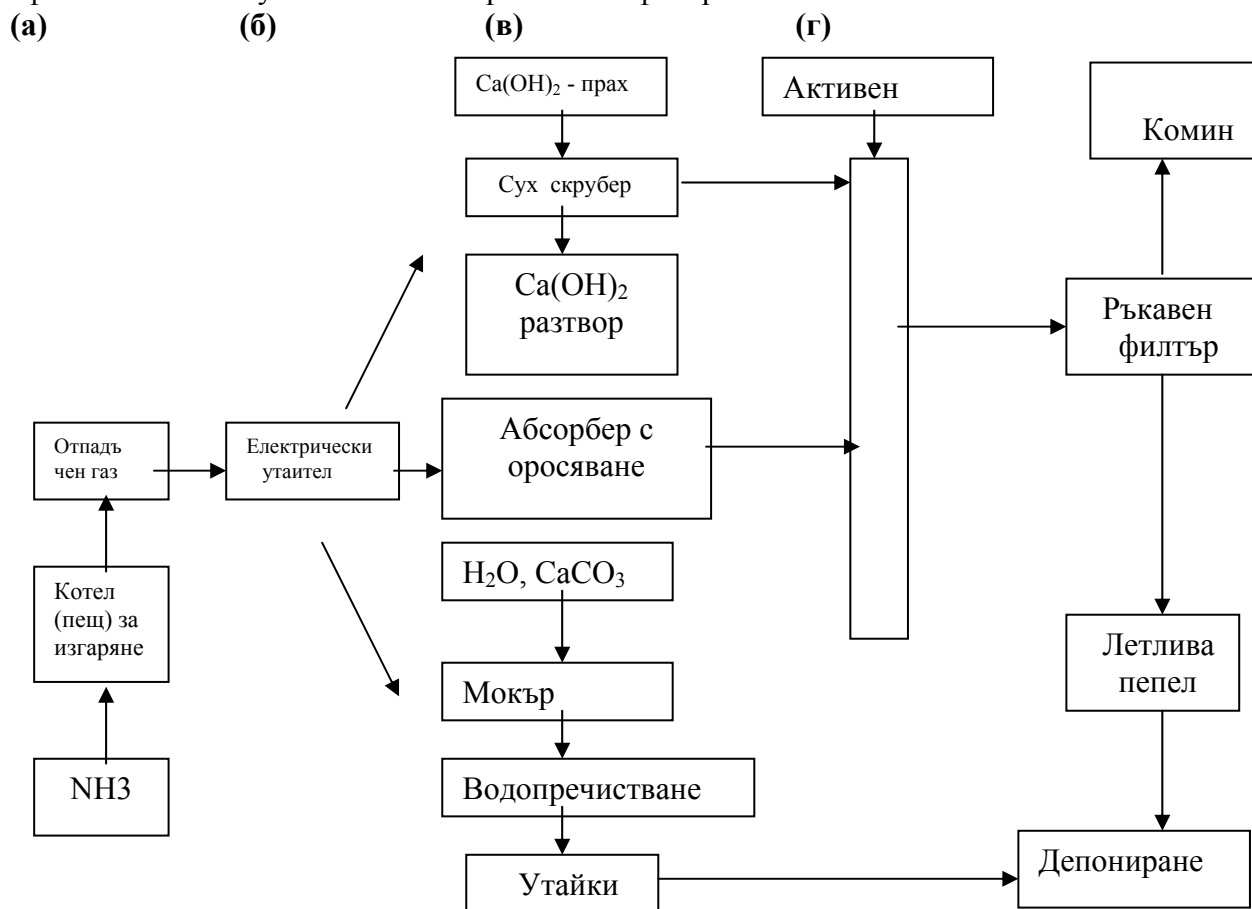
**(а)** Определено количество  $\text{NH}_3$  се добавя в горивната камера като средство за контролиране на азотните емисии чрез съотношението въздух / гориво в котела; по този начин азотните емисии се намаляват под 60 %, като същевременно ефективността на котела се подобрява с 2-3 %;

**(б)** Първичното улавяне на прах чрез електростатични утаители, чиято експлоатация не е чувствителна към температурите е необходимо условие за подобряване на работата на следващите етапи;

**(в)** Бързото охлаждане под  $200^\circ\text{C}$  предотвратява допълнителното образуване на диоксини / фурани в диапазона  $200\text{-}400^\circ\text{C}$ ; освен това се намалява и обема на газа, което определя и по-малките размери на оборудването за почистване в следващия етап;

Бързото охлаждане създава условия за слепване на частичките от тежки метали и по-пълното им отделяне в летливата пепел, откъдето могат да бъдат отделени чрез специални филтри. В този етап протича и неутрализирането на киселите ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ) газове, което може да бъде осъществено по два начина – чрез инжектиране на суха вар в специално проектирана камера, при което се образува утайка (т.н. полу-сух метод) или чрез промиване на димните газове с разтвор на варно мляко и следващо почистване на отпадъчните води (т.н. мокро почистване).

**(г)** Крайното обезвреждане с активен въглен е предназначено за улавяне на диоксините / фураните и тежките метали; последните, е доказано, че се адсорбират на повърхността на частиците активен въглен като образуват агломерирани частици – това повишава ефективността на улавянето им от ръкавните филтри.



Фигура 17 Типова блок схема за обезвреждане на опасни вещества

(а)–улавяне на  $\text{NO}_x$ ; (б)–първично улавяне на пепелта; (в)–охлаждане/неутрализация;  
(г) – почистване от прах, тежки метали, диоксини / фурани

Обезвредените по горната схема димни газове отговарят на изискванията на екологичните закони на ЕО, поради което летливата пепел и утайките от мокрото почистване могат да бъдат депонирани директно в специални депа.

## 1. СЪЩЕСТВУВАЩИ

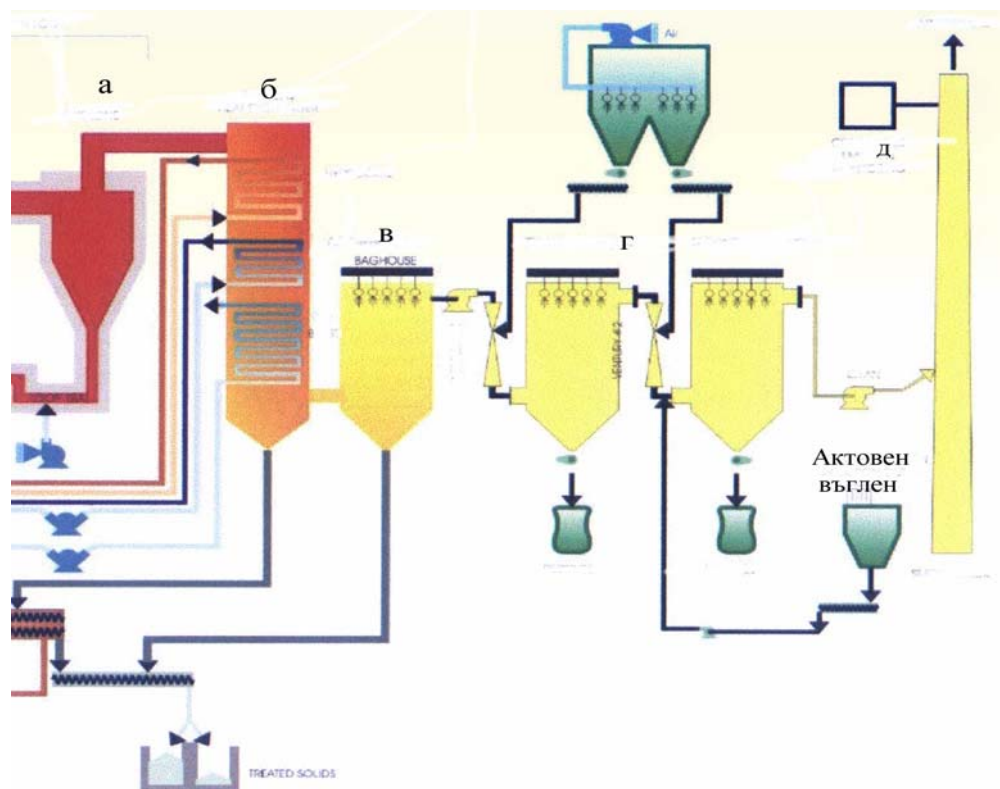
### 1.1.Технология на фирма “Cintec-Tredi” Inc (Канада).

Съоръженията за обезвреждане на димния газ се състоят от (фиг. 18):

а/ Циклон за грубо улавяне на твърди частици;

б/ Теплообменник за охлаждане на отпадъчните газове след циклона до температура допустима за следващите системи (ръкавни филтри и вентилатор). Теплообменникът е три-секционен и включва продухвачи устройства за отделяне на сажди и отложени фини частици. Хоперно устройство в основата на охладителя събира фините частици, които се извеждат от охладителя посредством въртящ се шибър.

Съоръжението работи при налягане по-ниско от атмосферното за предотвратяване течове от отпадните газове.



Фигура 18 Блок схема на процеса на фирма “Cintec-Tredi” Inc (Канада).

в/ Ръкавна филтърна система приема охладените и примесени с твърди частици отпадни газове от теплообменника, филтрира ги с цел отделяне на частиците и ги подава към вентилатора. Отделените частици се транспортират през въртящ се шибър и се изхвърлят в системата за обработка на третираните твърди отпадъци. Ръкавните филтри обикновено работят при температура  $175-200^{\circ}\text{C}$ , но са в състояние да издържат на отклонения до  $260^{\circ}\text{C}$  за време до 1 час. Излизащите от ръкавно-филтърната система отпадни газове отговарят на всички екологични изисквания.

Ръкавният филтър съдържа 72 платнени филтърни торби. Разделен е на четири секции, всеки от които има по 18 торби. Всяка секция има собствен изход за отпадните газове, но хоперът за пепелта е общ за четирите.

Почистването се извършва посредством пулсационен обратен поток въздух с високо налягане. Замърсяването на филтърните торби се контролира посредством измерване на разликата в наляганята. Филтърната система се предпазва от повреждане посредством

контролираща система която изключва инсталацията в случай на прекалено висока разлика в налягане (индикация за блокиран филтър), прекалено ниска разлика в налягането (индикация за скъсан филтър) и при твърде висока температура на отпадните газове.

Фините частици отстранени от филтърната система се събират в подгряваем хопер (за предотвратяване образуването на влага) и се подават посредством въртящ се шибър към системата за обработка на твърди частици.

г/ Суха скруберна система е изпълнена в модулен вид с цел улесняване монтажа и демонтажа. Тя се състои от:

- Филтърен модул с размери 3 x 15 м, съдържащ два филтъра или ръкавни елемента, комбинирани в общ корпус с разделителна преграда;
- Силоз с диаметър 3660 мм и височина 15 м (капацитет 35 т) за складиране на хидратна вар;

Цялата инсталация изисква площадка с размери 9 x 7м.

Скруберната система може да работи с две степени на обработване, което дава възможност за неутрализиране и на високи нива на киселинност в горивните газове.

Филтрираните газове, охладени до 140<sup>0</sup>С се насочват към първата степен на скруберна система. След това газовете преминават през две сухи скрубери степени, свързани последователно.

Обработените газове на изхода на втората скруберна степен се засмукват от вентилатор Вентилаторът изпомпва газовете в атмосферата посредством комин с диаметър 457 мм и височина 18,3 м.

Солите, утаяващи се от реакцията между газовете и хидратната вар, както и излишната вар се улавят във съответния филтър и се рециркулират в реактора посредством въртящ се шибър, което има за цел минимизацията на консумация на хидратна вар. Вторичен въртящ се шибър монтиран под хопера дава възможност утайките да се изпращат в контейнер разположен под ръкавния модул.

Активен въглен може да бъде инжектиран във втория реактор или скруберна степен в случай на необходимост. Тази допълнителна система дава възможност за адзорбция на евентуални следи от диоксини и фурани.

Цялата система за очистване на газа включва КИП уреди за регулиране на процеса и предпазване на системата, свързани с контролно табло и екран за наблюдение.

## **1.2. Процес на фирма “Seiler Verfahrenstechnik” AG (Австрия)**

Фирмата притежава голям опит в проектирането и предлагането на съоръжения за очистване на различни по състав отпадъчни газове. Предлаганата от нея технология (SORDINOX System) не се различава съществено от тази, описана в т. 1.2.1. Разликата е, че методът третира обезвреждане на отпадъчните газове, получавани по метода на “встъкляване” на заражена с пестициди и ПХБ почва.

Процесът протича по следната схема: първично охлаждане на газа; отделяне на твърдите частици от отпадъчния газ чрез ръкавен филтър; следва каталитично окисление за намаляване съдържанието на азотни окиси; в следващия етап, чрез абсорбция с алкален разтвор се елиминират киселите компоненти на газа; последният етап включва адсорбиране на диоксини / фурани и тежки метали чрез активен въглен.

Общ вид на инсталацията за обезвреждане на отпадъчните газове, получавани след обезвреждане на заражена почва по метода “встъкляване” е показана на фиг. 19. Фирмата предлага решения за обезвреждане на отпадъчни газове от други производства. По-долу в табл.8 е показан съставът на очистения газ след обезвреждането, по схемата на SORDINOX System след изгарянето на клинични отпадъци.



Фигура 19 Общ вид на инсталация за обезвреждане на отпадъчен газ

### 1.3. Процес на фирма “Lufttechnik Bayreuth “ (LTV) AG (Германия)

Фирмата предлага пълен комплект съоръжения за обезвреждане на всички видове отпадъчни димни и производствени газове от различните отрасли на индустрията, някои от които ще бъдат представени по-долу (таблица 8).

*Обезвреждане на малки количества токсични газове*

Съоръженията MICRO plant и ROXITHERM се предлагат се за обезвреждане на опасни газове от химическата и фармацевтичната промишленост, включително такива съдържащи минимални количества летливи органични компоненти (VOC).

Таблица 8 Състав на отпадъчен газ след обезвреждане на клинични отпадъци

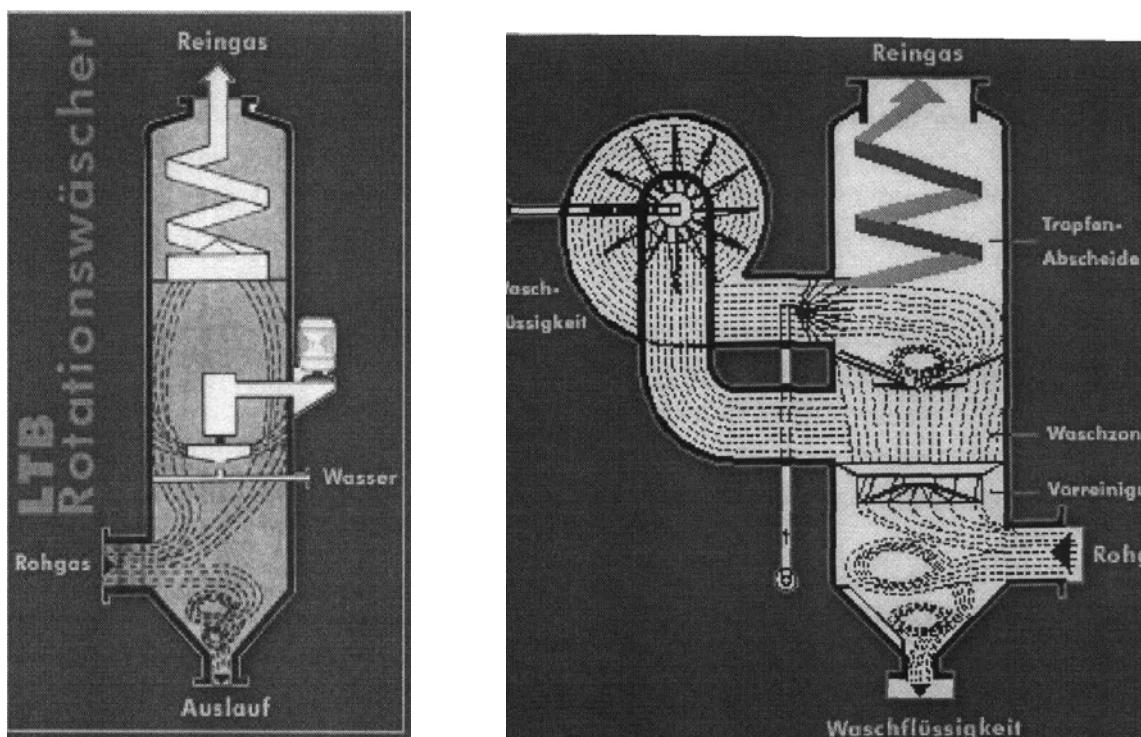
Опити	Вещества	Измерени	EU-Limit 2000/76
		[mg/m <sup>3</sup> ] на 11% O <sub>2</sub>	[mg/m <sup>3</sup> ] на 11% O <sub>2</sub>
1	Corg	1,2	10
2	HCl	0,31	10
3	HF	0,04	1
4	dust total	<0,1	10
5	NO <sub>x</sub>	111	—
6	so <sub>2</sub>	10	50
7	CO	< 1	50
8	O <sub>2</sub> w % obj.	9,7	reference 11% O <sub>2</sub>
9	Cd	0,001 0,008	0,05
	Tl	0,007	
10	Hg	0,0158	0,05
11	Sb	0,0004	
	As	0,0112	
	Pb	0,0065	
	Cr	0,0014	



	Co	0,0004	
	Cu	0,0048	
	Mn	0,0056	
	Ni	0,0108	
	V	0,00003	
	Sn	0,0001	
	Total	0,0412	
12	Dioxine	0,01ngTEQ/m <sup>3</sup>	0,1 ng-TEQ/M <sup>3</sup>

*Ротационни скрубери* – за “мокро” улавяне на фини твърди частици от газове с различна обемна скорост. Твърдите частици се улавят ефективно чрез центробежни сили и подходящо устройство (колело) за атомизиране на промиващата вода.

Принцип на действие: Отпадъчният газ постъпва тангенциално в долната част на скрубера, където под действието на центробежните сили твърдите частици се отлагат по стените и се събират в долната част на скрубера. След това първо отделяне на частиците газът преминава през допълнително пропелерно колело, което увеличава скоростта му и спомага за по-пълното отделяне и на фините частици. Характерното в този вид скрубери е, че промиващата вода се подава (инжектира) в самия вентилатор и водната струя под налягане предотвратява полепването на отпадък по стените на скрубера. Допълнително предимство е, че неутрализиращ компонент (варно мляко, натриева основа) може да бъде добавена в скрубера при необходимост.



Фигура 20 Центробежен скрубери на фирма LTB AG

*Каталитичен реактор* служи за обезвреждане на органични вещества, диоксини / фурани и др. Реакторът представлява керамични пръстени, върху повърхността на които са нанесени каталитични вещества. В зависимост от вида на обезвреждането катализаторът може да бъде от един или няколко слоя.

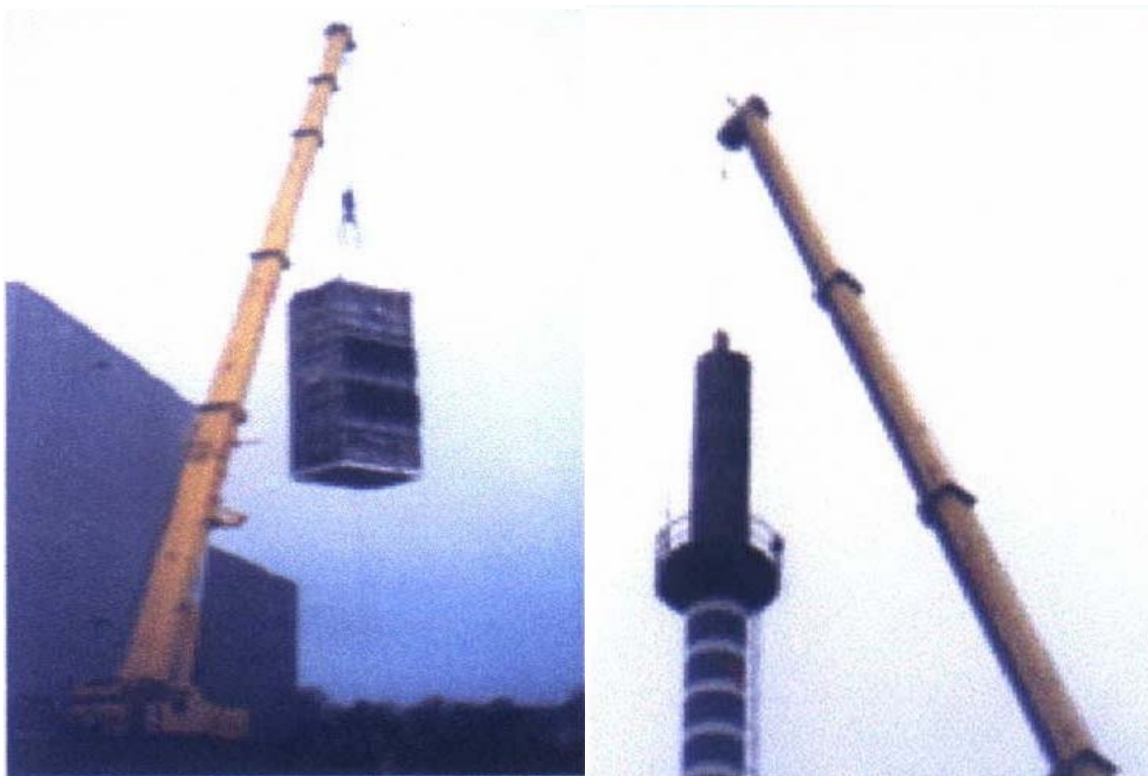
*Скрубер за сухо обезвреждане* – по-главните му части са газов топлообменник (процесът се извършва при температури над  $100^{\circ}\text{C}$ ), дозиращо устройство за адсорбента и филтър за прах. В топлообменника се инжектира вода, при което газът се насища с водни пари и се охлажда до необходимата температура. Адсорбентът ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) се дозира непосредствено след топлообменника; при необходимост към адсорбента може да се прибавя активен въглен.

#### 1.4. Други фирми, представящи методи

Много фирми от Европа, САЩ, Канада, Австралия и Япония предлагат комплектни решения и отделни съоръжения за обезвреждане на отпадъчни газове. Разликите в тях се дължат на конструктивни и други решения и на вида на катализаторите, използвани при каталитичното окисляване.

По-известните фирми са: ITAS Ecology s.p.a. (Италия), Jongenelen Industrial Product b.v. (Холандия), Envitech Inc (САЩ), Hitachi Zosen Corp., Ebara Corp. (Япония) и др.

#### 1.5. Технология на фирма Valoris Co (Франция)



**Фигура 21** Апаратура за каталитично окисляване на димни газове -фирма - Valoris Co (Франция)

Предлаганата от фирмата технологията използва каталитично окисление на диоксини / фурани, а също така на амоняк и азотни окиси, което се извършва при температури  $150\text{-}300^{\circ}\text{C}$ . Катализаторът е синтезиран въз основа на метални оксиди. Устройството е компактно и представлява метален цилиндър, който се поставя в комина за отпадъчни газове с кран (фиг. 21). Според фирмата обезвреждането на димните газове е задоволително и отговаря на Европейските екологични норми:

**Таблица 9 Степен на очистване на димните газове и сравняване на концентрациите на изход със НДЕ според Европейското законодателство**

Отпадъчен газ	Компоненти	На вход	На изход	ЕС норми
Сух газ, съдържащ 9 % CO <sub>2</sub>	Диоксини/фурани, ng/Nm <sup>3</sup>	0,1	0,064	0,1
	NO <sub>x</sub> , mg/Nm <sup>3</sup>	200	124	200
	NH <sub>3</sub> , mg/Nm <sup>3</sup>	3,5	0,04	10

Този метод, който все не се предлага за търговски цели, поставя редица въпроси за решаване – продължителност на действие на апаратурата (работещи при тежки условия), необходимост от кран за поставяне и др.

## **2. ПОЛУ-ПРОМИШЛЕНИ**

### **2.1. Методи за предотвратяване образуването на УОЗ в емисии**

#### ***2.1.1. Предотвратяване образуването на диоксини в отпадъчни газови потоци с използването на пяна от водно стъкло (Foaming Water Glass)***

Съдържанието на HCl е една от основните причини за съдържанието на диоксини и фурани в отпадъчните газови потоци. Улавянето му предотвратява и образуването на диоксини и фурани.

В последните години е разработено пянообразно водно стъкло, което се използва като сорбент и се инжектира в етапа на охлаждане във водна кула на отпадъчните газови потоци за улавяне на HCl и следователно да предотврати образуването на диоксини и фурани. Метода се разработва от Техническият институт Kanazawa в Nonoichi, Ishikawa, Япония. Има проведени лабораторни опити на този метод, които дават обнадеждаващи резултати.

#### ***2.1.2. Предотвратяване образуването на диоксини и фурани от инсинераторите за отпадъци чрез съвместното им изгаряне с въглища***

Съвместното изгаряне на твърди отпадъци и въглища е обещаваща технология за намаляване на количеството депонирани отпадъци и тяхното оползотворяване като енергиен източник. Недостатък е, че отпадъците съдържат хлор и други съединения, изгарянето на които може да доведе до образуването на силно токсични съединения като диоксини и фурани.

Съществуват различни техники за предотвратяване на тяхното образуване, като един от тях включва добавянето на различни съединения, съдържащи сяра, азот и т.н.

Добавянето на сяра може да доведе до образуване на различни метални комплекси и следователно да намали тяхната способност да катализират образуването на диоксини и фурани. Способността на сярата като инхибитор се обяснява с реакциите ѝ с медта и следователно подтискане на каталитичния и ефект при формирането на Cl<sub>2</sub> по реакцията на Деакон. Друга предпоставка за предотвратяване на образуването на диоксини и фурани е встъпването на сярата в хомогенни реакции с първично хлорираните агенти, Cl<sub>2</sub> и преобразуването има до HCl, който е много малко вероятно да встъпи в реакции и образува диоксини и фурани.

#### ***2.1.3. Предотвратяване образуването на диоксини в отпадъчни газови потоци с използването на урея***

Изгарянето на твърди горива е един от основните източници на диоксини и фурани. Съдържанието хлор и метали, които служат за катализатори, води до протичането на хетерогенни реакции и образуване на диоксини и фурани при температура 250-400°C. При този метод е изследвана уреята като потенциален инхибитор на образуването на диоксини и фурани. За изследване ефективността на уреята като инхибитор на образуването на диоксини и фурани са проведени много лабораторни опити. Проведени са изследвания при полупромишлени, експериментални условия.

При изгарянето на въглища, заедно с маслинови костилки и добавяне на урея емисиите на диоксини и фурани се редуцират с около 6%, когато се изгарят въглища и ПВХ, добавянето на урея ги редуцира с 68%, а при костилки и ПВХ редуцията от добавянето на урея е 81%.

## **2.2. Методи за улавяне и унищожаване на УОЗ в емисии**

### **2.2.1. Адсорбция на диоксини / фурани с активен въглен**

Този метод се използва от началото на '80 години и се признава като най-ефективен за намаляване на емисиите, отделяни в атмосферата.

Методът се използва в две разновидности:

- инжектиране на активен въглен в отпадъчния газ и отлагането на частиците с адсорбирани диоксини / фурани в ръкавен филтър; при по-голямо замърсяване се предлага допълнително инжектиране на активен въглен във вече очистения газов поток и по-следващо улавяне на частиците във втори ръкавен филтър;
- обезвреждане чрез неподвижни адсорбери (стационарни или в кипящ слой) с активен въглен, който може да бъде поставен на няколко нива; по този начин се осигурява допълнителна адсорбционна повърхност и се избягва необходимостта от два ръкавни филтъра.

Допълнително предимство на двата метода е, че по този начин се адсорбира (улавя) голяма част от летливия живак, присъстващ в много от отпадъчните газове.

Двата метода се използват в различни модификации, което се дължи на вида на обезврежданите отпадъци и обема на газовия поток.

Адсорбцията с активен въглен има голям недостатък – депонирането на замърсения с диоксини / фурани и живак активен въглен в ръкавните филтри.

Едно от предпочитаните решения е депонирането на отпадъка в специални депа.

### **2.2.2. Обезвреждане чрез кондензиране на отпадъчните газове**

Кондензирането на част от диоксините / фураните от отпадъчните газове се дължи на налягането на парите им, което е близко до изискваното налягане на парите на отпадъчния газ. По тази причина, кондензирането на диоксините / фураните, трябва да се провежда при по-ниска температура. Този метод, използващ водно-алкални разтвори, няма голямо приложение поради хидрофобната характеристика на диоксините и фураните.

### **2.2.3. Обезвреждане чрез скруберни процеси**

Обезвреждането се осъществява чрез сорбент (най-често активен въглен), диспергиран във водна среда. Резултатите са обнадеждаващи, но проблемът с замърсената с диоксини / фурани утайка (след очистването на водите) остава открит.

### **2.2.4. Каталитично обезвреждане**

Този метод се оценява като най-перспективен, дължащо се на пълната деструкция на опасните компоненти.

Каталитичното обезвреждане най-често се осъществява чрез окисление и е за предпочитане, тъй като дехалогенирането при високи температури създава условия за образуване на нови опасни съединения, съдържащи хлор. Катализатори, използвани при процеса са титанови и ванадиеви диоксиди в комбинация с други метални окиси.

Според информацията каталитичното обезвреждане е скъп процес, изискващ големи инвестиции и експлоатационни разходи, а също така квалифициран персонал.

Комбинацията на изброените по-горе методи е най-доброто решение за ефективно обезвреждане на опасните вещества в отпадъчните газове. Необходими условия за ефективен процес обаче са следните предварителни технологични операции:

- Бързо (шоково) охлаждане на отпадъчните газове е първо условие за предотвратяване на допълнително образуване на опасни вещества след термичния процес. Приема се, че охлаждането до температури под  $200^{\circ}\text{C}$  не дава възможност за образуване на допълнителни количества диоксини / фурани.
- Улавяне на твърдите частици в отпадъчния газ (най-често с електростатични уловители) е втора стъпка, с която се намалява блокиращата им роля върху повърхността на адсорбента (активен въглен) и върху ръкавните филтри или на повърхността на катализатора (при каталитичното обезвреждане).

### **2.2.5. Фотохимични технологии**

При фотохимичния метод за разрушаване на диоксини и фурани се използват ултравиолетови лъчи за инициране на свободни радикали в отпадъчния газов поток. Като резултат от тези реакции се постига дехлориране на диоксините и фуранит

Фотохимичния метод все още не е въведен в практиката. Има данни за тестване на пилотна инсталация използваща  $57 \text{ Am}^3/\text{min}$  ( $2,000 \text{ ACFM}$ ) газов поток след ръкавен филтър при производство на цимент по сух способ и  $14 \text{ Am}^3/\text{min}$  ( $500 \text{ ACFM}$ ) газов поток след ръкавен филтър при производство на цимент по мокър способ. На основата на тези изследвания и много лабораторни опити осигуряващи съществена проектанска информация е предложено изграждането на демонстрационна инсталация използваща този метод.

### **2.2.6. Фотокаталитични технологии**

Фотокатализата като реакция между съединения от течна и твърда фаза е открита през 1972г. Това направление се развива бавно, но има доста въведени в практиката приложения. Фотохимичния процес включва облъчване на газов или течен поток с фотокаталитичен материал. Същественото при всички въведени в практиката инсталации е използването на катализатор от титаниев двуокис подобно на този използван при каталитичните филтри и СКР системите.

Има въведени в практиката относително малки инсталации за третиране на органични вещества в газови и водни отпадъчни потоци. Повечето от тях са въведени за третиране на газови потоци под  $283 \text{ Am}^3/\text{min}$  ( $10,000 \text{ ACFM}$ ). Относително по-големи инсталации се използват за третиране на отпадъчни вентилационни газове.

### **2.2.7. Фототермични технологии**

Graham и колектив и Dellinger и колектив са описали фототермичен процес за разрушаване на диоксини и фурани в отпадъчни газови потоци от промишлени производства. При тази система се използват UV лъчи и висока температура на газа за да се постигне окисление на диоксините и фураните до въглероден двуокис, хлороводород и вода.

Процеса се оповава на общото действие на UV лъчи и висока температура на газа за да се постигне окисление на диоксините и фураните до въглероден двуокис, хлороводород и вода. За разлика от фотохимичния процес, при фототермичния не зависи от реакциите свързани азотни и въглеродни окиси. Високата температура на газа се използва за да усилва адсорбцията на UV лъчите от органичните съединения и следователно да подобри енергийната ефективност на процеса.

Фототермичния процес е оценен на базата лабораторна инсталация в университета Dayton. Експерименталната инсталация не е пилотна или въведена в промишлеността.

### **2.2.8. Електронно лъчева технология**

Електронно лъчевата система се използва в промишлеността от 20 години. Тази система е била развита като система за стерилизиране на медицински отпадъци Съединените щати. Също така е използвана от пощите за обезвреждане на пратки потенциално съдържащи спори на антракс. В средата на седемдесетте корпорация Ебара започва комерсиалното развитие на електронно лъчевата технология за комбиниран контрол на серен диоксид и азотни окиси при ТЕЦ използващи въглища. Нивото на развитието на електронно лъчевия

процес през осемдесетте години достига до изграждане на демонстрационна инсталация. Комерсиализацията на инсталацията е спряна поради проблеми свързани с преобразуването на серния двуокис до серен триокис и последващо формиране на леплив амониев бисулфат, който се отлага по оборудването. Ебара е доразвила и модифицирала електронно лъчевата технология за ин-сито оксидиране на органични съединения, диоксини и фурани в промишлени отпадъчни газове.

Има публикувани доклади, съдържащи информация за възможността за комерсиално приложение на електронно лъчевата технология. Електронно лъчевата технология за контрол на диоксини и фурани е в процес на разработване като в момента съществуват определен брой пилотни инсталации. Японския институт за атомна енергия (ЯИАЕ) е изградил такава пилотна инсталация за отпадъчни газове от инсинератор за битови отпадъци в Takahama, Япония. Опитите са провеждани с пилотна инсталация съставена от 300 kV, 40mA електронен ускорител и реактор. Tiraz, Incorporated заедно с Национална Лаборатория Лоурънс Ливърмор са разработили и патентовали електронно лъчев процес за третиране на диоксини и фурани и други летливи хлор органични съединения в индустриални, отпадъчни, газови потоци. Информация от напълно въведена в практиката такава инсталация не е достъпна за момента.

### ***2.2.9. Технология за термична оксидация***

Термичната оксидация се използва широко в промишлеността за контрол на летливи органични съединения. Досега не е разглеждана като технология за деструкция на диоксини и фурани.

Регенеративната термична оксидация (РТО) е широко използвана в промишлеността при различни производства. Тя се прилага при съдържание в отпадъчните газови потоци на относително необичайни органични замърсители. Използвана е също така и за намаляване на емисиите на диоксини и фурани.

### ***2.2.10. Технология с използването на електрически заряд***

В последните години за контрол на токсични съединения се обръща голямо внимание на технологиите използващи електрически заряд. Въпреки многото лабораторни изследвания проведени през последните 15 години, за момента няма въведена в практиката инсталация за контрол на диоксини и фурани използваща електрически заряд.

Реактора, в който протичат процесите на електрически разряд може да бъде монтиран както на линията на газовия поток или независимо от него. Получения при електрическия разряд озон се подава към газовия поток, където реагира с диоксините и фураните.

Проведени са изследвания на пилотна инсталация в Швейцария монтирана за третиране на отпадъчните газове от комбинирано горене на пропан и течено гориво. Концентрацията на диоксини и фурани преди третирането на отпадъчните газове е 1828ng/m<sup>3</sup> и 3,3 нг/м<sup>3</sup> за 2,3,7,8 конгенери на диоксините. Резултатите от пилотната инсталация показват 90% ефективност на деструкция за 2,3,7,8 конгенери на диоксините и 87% за диоксини и фурани. Поради това, че озона реагира и с другите съединения в отпадъчния газов поток може значително да се намали ефективността на деструкция за диоксини и фурани. Особено бързо протича реакцията на озон с азотен окис и образуването на азотен двуокис. Поради това може да се направи извода, че тази система е по-подходяща за почистване на отпадъчни газове от негоривни източници.

#### IV. ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

1. Cembureau, Alternative Fuels in Cement Manufacture; Technical and Environmental Review, 1997;
2. Danish Environment Protection Agency (DANCEE), Интернет информация, 2001;
3. Gossman Consulting, Inc. The use of hazardous waste fuels in cement kilns, January 1994;
4. Shaw Int. .Соб. информация на Химкомплект Инженеринг АД, 2003 г
5. Environment Australia, Appropriate Technologies for the treatment of Scheduled Wastes, Review Report No 4, November 1997;
6. UNEP- UN - Survey approach and overview, 2001.
7. UNEP- UN - Survey of Currently Available non-incineration PSB Destruction Technologies, 2001
8. Destruction and Decontamination Technologies for ПХБ and other POPs wastes; The University of Ouckland, New Zealand; (Secretariat of Basel Convention, 2002)
9. CerOx Co. Соб. информация на Химкомплект Инженеринг АД, 2003 г
10. Amec Inc., Internet Info, 2004
11. Chemical week, 10.09.2003 г
12. CINTEC /фирмена литература/. Очистване на електрическо оборудване; юни, 2003;
13. UNEP- UN - Survey approach and overview, 2001.
14. UNEP- UN - Survey of Currently Available non-incineration PSB Destruction Technologies,
15. Environment Australia, Appropriate Technologies for the treatment of Scheduled Wastes, Review Report No 4, November 1997;
16. Destruction and Decontamination Technologies for ПХБ and other POPs wastes; The University of Ouckland, New Zealand; (Secretariat of Basel Convention, 2002)
17. CerOx Co. Соб. информация на Химкомплект Инженеринг АД, 2003 г
18. Туининг проект за България, BG99EN01A
19. Dr. Luigi Pistone. Clean Technologies for the reduction of POPs, SIRTEC NIGI, 2003
20. Becker Messtechnik GmbH.
21. 20<sup>nd</sup> International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants & POPs, Monterey, California, USA, 2000
22. 21<sup>st</sup> International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants & POPs, Gyeongju, Korea, 2001
23. 22<sup>nd</sup> International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants & POPs, Barcelona, Spain, 2002
24. EU Direktives: 89/369/ЕЕС, 94/67/ЕС, 2000/76/ЕС
25. Eurocimex S.A.R.L, France. Информация
26. Danish EPA. Преглед на диоксините / фураните в Дания, 2003
27. Thermal Treatment of Municipal Solid Waste in Ireland. Интернет Инфо., 2003
28. Ciemat Eng. Начини за преустройство на агрегати за въглища, 2003