



ТЕХНОЛОГИИ ЗА ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА УОЗ

Евгени Соколовски
Петър Петров
Гълъбин Казълджиев

Екатерина Тодорова
Йончо Пеловски
Иван Домбалов

ТЕХНОЛОГИИ

ЗА ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА УСТОЙЧИВИ
ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ



БНОЦЕООС

Евгени Соколовски
Петър Петров
Гълъбин Казълджиев

Екатерина Тодорова
Йончо Пеловски
Иван Домбалов

ТЕХНОЛОГИИ

ЗА ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА УСТОЙЧИВИ
ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ



БНОЦЕООС, 2007

Настоящата книга е разработена с цел предоставяне на информация относно методите и технологиите за минимизиране и обезвреждане на устойчиви органични замърсители и е резултат на дългогодишната работа на авторите по изготвяне на „Национален план за действие за управление на устойчиви органични замърсители (УОЗ) в Р България“, както и по проект „Информационна кампания „УОЗ — здраве, безопасност, околна среда“.

**Заглавие: Технологии за обезвреждане
на устойчиви органични замърсители**

Автори: ас. инж. Евгени Ив. Соколовски
маг. ек. Петър Г. Петров
маг. ек. Гълъбин Ат. Казълджиев
доц. д-р инж. Екатерина Ив. Тодорова
проф. д-р инж. Йончо Г. Пеловски
проф. д-р инж. Иван П. Домбалов

Под научната редакция на: проф. д-р инж. Иван П. Домбалов

Рецензенти: проф. д-р инж. Димитър Ст. Шишков
проф. д-р инж. Стоян К. Стоянов

Издател: БНОЦЕООС

Дизайн на корицата и предпечат: Есенес

Коректор: Райна Ив. Соколовска

Издание: първо, ноември, 2007 г.

Тираж: 500

ISBN: 978-954-92114-2-9

Съдържание

ВЪВЕДЕНИЕ.....	7
I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА УСТОЙЧИВИТЕ ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ (УОЗ)	9
1. Алдрин	9
2. Диелдрин	11
3. Ендрин	12
4. Хлордан	13
5. Хептахлор	14
6. ДДТ (Дихлордифенилтрихлоретан)	15
7. Токсафен.....	17
8. Мирекс	18
9. Хексахлорбензен (ХХБ).....	19
10. Полихлорирани бифенили (ПХБ)	20
11. Полихлорирани дибензодиоксини (ПХДД) и Полихлорирани дибензофурани (ПХДФ)	26
II. ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ НА ОБЕЗВРЕЖДАНЕТО НА УОЗ	30
1. Въведение	30
2. Химически методи	31
2.1. Изгаряне	31
2.2. Реакционна деструкция.....	32
2.3. Каталитична редукция	35
2.4. Каталитично Окисление	38
3. Физически методи	40
4. Комбинирани методи	44
III. МЕТОДИ И ТЕХНОЛОГИ И ЗА ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА ТЕЧНИИ ТВЪРДИ УОЗ	49
1. Метод „Газо-фазова редукция“	49
1.1. Същност.....	49

1.2. Принципно технологична схема	50
2. Метод „Каталитично разграждане (BCD)“	54
2.1. Същност	54
2.1. Принципно технологична схема	55
3. Метод „Окисление при супер критични условия“ ...	58
1.1. Същност	58
1.2. Принципно технологична схема	59
4. Метод „Високотемпературно изгаряне“	63
4.1. Същност	63
4.2. Принципно технологична схема	63
4.3. Инсталации за високотемпературно изгаряне ...	65
5. Метод „Плазмена дъга“	86
5.1. Същност	86
5.2. Принципно технологична схема	87
5.3. Инсталации за плазмено третиране	95
6. Метод „LTR2“	100
6.1. Същност	100
6.2. Принципно технологична схема	102
7. Метод „Окисление в стопилка“ (Molten Salt Oxidation)	103
7.1. Същност	103
7.2. Принципно технологична схема	105
8. Метод „Електронно разтваряне“	109
8.1. Същност	109
8.2. Принципно технологична схема	110
9. Метод „Встъкляване“ (GeoMelt™ Process)	113
9.1. Същност	113
9.2. Принципно технологична схема	113
10. Метод „Междинно електрохимично окисление (CerOx)“	115
10.1. Същност	115
10.2. Принципно технологична схема	116
11. Метод Междинно електрохимично окисление „AEA Silver II“	122
11.1. Същност	122

11.2. Принципна технологична схема	123
12. Метод „Екстракция на разтвори“	124
12.1. Същност.....	124
12.2. Принципна технологична схема.....	125
13. Метод „Каталитично хидрогениране“	127
14. Метод „АРЕГ“	128
15. Метод „Механохимично дехлориране“	130
15.1. Същност.....	131
15.2. Принципна технологична схема.....	132
16. Технология „ББ- КУБ“	133
17. Метод „Слънчева детоксикация“.....	135
18. Метод „Каталитично разграждане — MnO _x /TiO ₂ -Al ₂ O ₃ “	136
19. Метод „TiO ₂ -based V ₂ O ₅ /WO ₃ Catalysis“.....	137
20. Метод „Molten Metal“	137
21. Метод „Термична десорбция–пиролиза“ — (Thermal Desorption–Pyrolysis)	139
22. Метод „Депониране (капсулиране)“	139
23. Метод „Фотохимично микробиологично разграждане“ –(Photochemically Enhanced Microbial Degradation) ..	140
24. Биотехнологии	140
25. Фиторемедиация.....	141
26. Метод на „In-situ почвено промиване“	142
27. Метод на „изпиране“ на почвата	143
28. Метод на парна екстракция на почвата и въздушно барботиране.....	144
29. Сравнителен анализ на разгледаните технологии ..	145

IV. МЕТОДИ И ТЕХНОЛОГИИ ЗА МИНИМИЗИРАНЕ И

ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА УОЗ В ЕМИСИИ..... 153

1. Въведение	153
1.1. Първични мерки	154
1.2. Вторични мерки	158
2. Методи за предотвратяване образуването на УОЗ..	158

2.1. Добавяне на пяна от водно стъкло	158
2.2. Добавяне на сяра	162
2.3. Добавяне на урея	167
3. Методи за улавяне на диоксини и фурани	172
3.1. Прахоулавяне	172
3.2. Инжектиране на активен въглен (ИАВ)	173
3.3. Адсорбция с активен въглен — фиксиран и подвижен слой	177
3.4. Адсорбция със сухо и мокро впръскване на адсорбента	179
3.5. Използване на мокър скрубър	182
3.6. Адсорбция върху полимери	183
3.7. Нискотемпературна филтрация	184
4. Методи за деструкция на диоксини и фурани	185
4.1. Каталитично филтруване	185
4.2. Селективна каталитична редукция	189
4.3. Фотохимични технологии	197
4.4. Фотокаталитични технологии	198
4.5. Фототермични технологии	200
4.6. Електронно лъчева технология	202
4.7. Технология за термична оксидация	206
4.8. Технология с използването на електрически заряд	207
4.9. Каталитично окисление	208
V. Използвана литература	210

Въведение

Развитието на индустрията и производството на нови химични вещества доведе до появата на химикали, притежаващи свойствата устойчивост в околната среда, способност за биоаккумуляция по протежение на хранителната верига и създаващи риск за увреждане на човешкото здраве и околната среда или това са т.нар. устойчиви органични замърсители (УОЗ).

Съзнавайки, че устойчивите органични замърсители представляват сериозна и нарастваща заплаха за здравето на човека и околната среда още през май 1995 г. United Nations Environmental Programme (UNEP), взема решение за извършване на международна оценка на 12 УОЗ — алдрин, диелдрин, ендрин, ДДТ, хлордан, хептахлор, хексахлорбензен, мирекс, токсафен, полихлорирани бифенили (ПХБ) и полихлорирани дибензодиоксини и полихлорирани дибензофурани (ПХДД/ПХДФ).

В резултат на тази оценка е взето решение за създаване на международен нормативен документ, известен като Стокхолмска конвенция за УОЗ. Стокхолмската конвенция за УОЗ е приета и открита за подписване на Конференция на пълномощните представители в Стокхолм — Швеция на 22 и 23.05.2001 г. Република България подписа Стокхолмската конвенция за УОЗ на 23 май 2001 г. На 30 септември 2004 г. Конвенцията е ратифицирана със закон от Народното събрание (обн., ДВ, бр.89/ 12.10.2004 г.) и влезе в сила за България на 20 март 2005 г. Като страна по Конвенцията и в съответствие с изискванията на чл. 7, Република България разработи „**Национален план за действие за управление на устойчивите органични замърсители в Република България**“ (НПДУОЗ). Планът за действие включва набор от мерки, които ще позволят на България да се подготви за изпълнение на задълженията си по Стокхолмската конвенция за УОЗ.

За изпълнение на заложените в конкретните планове за действие мерки за:

- намаляване или отстраняване на изпусканията на УОЗ от непреднамерено производство;
- намаляване или отстраняване на изпусканията на УОЗ от склади-

рани количества и отпадъци,

е необходимо използването и прилагането на методи и технологии за екологосъобразно и икономически изгодно минимизиране и обезвреждане на устойчивите органични замърсители.

В настоящата книга, авторския колектив прави преглед на съществуващите в световен мащаб методи и технологии за обезвреждане на устойчиви органични замърсители, като се е опитал максимално пълно и на достъпен език да обясни и представи както методология на обезвреждането на УОЗ, така и конкретни технологични решения. Авторите не претендират за изчерпателност и абсолютна коректност на предложения материал, като с благодарност биха приели и отразили всяка градивна критика, както и допълнителна информация в тази насока.

I. Обща характеристика на устойчивите органични замърсители (УОЗ)

Устойчивите органични замърсители (УОЗ) са токсични химични вещества, които трудно се разграждат, натрупват се в организмите и хранителната верига, пренасят се по въздуха, водата и чрез мигриращите биологични видове през международните граници и се отлагат далеч от мястото на тяхното изпускане и с голяма вероятност могат да предизвикват неблагоприятни последици за човешкото здраве или околната среда близо и далеч от техните източници.

Дванадесетте УОЗ, предмет на Стокхолмската конвенция са обособени в следните групи:

- ▶ **пестициди** — алдрин, диелдрин, ендрин, мирекс, токсафен, хексахлорбензен, хептахлор, хлордан и ДДТ;
- ▶ **индустриални химикали** — хексахлорбензен и полихлорирани бифенили;
- ▶ **непреднамерено образувани странични продукти** — хексахлорбензен, полихлорирани бифенили и полихлорирани дибензодиоксини и дибензофурани.

Хлорорганичните пестициди са използвани масово в селското стопанство през 60^{те} години на миналия век, а в някои страни и за борба с маларията. Силната токсичност, натрупването в човешкия и животинските организми, голямата устойчивост в околната среда (около 20 г. период на полуразпад), лесният пренос по въздушен и воден път и чрез мигриращите биологични видове през международните граници и отлагането им далеч от мястото на тяхното изпускане, доведоха до въвеждане на забрана за тяхното използване и включване на някои от тях към **устойчивите органични замърсители (УОЗ)**.

1. Алдрин

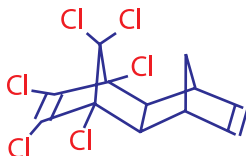
Химично наименование: 1,2,3,4,10,10-хексахлоро-1,4,4а,5,8,8а-хексахидро-1,4-ендо,ексо-5,8-диметанонафтален

Търговско наименование: Aldrec; Aldrex; Drinox; Octalene; Seedrin; Compound 118

CAS №: 309-00-2

Емпирична формула: $C_{12}H_8Cl_6$

Структурна формула:



Свойства: Молекулна маса – 364.91; Агрегатно състояние – кристали; Цвят – бял (х.ч.); бежов до кафяв (техническо вещество); Мирис – сладникав; Температура на топене – $104^{\circ}\text{C} \div 105.5^{\circ}\text{C}$; **Температура на кипене** – разгражда се; Относителна плътност 1.6 g/l при 20°C ; Разтворимост във вода: $27 \mu\text{g.l}^{-1}$ (25°C); парно налягане: $2,3 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$ (20°C); $\log K_{\text{ow}}$: 5,17-7,4.

Употреба: Алдринът е произведен през 1950 г. и е използван почти от всички страни до началото на 70-те години за борба с почвени вредители, като земна бълха, земен бръмбар, гъгрица и скакалец, както и за защита на дървените конструкции от термити.

Устойчивост и разграждане: Алдринът метаболизира лесно до диелдрин в растителните и животинските организми. В почвата се свързва стабилно, разгражда се сравнително бавно и е устойчив към измиване. Алдринът е класифициран като умерено устойчив с време на полуразграждане в почвата и повърхностните води от 20 дни до 1,6 години.

Токсичност: Алдринът е токсичен за човека Леталната доза (LD) за възрастни е изчислена около 80 mg.kg^{-1} телесна маса (т.м.). Остра-та орална LD_{50} за лабораторни животни е в границите на диапазона от $33 \mu\text{g.g}^{-1}$ т.м. за морски свинчета до 320 mg.kg^{-1} т.м. за хамстери.

Токсичността на алдрина за водните организми варира в широки граници. Като най-чувствителни от безгръбначните животни са водните насекоми. Леталната концентрация LC_{50} при 96-часово въздействие е от $1\text{-}200 \mu\text{g.l}^{-1}$ за насекоми до $2,2\text{-}53 \mu\text{g.l}^{-1}$ за риби. Препоръчаните от Световната здравна организация (СЗО) максимално допустими количества на остатъци от алдрин в хранителни продукти варират от $0,006 \text{ mg.kg}^{-1}$ за мляко и млечни продукти до $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ за месо и местни продукти. Максимално допустими количества на остатъци от алдрин във води са в диапазона $0,1\text{--}180 \mu\text{g.l}^{-1}$.

2. Диелдрин

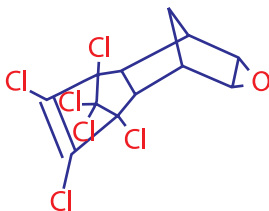
Химично наименование: 1,2,3,4,10,10-хексахлоро-6,7-епокси-1-,4,4а,5,6,7,8,8а-октахидроексо-1,4-ендо-5,8-диметан-нафталин

Търговско наименование: Alvit; Dieldrix; Octalox; Quintox; Red Shield

CAS №: 60-57-1

Емпирична формула: $C_{12}H_8Cl_6O$

Структурна формула:



Свойства: Молекулна маса – 380.91; Агрегатно състояние – кристали; Цвят – бял (х.ч.); кафяв (техническо вещество); Мирис – сладникав; Температура на топене – $176^{\circ}\text{C} \div 177^{\circ}\text{C}$; **Температура на кипене – разгражда се**; Относителна плътност 1.75 g/l при 25°C ; Разтворимост: във вода — $140 \mu\text{g.l}^{-1}$ (20°C), в органични разтворители – умерена; Парно налягане: $1,78 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ при 20°C ; $\log_{\text{KOW}}$: 3,69-6,2.

Употреба: Диелдринът се появява на пазара през 1948 г. след Втората световна война и е използван основно за борба с почвени насекоми, като земна бълха, земен бръмбар и др.

Устойчивост и разграждане: Диелдринът се характеризира с висока устойчивост в почвата с време на полуразграждане за страни-те с умерен климат 3-4 години и се натрупва в организмите. Устойчи-вост във въздуха — 4-10 ч.

Токсичност: Диелдринът е силно токсичен за риби (LC_{50} е в интервала 1,1 и 41 mg/l) и умерено за топлокръвни (LD_{50} за мишки и плъхове — 40 — 70 mg/kg т.м.). Ежедневното орално постъпване на диелдрин в доза $0,6 \text{ mg/kg}$ т.м. намалява преживяемостта на зайци. Алдринът и диелдринът основно увреждат централната нервна система. Директни доказателства за канцерогенно действие за човека отсъстват. Препоръчаните от ФАО/СЗО максимално допустими количества на остатъци от диелдрин в хранителни продукти варират

от $0,006 \text{ mg.kg}^{-1}$ за мляко и млечни продукти до $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ за месо и местни продукти. Максимално допустими количества на остатъци от диелдрин във води са в диапазона $0,1 - 18 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

3. Ендрин

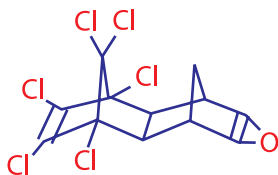
Химичнонаименование: 3,4,5,6,9,9-хексахлоро-1а,2,2а,3,6,6а,7,7а-октахидро-2,7:3,6-диметанофт[2,3-б]оксирен

Търговско наименование: Mendrin, Hexadrin, Endrex, experimental insecticide 269

CAS №: 72-20-8

Емпирична формула: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$

Структурна формула:



Свойства: Молекулна маса – 380.9; Агрегатно състояние — кристали; Цвят – бял до безцветен; Мирис – няма; Температура на топене – 235°C ; Температура на кипене – разгражда се при 245°C ; Относителна плътност – 1.7 g/l при 20°C ; Разтворимост във вода: $220-260 \text{ } \mu\text{g/l}$ при 25°C ; в органични разтворители — добра; Парно налягане — $2.7 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ при 25°C ; $\log_{\text{KOW}}$: 3.21-5.34.

Употреба: Ендринът е използван от 50-те години за борба с разнообразни селскостопански вредители по памук, ориз, захарна тръстика, царевица и други култури, както и в качеството си на родентицид.

Устойчивост и разграждане: Ендринът се характеризира с висока устойчивост в почва (в някои случаи времето на полуразграждане достига до 12 години). При продължителна непрекъсната експозиция на риби са регистрирани коефициенти на биокумулация от 14 до 18 000.

Токсичност: Ендринът е силно токсичен за риби, водни безгръбначни и фитопланктон – стойностите на LC_{50} са по-ниски от $1 \text{ } \mu\text{g/l}$. Острата орална LD_{50} за лабораторни животни е в границите $3-43 \text{ mg/kg}$ т.м., а острата дермална LD_{50} $5-20 \text{ mg/kg}$ т.м. за плъхове. В

условията на хроничен двугодишен опит е определена недействаща доза 0.05 mg/kg т.м./ден за плъхове.

4. Хлордан

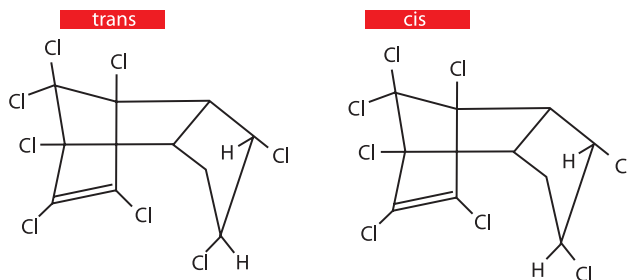
Химично наименование: 1,2,4,5,6,7,8-октахлоро-2,3,3а,4,7,7а-хексахидро-4,7-метаноинден

Търговско наименование: Chlordan, Velsicol 1068®, Octachlor®

CAS №: 57-74-9

Емпирична формула: C₁₀H₆Cl₈

Структурна формула:



Свойства: Молекулна маса – 479.76 (х.ч.); Агрегатно състояние – Вискозна течност (техническо вещество); Цвят – кехлибарен, безцветен; Мирис – без мирис; Температура на топене: cis — хлордан — 106°С ÷ 107°С; trans – хлордан — 104°С ÷ 105°С; Температура на кипене – 175°С при 2 mm Hg; Относителна плътност: 1.59 ÷ 1.63 g/cm³ при 25°С; Разтворимост във води: 56 µg/l при 25°С; Органични разтворители: добре смесващ се с хидрокарбонови разтворители; Парно налягане: 0,98 x 10⁻⁵ mm Hg при 25 °С; log_{KOW}: 4,58-5,57.

Употреба: Хлорданът е използван от 1945 г. основно като инсектицид за борба с хлебарки, мравки, термити и други домашни вредители. Техническият хлордан представлява смес от най-малко 120 вещества, от които 60-75% са изомери на хлордана, а останалите са свързани с ендо-вещества, включващи в хептахлор, нонахлор, дилс-алдер адукт на циклопентадиена и пента/хекса/октахлорциклопентадиени.

Устойчивост и разграждане: Хлорданът се характеризира с висока устойчивост в почвата с време на полуразграждане около 4

години. Устойчивостта и високият коефициент на разпределение способстват за свързване на веществото с водните седименти и натрупване в организма.

Токсичност: LC_{50} за водни организми е в границите от 0,4 mg/l (розова скарида) до 90 mg/l (дъгова пъстърва). Острата орална $LD_{50} = 200 - 590$ mg/kg т.м., а за оксихлордан — 19,1 mg/kg т.м.. Препоръчаните от ФАО/СЗО максимално допустими количества на остатъци от хлордан в хранителни продукти варират от 0,002 mg.kg⁻¹ мляко и млечни продукти до 0,5 mg.kg⁻¹ месо и местни продукти. Максимално допустими количества на остатъци от хлордан във води са в диапазона 1,5-6 µg.l⁻¹. Хлордан причинява промени на функциите на жлезите с вътрешна секреция и се класифицира като вещество с възможно канцерогенно въздействие за човека.

5. Хептахлор

Химично наименование: 1,4,5,6,7,8,8-хептахлор-3а,4,7,7а-тетрахидро-4,7-метаноинден

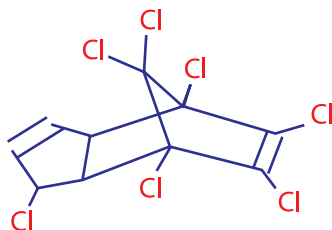
Търговско наименование: Heptagran; Heptamul; Heptagranox; Heptamak; Basaklor;

Drinox; Soleptax; Gold Grest H-60; Termide; Velsicol 104;

CAS №: 76-44-8

Емпирична формула: C₁₀H₅Cl₇

Структурна формула:



Свойства: Молекулна маса – 373.35; Агрегатно състояние — кристали; Цвят – бял (х.ч.); Мирис – камфороподобен; Температура на топене – 95° C ÷ 96° C (х.ч.); Температура на кипене – 145° C; Относителна плътност – 1.57 g/cm³ при 9° C; Разтворимост във вода: 180 µg/l при 25° C; Разтворимост в органични разтвори-

тели — добра; Парно налягане: 0.3×10^{-5} mm Hg при 20°C; $\log_{KOW}$: 4.4 — 5.5.

Употреба: Основно хептахлорът се използва за борба с почвени насекоми и термити, а също така и срещу насекоми-вредители по памука, скакалци и комари. Метаболитът на хептахлора — хептахлорепоксид, е значително по-устойчив.

Устойчивост и разграждане: В почвата, растенията и животните хептахлорът метаболизира до хептахлор епоксид, който в биологическите среди е значително по-устойчив и е канцероген. Времето на полуразграждане на хептахлора в почвите от умерените климатични зони е от 0,75 до 2 години. Натрупването на хептахлора в живите организми се дължи на високия коефициент на разпределение ($\log_{KOW}$).

Токсичност: Хептахлорът е умерено токсичен за млекопитаещи (острата орална LD_{50} е в границите между 40 и 119 mg/kg т.м.). Пестицидът е токсичен за водни организми — LC_{50} за розова скарида е 0,11 µg/l. Данните относно въздействието и канцерогенния ефект на хептахлора за човека са сравнително оскъдни и не позволяват да се направят определени изводи. Препоръчваните от ФАО/СЗО максимално допустими количества на остатъци от хептахлор в хранителни продукти варират от 0,006 mg. kg⁻¹ в млечни мазнини до 0,2 mg.kg⁻¹ в птичи мазнини.

6. ДДТ (Дихлордифенилтрихлоретан)

Химично наименование:

p,p'- ДДТ: 1,1,1-трихлоро-2,2-бис-(4-хлорофенил)-етан;

p,p'- ДДЕ: 1,1-дихлоро-2,2-бис(*p*-хлорофенил) етилен;

p,p'- ДДД: 1,1-бис(4-хлорофенил)-2,2-дихлороетан;

Търговско наименование: *p,p'*- ДДТ: Genitox, Anofex, Detoxan, Neocid, Gesarol, Pentachlorin, Dicophane, Chlorophenothane

p,p'- ДДЕ: няма данни

p,p'- ДДД: DDD; Rothane; Dilene, TDE

CAS №: *p,p'*- ДДТ: 50-29-3.

p,p'- ДДЕ: 72-55-9

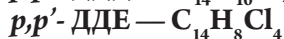
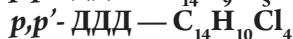
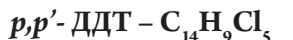
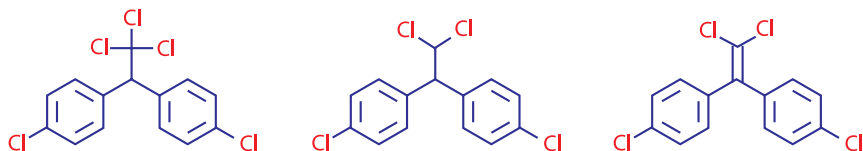
p,p'- ДДД: 72-54-8

Емпирична формула: *p,p'*- ДДТ: C₁₄H₉Cl₅ ;

p,p'- ДДЕ: C₁₄H₈Cl₄ ;

p,p'- ДДД: C₁₄H₁₀Cl₄

Структурна формула



Свойства: Молекулна маса: p,p' -ДДТ: 354.49; p,p' -ДДЕ: 318.03; p,p' -ДДД: 320.05; Агрегатно състояние: p,p' -ДДТ: пудра; p,p' -ДДЕ: кристали; p,p' -ДДД: пудра; Цвят: p,p' -ДДТ: безцветни кристали, бяла пудра; p,p' -ДДЕ: бял; p,p' -ДДД: безцветни кристали, бяла пудра; Мирис: p,p' -ДДТ: без или слаб ароматен; p,p' -ДДЕ: няма данни; p,p' -ДДД: без;

Температура на топене: p,p' -ДДТ: 109°C; p,p' -ДДЕ: 89°C; p,p' -ДДД: 109°C ÷ 110°C;

Температура на кипене: p,p' -ДДТ: разлага се; p,p' -ДДЕ: 336°C; p,p' -ДДД: 350°C;

Относителна плътност: p,p' -ДДТ: 0.98 ÷ 0.99 g/cm³; p,p' -ДДЕ: н.д.; p,p' -ДДД: 1.385 g/cm³;

Разтворимост във вода: 1.2 ÷ 5.5 µg/l при 25°C; p,p' -ДДТ: слаба - в етанол, силна — в етилов етер и ацетон; p,p' -ДДЕ: в мазнини и органични разтворители; p,p' -ДДД: няма данни; Парно налягане: 0.2 x 10⁻⁶ mm Hg при 20°C; log KOW: 6.91 за pp' -ДДТ, 6.02 за pp' -ДДД и 6.51 за pp' -ДДЕ.

Употреба: ДДТ е използван през Втората световна война за борба с насекоми, разпространяващи болести като малария, треска и тифус. По-късно намира широко приложение в селското стопанство за борба с вредители по различни селскостопански култури. Техническият продукт представлява смес от 85% pp' -ДДТ и 15% op' -ДДТ.

Устойчивост и разграждане: ДДТ се характеризира с висока устойчивост в почвата и има време на полуразграждане до 15 години, а във въздуха — 7 дни. ДДТ има високи фактори на биоконцентрация — от порядъка на 50000 за риби и 500000 за двукрили. В околната среда ДДТ метаболизира главно до ДДД и ДДЕ.

Токсичност: Най-ниската концентрация на ДДТ в хранителната

диета на черна патица, предизвикваща изтъняване на яйчената черупка, е 0,6 mg/kg т.м. LC₅₀ за костур и аквариумна гупи са съответно 1,5 mg/l. и 56 mg/l. Острата орална токсичност на ДДТ за млекопитаещи е умерена – LD₅₀ за плъх е 113-118 mg/kg т.м. В човешкия организъм ДДТ притежава естрогеноподобна и вероятна канцерогенна активност. Препоръчаните от ФАО/СЗО максимално допустими количества на остатъци от ДДТ в хранителни продукти варират от 0,02 mg.kg⁻¹ млечни мазнини до 5 mg.kg⁻¹ животински мазнини. Максимално допустимото количество на остатъци от ДДТ в питейна вода по данни на СЗО е 1,0 µg/l.

7. Токсафен

Химично наименование: полихлорирани борнани и камфени

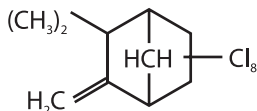
Търговско наименование: Agricide Maggot Killer; Alltox;
Camphofene Huilex; Geniphene;

Hercules 3956; Hercules Toxaphene; Motox; Penphene; Phenicide; Phenatox; Strobane-T; Synthetic 3956; Toxakil;

CAS №: 8001-35-2

Емпирична формула: C₁₀H₁₀Cl₈

Структурна формула:



Свойства: Молекулна маса: 414; Агрегатно състояние: кристали; Цвят: Жълта вакса; кехлибарен; Мирис: лек на хлор и камфор; Температура на топене: 65°C ÷ 90°C; Температура на кипене: дехлорира при 155°C; Относителна плътност при t 25°C: 1.65 g/cm³; Разтворимост във вода: 550 µg/l при 20°C; Лесно разтворим в ароматни въглеводороди и органични разтворители; Парно налягане: 3.3 x 10⁻⁵ mm Hg при 25°C; log_{KOW}: 3.23-5.50.

Употреба: Токсафенът е използван от 1949 г. като несистемен инсектицид срещу кърлежи, основно за защита на памук, житни растения, плодове и зеленчуци. Токсафенът се използва също така във ветеринарната медицина за борба с въшки, мухи, кърлежи, причинители на треска и конски кърлежи. Техническият токсафен представлява сложна смес от повече от 300 конгенери и съдържа 67- 60% хлор.

Устойчивост и разграждане: Времето на полуразграждане на токсафена в почвата е в диапазона от 100 дни до 12 години. Доказано е, че токсафенът се натрупва във водните организми (Факторът на биоаккумуляция се движи в диапазона от 4247 до 76000).

Токсичност: Токсафенът е силно токсичен за риби: при 96-ч въздействие стойностите на LC_{50} за дъгова пъстърва и костур са съответно 1,8 $\mu\text{g/l}$ и 22 $\mu\text{g/l}$. Продължително въздействие на токсафена в концентрация 0,5 $\mu\text{g/l}$ води до намаляване на жизнеспособността на яйцата до нула. Острата орална LD_{50} за плъхове, кучета и морски свинчета са съответно 60 — 293 mg/kg т.м., 49 mg/kg т.м. и 365 mg/kg т.м.. В хронични експерименти недействаща доза за плъхове е 0,35 mg/kg /ден. Съществуват убедителни доказателства, че токсафенът може да предизвика увреждане на жлезите с вътрешна секреция при човека. Токсафенът е канцерогенен за плъхове и мишки и представлява канцерогенен риск за хората с коефициент на канцерогенна активност при орална експозиция 1.1 mg/kg/ден .

8. Мирекс

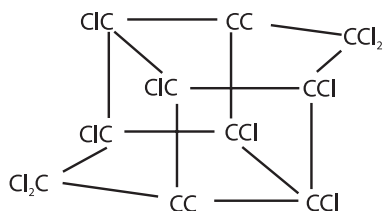
Химично наименование: 1,1a,2,2a,3,3a,4,5,5a,5b,6-додекахло-роакта-хидро-1,3,4-метено-1H-циклобута[cd]пентален

Търговско наименование: CG-1283; Dechlorane; HRS1276; ENT 257 19;

CAS №: 2385-85-5

Емпирична формула: $\text{C}_{10}\text{Cl}_{12}$

Структурна формула:



Свойства: Молекулна маса: 545.59; Агрегатно състояние: кристали; Цвят: снежно бял; Мирис: без; Температура на топене: 485°C (разгражда се); Разтворимост във вода: 0.07 $\mu\text{g/l}$ при 25°C, практически неразтворим; Парно налягане: 3×10^{-7} mm Hg при 25°C; $\log_{KOW}$: 5.28

Употреба: Използването на мирекса в пестицидни препарати за-

почва в средата на 50-те години главно за борба с мравки. Мирекс е използван също така за повишаване на огнеустойчивостта на пластмаси, каучуци, бои, хартия и електроматериали. В състава на техническите продукти участват 95,19% мирекс и 2,58% хлордекон. Мирекс е включван в примамки на базата на едрозърнесто царевично брашно и соево масло.

Устойчивост и разграждане: Мирексът се счита за един от най-устойчивите пестициди. Времето на полуразграждане в почва достига до 10 години. Факторът на биокумуляция за розова скарида и бодливка е съответно 2600 и 51400. Благодарение на относителната си летливост (парно налягане 4,76 Pa, $H = 52 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$) мирексът може да се пренася на големи разстояния.

Токсичност: Острата орална токсичност на мирекса за млекопитаещи е умерено изразена — LD_{50} за плъх е 235 mg/kg т.м., острата дермална LD_{50} за зайци — 80 mg/kg т.м. Мирексът е токсичен за риби и влияе негативно на тяхното поведение — LC_{50} при 96 ч. въздействие за дъгова пъстърва и костур е респективно 0,2 mg/l и 30 mg/l. Летален изход на ракообразни се наблюдава на по-късни срокове след експозицията на 1 µg/l мирекс. Съществуват данни, че мирексът причинява промени на функциите на жлезите с вътрешна секреция и е вероятен канцероген за човека.

9. Хексахлорбензен (ХХБ)

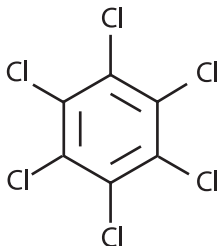
Химично наименование: хексахлорбензен

Търговско наименование: AntiCarie; Ceku C. B.;

CAS №: 118-74-1

Емпирична формула: C_6Cl_6

Структурна формула:



Свойства: Молекулна маса: 284,78; Агрегатно състояние: крис-

тали; Цвят: бял; Температура на топене: 231°C ; Температура на кипене: 325°C ; Относителна плътност при 23°C : 2.044; Разтворимост във вода: $50\text{ }\mu\text{g/l}$ при 20°C , практически неразтворим; в органични разтворители – слабо разтворим в етанол, разтворим в етилов етер и силно разтворим в бензен; Парно налягане: $1.09 \times 10^{-5}\text{ mm Hg}$ при 20°C ; $\log_{\text{KOW}}$: 3.93-5.73.

Употреба: За първи път хексахлорбензенът е използван през 1945 г. като фунгицид за обработване на семена на зърнени култури. Освен това е намерил приложение при производство на фойерверки, боеприпаси и синтетичен каучук. Понастоящем той се явява страничен продукт от производството на голям брой хлорсъдържащи вещества, в частност нискосъдържащи хлорбензени, разтворители и някои пестициди. Хексахлорбензенът се отделя в атмосферата с димните газове, генерирани от горивни инсталации за отпадъци и металургични предприятия.

Устойчивост и разграждане: Времето на полуразграждане на хексахлорбензена в почва е в диапазона 2,7 — 5,7 години, а във въздуха — 0,5 – 4,2 години. Притежава сравнително висок биоакмулиращ потенциал и дълъг полуживот в биота.

Токсичност: LC_{50} на хексахлорбензена за различни видове риби е между 50 and $200\text{ }\mu\text{g/l}$. Острата орална LD_{50} за плъхове е $3,5\text{ mg/kg}$ т.м. Незначително негативно въздействие върху черния дроб на плъхове е установено при дневна доза $0,25\text{ mg/g}$ т.м. Известно е, че хексахлорбензенът предизвиква чернодробно заболяване при хората (porphyria cutanea tarda). IARC класифицира хексахлорбензена като възможен канцероген за човека.

10. Полихлорирани бифенили (ПХБ)

Полихлорираните бифенили (ПХБ) са изкуствено синтезирани органични съединения, известни като хлорирани въглеродороди, които попадат в групата на промишлените устойчиви органични замърсители. Полихлорираните бифенили представляват смеси от отделни ароматни съединения, наречени конгенери и са получени по такъв начин, че водородните атоми на бифенилната молекула (два бензенови пръстена, свързани с проста въглерод-въглерод връзка) могат да бъдат заменени с до десет хлорни атома. Теоретично съществуват 209 изомери (конгенери) на полихлорирани бифенили,

но само около 130 от тях се произвеждат като търговски продукти. Търговските ПХБ представляват смеси на 50 и повече конгенера.

ПХБ се използват интензивно в индустрията от 1930 година, а световното производство на ПХБ в периода 1929–1989 е 1,5 милиона тона. ПХБ са били произвеждани повече от 50 години в индустриален мащаб и са изнасяни като химични вещества във всички страни. Страни производители са били Австрия, Германия, Италия, Испания, Китай, Англия, САЩ, СССР (бивш), Франция, Чехословакия и Япония.

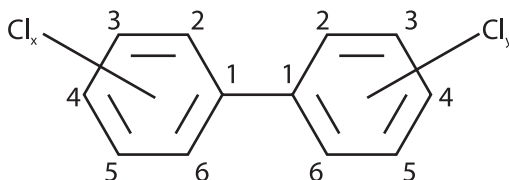
Химично наименование: Полихлорирани бифенили

Таблица I-1. CAS №: на някои търговски продукти

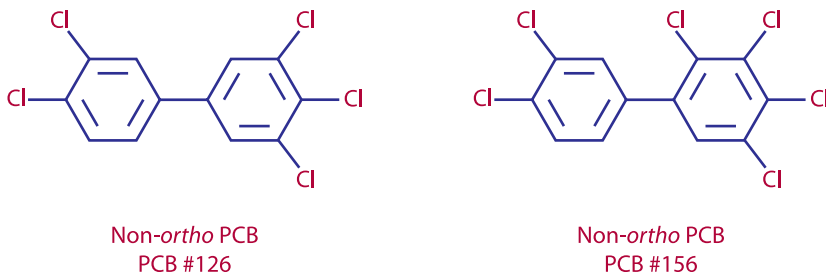
Aroclor 1016: 12674-11-2	Aroclor 1232: 11141-16-5	Aroclor 1248: 12672-29-6
Aroclor 1221: 11104-28-2	Aroclor 1242: 53469-21-9	Aroclor 1254: 11097-69-1

Емпирична формула: $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, $n = \text{от } 1 \text{ до } 10$.

Струцеектурна формула: ПХБ са ароматни съединения, водородните атоми, на които могат да бъдат заместени с до десет хлорни атома. Теоретично са възможни 209 конгенера на ПХБ (Таблица I-2).



Фигура I-1. Структурна формула на ПХБ, $Cl\ x+y$, $x+y = \text{от } 1 \text{ до } 10$.



Фигура I-2. Пример на химична структура на „диоксино-подобни“ ПХБ

Таблица 1-2. Теоретично възможни ПХБ конгенери и IUPAC наименованията им

1.	2-Chlorobiphenyl	39.	3,4',5-Trichlorobiphenyl
2.	3-Chlorobiphenyl	40.	2,2',3,3'-Tetrachlorobiphenyl
3.	4-Chlorobiphenyl	41.	2,2',3,4-Tetrachlorobiphenyl
4.	2,2'-Dichlorobiphenyl	42.	2,2',3,4'-Tetrachlorobiphenyl
5.	2,3-Dichlorobiphenyl	43.	2,2',3,5-Tetrachlorobiphenyl
6.	2,3'-Dichlorobiphenyl	44.	2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl
7.	2,4-Dichlorobiphenyl	45.	2,2',3,6-Tetrachlorobiphenyl
8.	2,4'-Dichlorobiphenyl	46.	2,2',3,6'-Tetrachlorobiphenyl
9.	2,5-Dichlorobiphenyl	47.	2,2',4,4'-Tetrachlorobiphenyl
10.	2,6-Dichlorobiphenyl	48.	2,2',4,5-Tetrachlorobiphenyl
11.	3,3'-Dichlorobiphenyl	49.	2,2',4,5'-Tetrachlorobiphenyl
12.	3,4-Dichlorobiphenyl	50.	2,2',4,6-Tetrachlorobiphenyl
13.	3,4'-Dichlorobiphenyl	51.	2,2',4,6'-Tetrachlorobiphenyl
14.	3,5-Dichlorobiphenyl	52.	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl
15.	4,4'-Dichlorobiphenyl	53.	2,2',5,6'-Tetrachlorobiphenyl
16.	2,2',3-Trichlorobiphenyl	54.	2,2',6,6'-Tetrachlorobiphenyl
17.	2,2',4-Trichlorobiphenyl	55.	2,3,3',4-Tetrachlorobiphenyl
18.	2,2',5-Trichlorobiphenyl	56.	2,3,3',4'-Tetrachlorobiphenyl
19.	2,2',6-Trichlorobiphenyl	57.	2,3,3',5-Tetrachlorobiphenyl
20.	2,3,3'-Trichlorobiphenyl	58.	2,3,3',5'-Tetrachlorobiphenyl
21.	2,3,4-Trichlorobiphenyl	59.	2,3,3',6-Tetrachlorobiphenyl
22.	2,3,4'-Trichlorobiphenyl	60.	2,3,4,4'-Tetrachlorobiphenyl
23.	2,3,5-Trichlorobiphenyl	61.	2,3,4,5-Tetrachlorobiphenyl
24.	2,3,6-Trichlorobiphenyl	62.	2,3,4,6-Tetrachlorobiphenyl
25.	2,3',4-Trichlorobiphenyl	63.	2,3,4',5-Tetrachlorobiphenyl
26.	2,3',5-Trichlorobiphenyl	64.	2,3,4',6-Tetrachlorobiphenyl
27.	2,3',6-Trichlorobiphenyl	65.	2,3,5,6-Tetrachlorobiphenyl
28.	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	66.	2,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl
29.	2,4,5-Trichlorobiphenyl	67.	2,3',4,5-Tetrachlorobiphenyl
30.	2,4,6-Trichlorobiphenyl	68.	2,3',4,5'-Tetrachlorobiphenyl
31.	2,4',5-Trichlorobiphenyl	69.	2,3',4,6-Tetrachlorobiphenyl
32.	2,4',6-Trichlorobiphenyl	70.	2,3',4',5-Tetrachlorobiphenyl
33.	2,3',4'-Trichlorobiphenyl	71.	2,3',4',6-Tetrachlorobiphenyl
34.	2,3',5'-Trichlorobiphenyl	72.	2,3',5,5'-Tetrachlorobiphenyl
35.	3,3',4-Trichlorobiphenyl	73.	2,3',5',6-Tetrachlorobiphenyl
36.	3,3',5-Trichlorobiphenyl	74.	2,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl
37.	3,4,4'-Trichlorobiphenyl	75.	2,4,4',6-Tetrachlorobiphenyl
38.	3,4,5-Trichlorobiphenyl	76.	2,3',4',5'-Tetrachlorobiphenyl

- | | |
|--------------------------------------|--|
| 77. 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl | 118. 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl |
| 78. 3,3',4,5-Tetrachlorobiphenyl | 119. 2,3',4,4',6-Pentachlorobiphenyl |
| 79. 3,3',4,5'-Tetrachlorobiphenyl | 120. 2,3',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl |
| 80. 3,3',5,5'-Tetrachlorobiphenyl | 121. 2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl |
| 81. 3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl | 122. 2,3,3',4',5'-Pentachlorobiphenyl |
| 82. 2,2',3,3',4-Pentachlorobiphenyl | 123. 2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl |
| 83. 2,2',3,3',5-Pentachlorobiphenyl | 124. 2,3',4',5,5'-Pentachlorobiphenyl |
| 84. 2,2',3,3',6-Pentachlorobiphenyl | 125. 2,3',4',5',6-Pentachlorobiphenyl |
| 85. 2,2',3,4,4'-Pentachlorobiphenyl | 126. 3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl |
| 86. 2,2',3,4,5-Pentachlorobiphenyl | 127. 3,3',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl |
| 87. 2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphenyl | 128. 2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphenyl |
| 88. 2,2',3,4,6-Pentachlorobiphenyl | 129. 2,2',3,3',4,5-Hexachlorobiphenyl |
| 89. 2,2',3,4,6'-Pentachlorobiphenyl | 130. 2,2',3,3',4,5'-Hexachlorobiphenyl |
| 90. 2,2',3,4',5-Pentachlorobiphenyl | 131. 2,2',3,3',4,6-Hexachlorobiphenyl |
| 91. 2,2',3,4',6-Pentachlorobiphenyl | 132. 2,2',3,3',4,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 92. 2,2',3,5,5'-Pentachlorobiphenyl | 133. 2,2',3,3',5,5'-Hexachlorobiphenyl |
| 93. 2,2',3,5,6-Pentachlorobiphenyl | 134. 2,2',3,3',5,6-Hexachlorobiphenyl |
| 94. 2,2',3,5,6'-Pentachlorobiphenyl | 135. 2,2',3,3',5,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 95. 2,2',3,5',6-Pentachlorobiphenyl | 136. 2,2',3,3',6,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 96. 2,2',3,6,6'-Pentachlorobiphenyl | 137. 2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphenyl |
| 97. 2,2',3,4',5'-Pentachlorobiphenyl | 138. 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl |
| 98. 2,2',3,4',6'-Pentachlorobiphenyl | 139. 2,2',3,4,4',6-Hexachlorobiphenyl |
| 99. 2,2',4,4',5-Pentachlorobiphenyl | 140. 2,2',3,4,4',6'-Hexachlorobiphenyl |
| 100. 2,2',4,4',6-Pentachlorobiphenyl | 141. 2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphenyl |
| 101. 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl | 142. 2,2',3,4,5,6-Hexachlorobiphenyl |
| 102. 2,2',4,5,6'-Pentachlorobiphenyl | 143. 2,2',3,4,5,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 103. 2,2',4,5',6-Pentachlorobiphenyl | 144. 2,2',3,4,5',6-Hexachlorobiphenyl |
| 104. 2,2',4,6,6'-Pentachlorobiphenyl | 145. 2,2',3,4,6,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 105. 2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl | 146. 2,2',3,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl |
| 106. 2,3,3',4,5-Pentachlorobiphenyl | 147. 2,2',3,4',5,6-Hexachlorobiphenyl |
| 107. 2,3,3',4',5-Pentachlorobiphenyl | 148. 2,2',3,4',5,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 108. 2,3,3',4,5'-Pentachlorobiphenyl | 149. 2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphenyl |
| 109. 2,3,3',4,6-Pentachlorobiphenyl | 150. 2,2',3,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 110. 2,3,3',4',6-Pentachlorobiphenyl | 151. 2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphenyl |
| 111. 2,3,3',5,5'-Pentachlorobiphenyl | 152. 2,2',3,5,6,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 112. 2,3,3',5,6-Pentachlorobiphenyl | 153. 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl |
| 113. 2,3,3',5',6-Pentachlorobiphenyl | 154. 2,2',4,4',5,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 114. 2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl | 155. 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl |
| 115. 2,3,4,4',6-Pentachlorobiphenyl | 156. 2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl |
| 116. 2,3,4,5,6-Pentachlorobiphenyl | 157. 2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl |
| 117. 2,3,4',5,6-Pentachlorobiphenyl | 158. 2,3,3',4,4',6-Hexachlorobiphenyl |

- | | |
|--|--|
| 159. 2,3,3',4,5,5'-Hexachlorobiphenyl | 185. 2,2',3,4,5,5',6-Heptachlorobiphenyl |
| 160. 2,3,3',4,5,6-Hexachlorobiphenyl | 186. 2,2',3,4,5,6,6'-Heptachlorobiphenyl |
| 161. 2,3,3',4,5',6-Hexachlorobiphenyl | 187. 2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphenyl |
| 162. 2,3,3',4',5,5'-Hexachlorobiphenyl | 188. 2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorobiphenyl |
| 163. 2,3,3',4',5,6-Hexachlorobiphenyl | 189. 2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl |
| 164. 2,3,3',4',5',6-Hexachlorobiphenyl | 190. 2,3,3',4,4',5,6-Heptachlorobiphenyl |
| 165. 2,3,3',5,5',6-Hexachlorobiphenyl | 191. 2,3,3',4,4',5',6-Heptachlorobiphenyl |
| 166. 2,3,4,4',5,6-Hexachlorobiphenyl | 192. 2,3,3',4,5,5',6-Heptachlorobiphenyl |
| 167. 2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl | 193. 2,3,3',4',5,5',6-Heptachlorobiphenyl |
| 168. 2,3',4,4',5',6-Hexachlorobiphenyl | 194. 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl |
| 169. 3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl | 195. 2,2',3,3',4,4',5,6-Octachlorobiphenyl |
| 170. 2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl | 196. 2,2',3,3',4,4',5,6'-Octachlorobiphenyl |
| 171. 2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorobiphenyl | 197. 2,2',3,3',4,4',6,6'-Octachlorobiphenyl |
| 172. 2,2',3,3',4,5,5'-Heptachlorobiphenyl | 198. 2,2',3,3',4,5,5',6-Octachlorobiphenyl |
| 173. 2,2',3,3',4,5,6-Heptachlorobiphenyl | 199. 2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorobiphenyl |
| 174. 2,2',3,3',4,5,6'-Heptachlorobiphenyl | 200. 2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachlorobiphenyl |
| 175. 2,2',3,3',4,5',6-Heptachlorobiphenyl | 201. 2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachlorobiphenyl |
| 176. 2,2',3,3',4,6,6'-Heptachlorobiphenyl | 202. 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphenyl |
| 177. 2,2',3,3',4,5',6'-Heptachlorobiphenyl | 203. 2,2',3,4,4',5,5',6-Octachlorobiphenyl |
| 178. 2,2',3,3',5,5',6-Heptachlorobiphenyl | 204. 2,2',3,4,4',5,6,6'-Octachlorobiphenyl |
| 179. 2,2',3,3',5,6,6'-Heptachlorobiphenyl | 205. 2,3,3',4,4',5,5',6-Octachlorobiphenyl |
| 180. 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl | 206. 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl |
| 181. 2,2',3,4,4',5,6-Heptachlorobiphenyl | 207. 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorobiphenyl |
| 182. 2,2',3,4,4',5,6'-Heptachlorobiphenyl | 208. 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorobiphenyl |
| 183. 2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphenyl | 209. 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl |
| 184. 2,2',3,4,4',6,6'-Heptachlorobiphenyl | |

Физични и химични свойства:

ПХБ са химически устойчиви съединения, топлинно устойчиви, много трудно запалими, с ниска диелектрична проникваемост, което обуславя и тяхното широко използване в индустрията най-вече като охладители и диелектрици във високо волтови трансформатори. Те са течности или смоли в зависимост от степента на заместване, безцветни или жълто оцветени, с характерна миризма. Неразтворими са във вода, но лесно се разтварят в мазнини, въгледороди и други органични съединения.

Те могат да се разделят на десет групи според броя на хлорните им атоми, като молекулното им тегло варира между 188 и 499 (Таблица I-3).

Таблица I-3. Молекулни маси на ПХБ по групи конгенери

ПХБ групи конгенери	Мол. маса
Монохлор бифенили	188,7
Дихлор бифенили	223,1
Трихлор бифенили	257,5
Тетрахлор бифенили	292,0
Пентахлор бифенили	326,4
Хексахлор бифенили	360,9
Хептахлор бифенили	395,3
Октахлор бифенили	429,8
Нонахлор бифенили	464,2
Декахлор бифенили	498,7

Разтворимост във вода: незначителна 0,01 — 0,0001 $\mu\text{g/l}$ при 25°C (намалява с увеличаване броя на хлорните атоми);

Парно налягане: $1,6\text{--}0,003 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$ при 20°C; $\log K_{ow}$: 4,3–8,26.

Таблица I-4. Физикохимични свойства на избрани серии „Aroclors“ ПХБ

Aroclor Серия	Разтворимост във вода	Парно наля- гане	Относителна плътност	Външен вид	Точка на ки- пене
	(mg/l) 25 °C	(mm Hg) 25 °C	(g/cm ³) 25 °C		(°C) при 750mm Hg
1016	0.42	4.0×10^{-4}	1.33	Безцветна маслоподобна течност	325-356
1221	0.59	6.7×10^{-3}	1.15	Безцветна маслоподобна течност	275-320
1232	0.45	4.1×10^{-3}	1.24	Безцветна маслоподобна течност	290-325
1242	0.24	4.1×10^{-3}	1.35	Безцветна маслоподобна течност	325-366
1248	0.054	4.9×10^{-4}	1.41	Безцветна маслоподобна течност	340-375
1254	0.021	7.7×10^{-5}	1.50	Бледожълта вискозна маслоподобна течност	365-390
1260	0.0027	4.0×10^{-5}	1.58	Бледожълта лепкава смола	385-420

Устойчивост и разграждане: Значителна част от изомерите (конгенерите) на ПХБ, особено тези с незаместени съседни позиции на бифинилните пръстени (например, 2,4,5-, 2,3,5- или 2,3,6-субституирани на двата пръстена), се характеризират с много голяма стабилност в околната среда. Една малка част от конгенерите на ПХБ са сходни до известна степен на диоксините, които са много стабилни

и устойчиви на биоразграждане и метаболизиране.

Разграждането на ПХБ в околната среда изисква дълъг период от време. С въздуха се пренасят на далечни разстояния и се установяват в области далече от мястото на тяхното производство, употреба и обезвреждане. Независимо от ниските концентрации във водата, те се свързват с органичните частици и седимента. Натрупват се в почвата. Времето на полуразграждане на ПХБ във въздуха е от три седмици до две години (с изключение на моно- и дихлорбифенилите) и повече от 6 години в аеробни почви и утайки. ПХБ в организма на възрастни риби се разграждат много бавно, например, при осемгодишно изследване е установено, че времето на полуживот на хлорбифенил 153 в змиорки е повече от десет години. ПХБ се натрупват в нисшите водни организми и рибите в концентрации по-високи от тези във водите.

11. Полихлорирани дибензодиоксини и Полихлорирани дибензофурани (ПХДД/ПХДФ)

Химично наименование: Полихлорирани дибензодиоксини (ПХДД) и Полихлорирани дибензофурани (ПХДФ). Диоксините и фураните имат съответно 75 и 135 изомера.

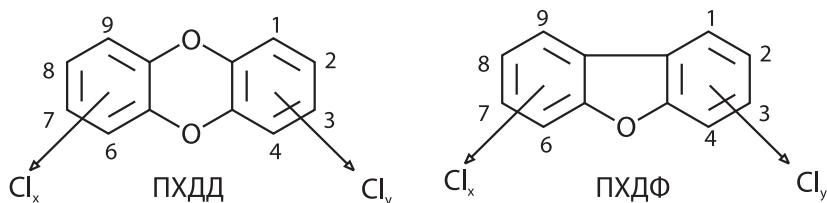
CAS №: различни за отделните изомери:

2,3,7,8-тетраХДД–1746-01-6

2,3,7,8-тетраХДФ–51207-31-9

Емпирична формула: ПХДД - $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO_2$; ПХДФ — $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO$, n = от 1 до 8

Структурна формула: Полихлорираните дибензо-р-диоксини (ПХДД) и полихлорираните дибензофурани (ПХДФ) представляват трициклен ароматни съединения, образувани от два бензенови пръстена, съединени с два кислородни атома (ПХДД) или един кислороден атом (ПХДФ) като водородните им атоми могат да бъдат заместени с 1–8 хлорни атома (Фигура I-3).



Фигура I-3. Структурна формула на диоксини и фурани

Физични и химични свойства:

В таблица Таблица I-5 е показан броят на изомерите в двете групи конгенери.

Таблица I-5. Брой изомери на ПХДД и ПХДФ

Брой хлорни атоми	Брой диоксинови изомери	Брой фуранови изомери
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
	Общо 75	Общо 135

Диоксините са безцветни, а фураните – бели игловидни кристали, без мирис. Имат сходни физични и химични свойства. За ПХДД молекулното тегло варира между 188 и 499. (Таблица I-6).

Таблица I-6. Молекулни тегла на някои диоксини

Съединение	Емпирична формула	Молекулно тегло
2.3.7.8-ТХДД	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	321.9
1.2.3.7.8-ПентаХДД	$C_{12}H_2Cl_5O_2$	356.5
1.2.3.6.7.8-ХексаХДД	$C_{12}H_2Cl_6O_2$	390.9
1.2.3.7.8.9-ХексаХДД	$C_{12}H_2Cl_6O_2$	390.9

Диоксините са с висока температура на топене (Таблица I-7) и кипене и много малка относителна скорост на изпарение, която с повишаване на температурата леко са увеличава. Незапалими са. Парциалното налягане на 2.3.7.8-ТХДД е $64 \cdot 10^{-11} \text{ mm Hg}$ при 20°C и $14 \cdot 10^{-10} \text{ mm Hg}$ при 25°C .

Таблица I-7. Точка на топене за някои ПХДД

ПХДД, изомер	Точка на топене, $^\circ\text{C}$
1-ХлороДД	80-90
2-ХлороДД	88-89
1.3-ДихлороДД	113.5-114.5
2.3-ДихлороДД	163-164
2.3.7.8-ТетрахлороДД	305-306
1.2.3.4.7-ПентахлороДД	195-196
1.2.4.6.7.9-ХексахлороДД	238-240
ОктахлороДД	330

ПХДД/Ф имат много малка разтворимост във вода, но с увеличаване на температурата, разтворимостта им нараства. (Таблица I-8).

Таблица I-8. Разтворимост на диоксини във вода

Съединение	Разтворимост във вода (g/l)	
	20.0 °C	40.0 °C
1.3.6.8-ТетраХДД	$(3.2_0.2) \cdot 10^{-7}$	$(3.9_0.4) \cdot 10^{-7}$
1.2.3.7-ТетраХДД	$(4.3_0.1) \cdot 10^{-7}$	$(12.7_0.8) \cdot 10^{-7}$
1.2.3.4.7-ПентаХДД	$(1.2_0.1) \cdot 10^{-7}$	$(4.6_0.1) \cdot 10^{-7}$
1.2.3.4.7.8-ХексаХДД	$(4.4_0.1) \cdot 10^{-9}$	$(19.0_0.1) \cdot 10^{-9}$
1.2.3.4.6.7.8-ХептаХДД	$(2.4_0.3) \cdot 10^{-9}$	$(6.3_0.2) \cdot 10^{-9}$
ОктаХДД	$(0.4_0.1) \cdot 10^{-9}$	$(2.0_0.2) \cdot 10^{-9}$

В други разтворители са слабо разтворими. (Таблица I-9). Те са липофилни вещества, разтварят се добре в мазнини и се задържат в тях. Белгийски експерти са открили 775 пикорграма ($775 \cdot 10^{-12}$ грама) диоксин в грам мазнина. Според други изследвания разтворимостта на диоксините в мазнини е 4.4 части чист диоксин в 100 000 части мазнина, докато във вода едва 0.002 части в милион. Тази липофилност задържа разпространяването на диоксините в хранителните вериги предимно до нивото на мазнините.

Таблица I-9. Разтворимост на 2.3.7.8-ТетраХДД в различни разтворители

Разтворител	Разтворимост при 25°C	
	g/l	g/kg
Орто-Дихлоробензен	1.8	1.4
Хлоробензен	0.8	0.72
Перхлороетилен	0.68	0.48
Хлороформ	0.55	0.37
Бензен	0.47	0.57
Ацетон	0.09	0.11
Диметилсулфоксид	0.1	0.1
Метанол	0.01	0.01
Вода	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$

Показател за степента на липофилност на диоксините и фураните е коефициентът K_{ow} , представляващ съотношението между разпределението на веществата в октанол и вода. Този коефициент на разпределение се използва за индикация на биоакумулативната способност на диоксините и фураните в масните тъкани. В Таблица I-10 е показан коефициентът на разпределение октанол/вода за някои диоксини и фурани.

Таблица I-10. Стойности на $\log K_{ow}$ за някои ПХДД и ПХДФ

Съединение	$\log K_{ow}$
2-МоноХДД	5.33
2.7-ДиХДД	6.27
1.2.4-ТриХДД	7.36
1.2.3.7-ТетраХДД	8.15
1.2.3.4.7-ПентаХДД	9.48
1.2.3.4.7.8-ХексаХДД	10.40
1.2.3.4.6.7.8-ХептаХДД	11.38
ОктаХДД	12.26
2.8-ДиХДФ	5.95
2.3.7.8-ТетраХДФ	5.82
ОктаХДФ	8.78

Устойчивост и разграждане: ПХДД и ПХДФ се характеризират с липофилност, полуетливост, устойчивост (време на полуразграждане на тетраХДД в почвата е 10 – 12 години; а на 3,3,7,8-тетраХДД и ПХД — 2÷6 години), възможност за пренос на големи разстояния и биоаккумуляция.

II. Теоретични основи на обезвреждането на УОЗ

1. Въведение

Трудностите при разлагане на УОЗ са свързани с високата стойност (84 kcal/mol) на енергия на С-Сl-връзката. Поради това разрушаването им с различни химични, физични и биологични методи е едно сериозно предизвикателство.

При химичните методи С-Сl-връзките се трансформират в Н или метал-Сl-връзки. В повечето случаи с тези методи могат да се дезактивират както чисти УОЗ, така и УОЗ с много ниски концентрации.

При биологичните методи С-Сl-връзката се трансформира с участието на живи микроорганизми, бактерии, гъби и др. Обикновено по този метод се очистват замърсени почви и води с ниски концентрации на УОЗ *in situ*.

С физичните методи, с помощта на лъчение, електрично поле, механично въздействие и др, молекулите на УОЗ получават големи порции енергия, което води до тяхното разрушаване.

Разработването на ефективни и икономически изгодни процеси за разлагане на УОЗ е съществен етап от устойчивото развитие и опазването на околната среда.

Това е причината в патентната литература да има голямо разнообразие от създадени нови химични, биологични и физични методи или комбинации от тях за разграждане на УОЗ. [1, 7]

Основни методи за разграждане на УОЗ, могат да бъдат групирани в следните групи:

1) Химични методи [8]:

- ▶ изгаряне; [9,10]
- ▶ реакционна деструкция;
- ▶ каталитично окисление;
- ▶ каталитична редукция;
- ▶ други.

2) Физични методи [11,12 ,13]:

- ▶ механодеструкция;
 - ▶ абсорбционна деструкция;
 - ▶ електро-деструкция;
 - ▶ други.
- 3) Биологични методи [14,15]:
- ▶ ензимно разлагане;
 - ▶ микробиологично разлагане.

2. Химически методи

2.1. Изгаряне

Японски автори [16] са разработили метод за редуциране на УОЗ, такива като диоксини, ПХБ и ДДТ като те се смесват с органосилициевы съединения съдържащи SiH-групи и сместа се нагрява от 150 до 1300°C. Органосилициевите съединения са с обща формула $RaHbSiO(4-a-b)/2$ където: R-заместена или незаместена въглеродородна група, състояща се от 1 до 12 C-атома като за предпочитане е метилова група; а и b са числа удовлетворяващи условието $0 \leq a < 2.0$, $0 < b < 1.0$ и $0 < a+b < 2.5$. Структурата на органосилициевото съединение може да бъде линейна, разклонена или циклична като вискозитетът им да е до 10000 cSt ($1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)¹ при 25°C с брой на силициевите атоми от 10 до 100 и брой на SiH-групи от 10 до 100.

Процес за почистване и разлагане на атмосферни замърсители от бояджийските цехове на автомобилните предприятия е описан в [115]. Той включва етапи на пропускане на замърсения въздушен поток през адсорбент-активен въглен. Адсорбентът се регенерира периодично. Той разтваря адсорбираните замърсители и ги транспортира към почистващ апарат. Отделения от регенерирания флуид материал се кондензира. Кондензатът се фракционира на фракция обогатена със замърсители и фракция бедна на тях. Обогатената фракция обикновено се изгаря, докато бедната фракция служи като гориво.

¹ http://www.engineeringtoolbox.com/dynamic-absolute-kinematic-viscosity-d_412.html

2.2. Реакционна деструкция

Разработен е метод, в който УОЗ се разлагат с декомпозиращ реагент, наречен NaPEG [17]. Той се получава чрез: 1) внимателно и постепенно разтваряне на Na в полиетилен гликол (ПЕГ400) при 80–120°C на въздух или 2) системата на първия етап се продухва с азот за избягване запалването на отделящият се водород. Определено количество NaPEG нагрято при 100°C се смесва с разтвор на УОЗ в циклохексан в отворена система в присъствие на кислород. При тази температура циклохексанът се изпарява веднага и се осъществява директен контакт на NaPEG с УОЗ. След десетина минути реакционната смес се смесва с дестилирана вода и се бърка няколко минути, след което се добавя циклохексан. Анализът на органичния разтвор показва $97 \pm 3\%$ разлагане на УОЗ. Хлорът от УОЗ се трансформира, главно в натриев хлорид. Извършени са разлагания на следните УОЗ: Inerteen.RTM.-търговско масло, съдържащо ПХБ производство на Westinghouse Co., „NEAT“ Pyranol AROCHLOR 1248 – масло с ПХБ, изомери на трихлорбензена, чист хексахлорбензен, хексахлорциклохексан, Kerone RTM. и ДДТ.

При сравняване на този метод с методите на изгаряне и адсорбция с активен въглен или смола се установява едно важно предимство, а именно безпроблемни отпадъчни продукти: регенериран ПЕГ и натриев хлорид, в сравнение с диоксини, фурани и въглен или смола с адсорбирани ПХБ в другите два способа.

В [18,19] се използва реагент М'ОН/PEGM. М'ОН е алкален хидроксид, а PEGM е полиетиленгликол метил етер. Същността на метода е проста — смесват се PEGM с гранули на калиева основа-85%, хептан и стандартен разтвор на Arochlor 1260 в N-декозан при разбъркване и температура 75°C. Трансформаторно масло с ПХБ се обработва при температура 60-130°C. Времето за разлагане зависи от типа и молекулното тегло на полиетилен гликола. Предимствата на този метод е, че скоростта на разпадане на ПХБ е няколко пъти по-висока в сравнение с други реагентни методи. Общият недостатък на реагентните методи е, че са по-скъпи.

Метод за разпадане на замърсени с УОЗ почви и масла е описан в [12]. Същността на метода се заключава във взаимодействие на УОЗ с реагент състоящ се от 1) ПЕГ-NixolenTM, алкохол или полихидрокси съединения, 2) основа и 3) окислителен агент или източник на

радикали в отсъствие на кислород.

Метод и състав за почистване на замърсени с УОЗ и други замърсители почви, утайки и води се провежда чрез взаимодействие на замърсените обекти с композиция от желязо на прах, железен сулфид и алкохол [21]. Подобни методи са описани и в патенти [22-34] и публикации [35-83].

Някои японски автори са изследвали кинетиката на реакцията на УОЗ също като по-горе, като обработват УОЗ с железен прах [84,85]. Matheson и Tratnyek [86] определят скоростта на реакцията на трихлорметан (ТХМ) и тетрахлорметан (ТХЕ) с желязо, а Gillham съобщава [87], че е отстранил 90% от ТХЕ и 88% от пентахлоретан (ПХЕ) от повърхностна вода като пропуска през 1.5 m дебел проникваем реакционен слой, състоящ се от 22 тег.% гранулирано желязо и 78 тег.% пясък. За съжаление наблюдаваната скорост на тези реакции е малка и разпадането е незначително.

Дехалогенирането на замърсени с УОЗ материали се извършва като се използва реагент 2-метоксиетанол и катализатор — корона етер и Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba или Al хидроксид [206]. Методът е ефективен и сравнително евтин.

Други патенти по темата са [207-229]. Допълнителна информация може да се получи в [230-235].

Howard и др., [236] описват един метод за химическо разлагане на УОЗ, в частност на диоксин до пълното му разлагане, като загрива материала, който го съдържа с излишък на (1) алкохолат на алкален метал на алкохол $C=1\div5$, полиалкоксиалкан гликол с $C=4\div20$, алканополиол с $C=2\div5$ с 2-3 хидроксила и моноалкил етер на тези алканополиоли с алканоли с $C=1\div4$ или (2) смес на упоменатите алкохоли с алкални реагенти като хидроксида, карбонати при температура на взаимодействие $140-220^{\circ}\text{C}$ и време достатъчно за пълното разпадане на замърсителите. След това суспендираните във вода замърсители се екстрахират с органичен разтворител за отделяне на утайката (например от диоксини) и рециклиране на разтворителя. Допълнителна информация за подобни подходи може да се намери в [238-249].

Очистване на почви във вид на дисперсии или суспензии, в разтворител с т.к. 200°C или вода, се извършва като се добавя алкален или алкалоземен карбонат, бикарбонат или хидроксид и донор на водород. Сместа се нагрява до обезводняване след което се дости-

гат температури от 200-400°C. След приключване на процеса сместа се подкислява до неутрални стойности [251]. Методът е подходящ за разлагане на УОЗ с концентрации 100 ppm, а алдрин, диелдрин и други хлорсъдържащи пестициди, и в чист вид. Замърсен с 10% алдрин, висококипящ алифатен течен материал с воден разтвор на натриев карбонат в съотношение 1:1, в който е добавена цукроза (вид захар) в отношение 1:10 по отношение на карбоната. Разтворът служи като източник на водород. Сместа при разбъркване се нагрява до 290-320°C за един два часа. Концентрацията на алдрин бързо намалява до границата на чувствителността на метода на анализ. Този метод се основава на предишни разработки посочени в [252-280].

В [302] е разработен метод за обезвреждане на твърди материали замърсени с хидрофобни органични съединения чрез екстракция и обработване с алкални соли.

Хлорното съдържание в УОЗ в присъствие и отсъствие на въздух и влага може да бъде намалено като УОЗ се поставят в контакт с дехалогениращ реагент, състоящ се от метален комплекс — бис-(η^5 -циклопентадиенил) титанов хлорид и редуциращ агент – натриев тетрахидроборат [303].

Wilwerding и др. [304] създават метод за разпадане на ПХБ в неводни среди като се използват хлориди и бромиди на Al, Ti, Sn, Fe и др. Така например при смесване на трансформаторно масло Univolt N-61 на Exxon, St. Paul, Minnesota с около 500 ppm Aroclor 1260 ПХБ на National Electric, St. Paul, Minnesota с AlCl_3 , FeCl_3 и 25% разтвор на KOH в метанол и сместа постепенно се нагрява до 325°C и тази температура се поддържа 1.5-2.0 ч. В края в сместа ПХБ напълно са разложени.

Tabaei и др., [314] описват използването на полиетилен гликол (ПЕГ) или тетраетилен гликол в катализирана с метален катализатор редукция на УОЗ с натриев борхидрид.

Разработен е реагент и метод за разлагане на замърсени с УОЗ материали [315]. Реагентът за превръщане на замърсените материали в безопасни е алуминиев оксид, силициев оксид, зеолит със средни и големи пори, хидроксид или хидроксиден предшественик на алкален метал и калциев оксид. Методът включва смесване на ефективно количество от реагента със замърсения материал и сушене.

В [20] създават метод за генериране на супероксидни йони *in situ*, катализиран от анилин, N-заместени анилинови съединения

или фенилхидразинови съединения. Супероксидните йони са много ефективни в разрушаването на УОЗ, такива като ПХБ и подобни материали.

В [94a] замърсени с УОЗ повърхностни или подземни води се пропускат през затворен съд, съдържащ железни стружки при стриктни анаеробни условия. Стойностите на E_h (окислително редукиционен потенциал) се намаляват до -100 или -200 mV, при които замърсителите се разлагат, вероятно с помощта на хидролизна реакция.

Има редица опити за обезвреждане на пестициди с използване на метали. Например в [95] обсъждат разпадането на ДДТ при взаимодействието му с фино диспергиран цинк, $pH < 4$, а в [a] разпадането на ДДТ се осигурява от желязо покрито с тънък слой от мед или сребро в умерено кисела среда.

Carfagna и др., [310] описва използването на магнезиев хидрид и различни метални хлориди в реакцията на редукция на монохлорзаместени съединения.

Sweeny и др., [325] показват, че ДДТ, хлордан и др. силно се адсорбират от почвите. Те могат да бъдат обезвредени с метален цинк при умерено кисела среда [326] или с метални двойки такива като желязо/мед [327].

Cutshall и др., [328] намират, че замърсени с ПХБ почви се очистват, чрез добавяне към тях на ефективни количества цинк на прах. По подобен начин Butler и др., [329] прави редукиционното дехалогениране на делдрин и ендрин в образци почва като към тях се добавя цинк на прах, оцетна киселина и ацетон за улесняване на реакцията.

2.3. Каталитична редукция

Редукиционното разпадане на УОЗ с помощта на метали или метални двойки е разработено в [88-93] като хлорните атоми се отделят от органичните системи като метални хлориди. Последните патенти се отнасят до полуразпадане на пестицидите, в които те се залепват към покритите с метал частици. При това киселинността на средата достига pH 1.5-4.0.

За увеличаване на скоростта на редукиционното разпадане на УОЗ в [94] се използва промотиран с мед железен катализатор. Двойката мед-желязо се получава като прах от гъбесто желязо се залива с воден разтвор на меден хлорид в съотношение 1 г желязо и 1 мол еквивалент меден хлорид. Сивият цвят на железния прах веднага се про-

меня и става черно-кафяв, поради утаяване на медта върху железните частици. Филтрираните и изсушени частици се смесват с промит бял No. 30, фин филтриращ пясък (30-42 меш, 56% с 420 μm диаметър) и се получава редукионна смес (18.3% Fe-Cu, 81.7% пясък). Замърсена с 25,5 mg/l хлордан вода с начално pH 8,4 до 7,0 се пропуска през колона запълнена с редукионната смес. На изхода не се идентифицира хлордан в границите на чувствителност от (<0.1 mg/l). Замърсена с 4,1 mg/l токсафен вода с pH=11,5-7,0 след преминаване през редукионната колона е с концентрация (около 0,5 mg/l). В друг тест през същата реакционна колона се пропуска замърсена вода с ендрин, хептахлор и хексахлорциклопентадиен с концентрации от 30 mg/l при pH=7,0 и на изхода концентрацията е (<0.1 mg/l).

В [163] е създаден метод за хидродехалогениране на УОЗ като те реагират с водород в присъствие на катализатор Pd/C. Източник на водород може да бъде водород, хидразин хидрат, хидразинова сол или борхидриди. Процесът се води при температура 20-50°C и налягане от 1-8 ат., но е чувствителен към вода. Предишни разработки в тази област са [164-169]. Теоретичните основи на разработения процес са представени в [170-182].

Loubinoux и др., [313] активира натриев хидрид с метални соли и редуцира УОЗ.

Редуктивно дехалогениране е описано от J. F. A. Kitchen в [320] като УОЗ се третират с УВ-светлина и водород в отсъствие на окислител.

Намаляване на токсичността на УОЗ – ДДТ, хлордан и др. чрез редукионно дехалогениране може да бъде постигната като се използва цинк и умерено кисела среда [386].

В [116] е създаден процес за усвояване на хлора като УОЗ, вода и кислород се пропуска над катализатор при висока температура. В резултат на това се образува въглероден оксид и хлороводород.

В [117,118] се предлага процес, в който УОЗ реагират с въздух или кислород над катализатор — нанесени преходни метали върху зеолит или алуминиев оксид при температура около 500°C

В [183] е разработен комбиниран метод за ефективно разлагане на УОЗ чрез едновременното действие върху замърсени води с фотокатализатор TiO_2 , ултразвук и светлина. Така например във фотореактор се смесват вода замърсена с УОЗ и катализатор 0,2 тег% TiO_2 (Degussa P25, anatase) с размер на частиците 2 μ . Реакторът се об-

лъчва с живачна лампа Blak-Ray B-100A 100 W, при 350 nm и интензивност $7,000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ от разстояние 12-13 cm. Разтворът се облъчва със звукова енергия с $\frac{1}{2}$ " титанов рог потопен на 1 cm в разтвора, захранван от Heat Systems XL2020 — 475 W ултразвуков генератор и амплитуда на вибриране при накрайника на рога до 120 μm . По време на процеса реакторът се охлажда за да се поддържа температура на разтвора 35°C. За 2 ч замърсителите напълно се разрушават.

Подобни методи са описани в [184-200].

Основните теоретични предпоставки за горната разработка са [201-205].

Natano и др., [250] дехалогенират ПХБ чрез хидрогениране и използване на алкален водно-алкохолен разтвор, водород, и хидрогениращ катализатор като Re/Ni и Pd/C.

В [281,282] е разработен метод за разлагане на УОЗ в почви като се използва сулфоксиден катализатор и алкален метал. Определено количество песъклива почва от района на щат Ню Йорк се смесва със замърсено с 480 ppm ПХБ трансформаторно масло, с твърда КОН и полиетилен гликол Dowanol ТМН, ПЕГ400, ДМСО, загрява се до 180°C под азот 1 час. След това сместта се охлажда и се декантира. Твърдия остатък се промива с дестилирана вода за да се отстрани утайният се реагент и водоразтворимите алкални соли — реакционни продукти. Остатъчната концентрация на ПХБ е 0,04 ppm, очистващата ефективност е >99.99%. Подобен резултат се получава ако замърсителя е тетрахлордибензодиоксин.

Метод за замяна на хлорните атоми в УОЗ, в замърсена с тях почва, с водород получен в насцентно състояние в присъствие на катализатор е описан в [283]. В реактор се смесват замърсена почва, цинков прах, органична киселина, катализатор и вода. Източник на насцентен водород е взаимодействието на Zn с карбоксилна органична киселина, такава като оцетна или (мравчена, лимонена или винена). Катализаторът е метален никел или (кобалт, молибден, итрий или иридий). Температурата на процеса е 75-130°C за около 4-8 часа. Отделящите се пари се кондензират. След дехалогенирането материалът се филтрува и се промива с вода. В този патент са цитирани като ниво следните материали [284-301].

Itamura и др., [305] описва изгарянето на УОЗ в присъствие на смесени катализатори на оксидите на титана и силиция или на титана, силиция и циркония.

Bosin и др., [306] и Kozloski, [307]; Stojkovski и др., [308,309] разглеждат частично разлагане на ПХБ с натриев борхидрид и никел-борен катализатор.

Rolla [311] съобщава за използване на NaBH_4 и хексадецилтрибутилфосфониев бромид като катализатор за редуциране на различни УОЗ.

Bergbreiter и др., [312] описва използването на калаен катализатор, присъединен към разтворим полиетилен или полистирен за редукция на УОЗ.

Хидродеалогенирането на УОЗ се извършва с водород и катализатор Pd/C [316]. Методът позволява да се обработват водни потоци със съдържание на УОЗ <2ppm до 1000ppm и повече. Типичните концентрации на УОЗ обикновено са в границите 100-200ppm.

2.4. Каталитично Окисление

Разпадане на УОЗ се извършва в присъствие на стехиометрични количества кислород и вода по отношение на хлорните и въглеродни атоми в присъствие на катализатор от вида: метални — Ti, V, W, Mo или техни оксиди, силикати или алуминати при температура до 550°C [330]. Този процес е подходящ за разлагане на диоксини и фурани в почви, отпадъци, отпадъчни газове и филтри от заводи за изгаряне на отпадъци. Основание за тази разработка са [331-364] и публикации [365-375].

В [376] се описва каталитично разлагане на УОЗ с помощта на метални катализатори. УОЗ трябва да са в газова фаза, което изисква температури 450-650°C в отсъствие на кислород. Като газ носител е инертен газ или азот с висока чистота за да се избегне образуването на диоксини и фурани.

Разпадането на УОЗ се извършва при температури 800-1200°C в присъствие на алуминий, активиран въглен или закоксуван алуминий [377]. Допълнителна информация по този метод може да се намери в [378-385].

В [387], Давидов и др. разработват метод за фотокаталитично разлагане на УОЗ като се използват зеолит и/или мезопорест материал носител за фотокатализаторите, основани на титанов диоксид и УВ-светлина. Методът е приложим, главно за течна фаза.

Създаден е процес за разлагане на УОЗ, в който суспензия от фотокатализатор (фини частици от титанов диоксид) и течен УОЗ в алкална среда се облъчва с УВ-светлина [392]. По този начин, прак-

тически се достига до пълно разлагане на УОЗ.

Фотокаталитичен процес за разлагане на УОЗ чрез облъчване с УВ-светлина в газова фаза без окислителен агент се предлага и в [394-395]. В японски патент, [396] се създава метод за разлагане на ПХБ като се разтварят в алкален алкохолат и разтворът се облъчва с УВ-светлина. Друга подобна технология се предлага в [397,398]. Фотокаталитично разлагане на ПХБ е описано в [399,400].

Процес за отстраняване и разлагане на УОЗ в течен и газов поток се извършва чрез пълното им окисление в присъствие на катализатор — с оксиди на преходни метали, въглен и температура около 400°C [96]. Процесът включва предварителна адсорбция с последващо окисление. Катализаторът се приготвя като порест въглен Amborsorb.RTM.572 отлежава 12 ч, след това се нагрява до температура 180°C под вакуум в продължение на едно денонощие. Адсорбента се обработва с кобалтов нитрат в количество да се получи 2% те г. кобалтов оксид в катализатора. Две абсорбционни колони (11 см диаметър, 90 см дълга стъклена тръба), работят в паралел като едната работи, а другата се регенерира. Оборудването включва още: топлообменници, ротаметър, патронни филтри, приемни съдове за кондензат и каталитичен деструктиращ реактор. Една от колоните се зарежда с Amborsorb.RTM.563, а другата с Amborsorb.RTM.572 адсорбент. Изворна вода замърсена с военно реактивно гориво JP-4 се зарежда в двете колони от долу. Регенерацията се извършва с наситена пара, докато температурата достигне 150°C, от долу, след което потокът попада в каталитичния реактор с температура 175°C, в който е зареден катализатор 2% те г. CoO/Amborsorb RTM 572. Реакторът е снабден с байпас. По този начин на обезвреждане на УОЗ са известни още редица патенти [97-108] и научни съобщения [109-114].

Метод за дълбоко окисление на УОЗ [119] се състои в пропускане на УОЗ над стехиометрично количество кислород (въздух) над различни въглени катализатори като мултипорест въглен, получен при термичната деструкция на въглеводородни смоли, съдържащ макро пори над 500 Å, мезо пори 20-500 Å и микро пори <20 Å със специфично тегло 600–900 m²/g, или такива когато активния въглен е дотиран с Cr₂O₃, TiO₂, Ce(NO₃)₃, KMnO₄, MoO₃, WO₃, (NH₄)₂WO₄ или комбинации от тях. Процесът се води при температури до 400°C. Методът е приложим за отстраняване на УОЗ от почви, води, други разтворители и въздух.

На окислителното каталитично разпадане са посветени и следните американски патенти: [120-148]. Допълнително по темата могат да бъдат използвани и [149-162].

Окислителното дехалогениране на УОЗ, обикновено, е много чувствително към влагата. Това налага предварително УОЗ да се екстрахират и след това да се обработват. Освен това процесът изисква повишена температура [317-319].

Разлагане на УОЗ с използване на озон е предмет на патента [388].

Процес за мокра окислителна деструкция при висока температура и налягане и процес за окислително разлагане с водороден пероксид или желязна сол е описан в [389].

Метод за обработване на отпадъчни води замърсени с органични съединения в т.ч. УОЗ е разработен в [391]. Добавя се водороден пероксид/озон в количество да дезинфекцира водата и да се създаде остатъчна концентрация, отделяне на твърдия материал от водата, добавяне към водата на ново количество водороден пероксид/озон, което заедно с остатъчното и при облъчване с УВ-светлина води до окисляване на замърсителите, аериране на въздух, отделяне на летливите органични съединения и отстраняване на част от остатъка от окислителния агент, адсорбиране на летливите съединения, коригиране на рН на водата до приемливи стойности, доразлагане на окислителния агент с активен въглен или катализатор.

В окислителен деструктивен процес се използва платинов, алуминиев и циркониев оксид [393].

В [401], е разработен импулсен озонов метод за обработване на почви, замърсени с органични замърсители в т.ч. УОЗ. Методът се състои в: 1) подаване на озон в почвата за време, наречено продължителност на подаване; 2) спиране на подаването на озона за време, наречено празно време и 3) повтаряне на стадий 1) най-малко веднъж. Стадий 2) е с продължителност от около 2 до 48 часа. Продължителността на подаване на озона е от 20 мин до 8 часа.

3. Физически методи

Канадски изследователи [402] използват микровълнова техника за разпадане на ПХБ, ДДТ и др. Предварително УОЗ се диспергират в $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$ и след това се загряват в микровълнова пещ, като

особено внимание се отделя на контролирането на температурата.

В [403] е изучен процес, в който УОЗ се разпадат като се смесват със железен прах в присъствие на кислород и се подлагат на интензивно микровълново облъчване в диапазона 1.5-3 GHz за 1 мин. Образоването на железни хлориди се установява по кафяво-зеленикавия цвят. След първия етап се разлагат над 50% от УОЗ.

Tundo [404] създава метод за разграждане на УОЗ като към тях добавя смес от реагенти, включваща ПЕГ, основа и източник на свободни радикали като H_2O_2 , персоли или метали във висша степен на окисление и реакцията се провежда в присъствие на електрическо поле, ултразвук или микровълни.

Комбинация от ултравиолетова (УВ) и микровълнова (МВ) радиация като стимулиращ фактор в разпадането на ПХБ се предлага от Tumiatì в [405].

Метод и апарат с използване на слънчева енергия за разлагане на отровни и опасни материали е описан в [406,407]. Методът е много подходящ за разлагане ПХБ и при обработка на пари, течности и твърди материали с малки технологически промени. По този начин се избягват рисковете свързани с разпадане на УОЗ при високотемпературното им изгаряне.

Премахването на УОЗ като ДДТ и ПХБ в концентрации от 0.001 до 10 ppm от водни разтвори може да се извърши с полиолефинов микропорест адсорбент със специфична повърхност от 10 до 40 m^2/g [408].

Rogers и др. в [409] създават метод за разпадане и отстраняване на УОЗ като се използват алкални и алкалоземни метали и карбонати, бикарбонати и хидроксиди, донори на водород като течни мазнини и каталитични форми на въглерод като карбохидрат и повишени температури от бани от стопени метали или сол, плазма или волтова дъга.

Най-практикувания метод за унищожаване на УОЗ е изгарянето им, но независимо от високата ефективност на разлагането се появяват вторични проблеми, свързани с образуване на диоксини и фурани [410].

Chou и др. [411] описват метод за разпадане на УОЗ във вода чрез предварителна екстракция на УОЗ с въглеродороден разтворител и облъчване на екстракта с УВ-светлина до разпадане на УОЗ, а Barbeni и др. [412] използват системата TiO_2 – ултаравиолетова (УВ) или

слънчева светлина.

D'Oliveira и др. [413] обсъждат използването на TiO_2 в комбинация с УВ $>340 \text{ nm}$. Zepp, [414] – комбинация от УВ и озон.

Sittenfield [415] разрушава УОЗ в течности като добавя равно количество алкален или алкалоземен хидроксид или карбонат и разтвора или суспензията третира с ултразвук.

Метод за обработване на водни течности замърсени с УОЗ със светлина $300\text{-}360\text{nm}$ и ултразвук $10\text{-}100\text{kHz}$ в присъствие на фотокатализатор TiO_2 , ZnO , CdS , FeO , GaPO_4 , SnO_2 и SiC е представен в [416].

Robertson [417] създава метод и апарат за разпадане на токсични вещества в почви. Прави се екстракция на замърсената почва, дестилация на разтворителя и остатък от замърсители се изгарят в плазмено оръдие. Подходящо плазмено оръдие е разработено в [418]. То се състои от два електрода с волтова дъга между тях като температурата достига $12000\text{-}16000^\circ\text{F}$. Методът е приложим за всички УОЗ. По подобен начин са процедира и в [419-422].

Чувствителността на УОЗ към фотодеструкция от УВ-светлина е разгледана от [423]. Облъчването увеличава скоростта на минерализация в речните утайки, съдържащи смесена микробиална популация [424].

Микробиалното действие на *Pseudomonas* sp. със следващо облъчване, разпада жълтите метаболити на 2,4-дихлорбифенила [425].

В друго изследване [426] УОЗ се обработват едновременно с озон и УВ-светлина и след това се извършва микробиално разлагане с *Pseudomonas putida*. Предварителното УВ-облъчване подпомага метаболитното разлагане.

Предлага се метод за почистване на следи от въглеводороди в замърсени води [427] чрез адсорбция. Подобен подход има и в [428].

Anderson и др., [429] описва разпадането на ПХБ чрез фотокатализ – УВ-светлина и пореста керамична титанова мембрана.

В [430] замърсения материал се смесва с циментов разтвор, съдържащ минерални свързващи вещества като природни и синтетични зеолити и фелдшпати.

Преглед на физикохимични процеси на адсорбция с активен въглен може да бъде намерен в работите [431,432].

Метод за изолиране на нелетливи органични съединения като УОЗ е създаден в [433]. През замърсения твърд или течен образец се

пропуска поток от прегрята пара и летливи и трудно летливи водоразтворими и водонеразтворими разтворители. След това се прави парна дестилация. Остатъкът се изследва с подходящи аналитични методи.

Разпадане на устойчиви замърсители в почви се осъществява чрез третирането им със стабилизиращ и деструктиращ реагент. Тази процедура намалява пропускливостта на почвата и едновременно се осъществява непрекъсната деструкция на УОЗ [434]. Стабилизиращите реагенти са портланд цимент, разтворим силикатен цимент, цимент, глинен цимент, глина, смес от железни хлориди, прах и разтвор от метални соли от които те се утаяват, а деструктиращият агент е катализатор желязо, желязо-мед и желязо-паладий, паладий/въглен, платина/въглен, родий/въглен. На този проблем са посветени и [435-476]. Допълнително по този въпрос може да се ползва и следната литература [477-485].

Фотохимично дехалогениране на УОЗ с УВ облъчване в диапазон на 185-400 nm е описано в [486].

Като и др. в [487] разлагат УОЗ като ги привеждат в контакт с функционална вода при светлинна радиация, където функционалната вода е с $\text{pH} = 1 - 4$, окислително-редукционен потенциал 800-1500 mV (работен електрод — платина, еталонен – сребро/сребърен хлорид) и концентрация на хлор 5-150 mg/l. Светлинната радиация е при $\geq 300\text{nm}$ и интензивност $\leq 10\text{mW}/\text{cm}^2$. Процесът се води при стайна температура и атмосферно налягане. Предлага се и апарати за провеждането му. Този патент се основава на [488-544]. Научните основи са представени в [545-552].

В [553] е разработен метод за обеззаразяване на почви от УОЗ, такива като ДДТ, състоящ се в: 1) изгребване на пръстта от замърсеното място; 2) сепарация — разделяне частиците по размер чрез изсипване на поток от пръстта, а) по-големите частици са в по-тежката част на потока и съдържат по-малко УОЗ и б) повече УОЗ се съдържат в по-лекия поток с по-малки по размери частиците; 3) потокът от 2.б се подлага на механо-химическо смилане с подходящ реагент или агенти за да се редуцират УОЗ; 4) смленият материал се събира с фракция 2а, която допълнително е промита с вода и 5) връщане на почвата обратно на мястото ѝ.

В [554] редуциране нивото на УОЗ се извършва като те се смилат с желязо и/или стоманена шлака в топкова мелница.

В патенти [555-556] се предлага обеззаразяване на почва от УОЗ като ДДТ чрез редуцирането им. Процесът се провежда като фракции от замърсени с УОЗ почви се смилат в топкова мелница с желязо на прах или стоманена шлака.

Австралийски автори [557] използват възможностите за механо-химическа активация в топкови мелници на реакциите на разпадане на УОЗ — такива като Алдрин, Диелдрин, ДДТ, Ендрин, Мирекс, Токсафен, Хексахлорбензол, Хептахлор, Хлордан и ПХБ в присъствие на подходящи реагенти, метали Al, Fe, Zn, оксиди на алкалоземни метали и др. и температура от стайна до 200°C.

В [558] е създаден нов композиционен материал на основата на целулоза (като например парчета вестникарска хартия), импрегнирана с глицерин и ПВХ-латекс за адсорбиране на УОЗ във воден и въздушен поток.

За отделяне на замърсители от течен поток е създаден адсорбент гранулиран активен въглен с нанесен върху него полимерен слой, значително повишаващ устойчивостта на гранулите към износване [559]. Активният въглен може да бъде получен от въглища, лигниноцелулоза, нефт, кости или кръв. Полимерът е някой от полиолефините, полидиените, производните на целулозата и др. Течен или газов поток замърсен с УОЗ се пропуска през слой от този материал при температури по-високи от стайна.

Метод и апарат за почистване на води, почви и утайки чрез генериране на течни микромехурчета в газова фаза или на газови мехурчета в течна фаза или създаване на полиетиленови микромехурчета с окислителен или редукиционен агент като течност или газ се пропуска през двуслоен микропорест материал и попадат в течност, въздух или полиетилен, спомагащи за биологично или химическо разпадане на органичните съединения се предлага в [560].

4. Комбинирани методи

В [561] е създаден метод за почистване на мазнини и масла, съдържащи ниски концентрации от ароматни халогенирани съединения. Мазнините и маслата се обработват с адсорбиращ агент с пореста структура като активен въглен с повърхност около 1000 м²/г и обем на порите около 1 мл/г и силициев двуоксид и апротонен полярен разтворител задържан в порите, като ДМИ (1,3-диметил-имадазо-

лин) ДМФА, ДМСО и др. или с нанесени в порите финодиспергирани метални частици на Pd или Rh. Извличането на ПХБ се извършва като замърсеното масло се разбърква със скорост 300 об/мин при стайна температура с адсорбента в продължение до 1 денонощие. Пропитият с извлечените от маслата ПХБ се екстрахира със същия разтворител, който е бил нанесен в порите. Друг метод е този, когато третирането се извършва с адсорбиращ агент — твърда киселина, от който след това УОЗ се екстрахират с органичен разтворител. Ниво за този патент са [562,563]. Подходящи за разграждане по този начин са още диоксини, фурани, хлордан, хептахлор, алдрин, диелдрин, ендрин, хексахлорбензен, ДДТ, токсафен, мирекс и др.

В [564] отстраняване на халогенирани алифатни и ароматни съединения от петролни продукти се извършва чрез екстракция с полярен разтворител. Предпочитан полярен разтворител е диметилформамид с добавени към него вода или полихидроксисъединение. Първоначално замърсителите се екстрахират с високополярен разтворител. След това следва екстракция на халогенсъдържащите съединения от високополярен в нискополярен разтворител. Съединенията се отделят след това чрез вакуумна дестилация. По такъв начин разтворителите използвани при екстракцията се възстановяват и процесът лесно може да се оптимизира за непрекъснато действие.

Метод за екстракция на ПХБ е описан в [565]. Процесът включва екстракция на ПХБ от трансформаторно масло и други диелектрични флуиди с първи реагент полиетиленгликол и втори – циклохексан и реагент получен от реакцията на натрий или натриева основа, полиетиленгликол и кислород за разграждане и детоксикация на ПХБ. Работи се при температура на околната среда или при нормалната температура за работа на трансформаторите, т.е., от 40 до 95°C.

Разлагане на УОЗ [566] като органичният замърсител реагира със стопилка на хидроксид на алкален метал и нитрат на алкален метал. Продуктите са халогенна сол, СО и Н₂О. При излишък на нитрат солите се утаяват лесно и без проблеми се отстраняват. Методът е частично пригоден за деструкция на ПХБ.

ПХБ [567] реагират с NaOH или KOH в присъствие на алуминиев оксид или диатомит. Смес от диатомит, гасена вар и калиева основа (10:1:1) се смесва с течността и се разбърква, или течността се пропуска през колона съдържаща тази смесь. Пречистваната течност се смесва с алкален метален хидроксид и се пропуска през колона с

адсорбент. Методът е разработен за петролни дестилати и трансформаторни масла. Необходимо е адсорбентът да се нагрее до 600°C , за да се освободи хидроксифенила.

УОЗ реагира с а) реагент, съдържащ полиетиленгликол, Nixolen RTM, алкохол или полихидроксисъединение, б) основа, в) окислител или източник на радикали в отсъствие на кислород [568]. Използва се микровълново лъчение при обезвреждането на ПХБ. Подходящ за пречистване на минерални масла, съдържащи ПХБ, ПХДФ, ПХДД, ДДТ и др. Подходящ метод за почистване на порести повърхности. Избягва се опасността от запалване. При висока температура има опасност от експлозия поради получаването на H_2 , CO , CH_4 и C_2H_4 .

Процес за разлагане на ПХБ е описан в [569]. ПХБ реагират с метален натрий или калий. Образуват се хлориди (NaCl и KCl). Смесването се извършва в инертна атмосфера и сместа се загрява до 180°C . Необходимо е реакционната смес за пречистване (инертен носител и метален натрий или калий) да е с плътност поне 2 g/cm^3 . Минералното масло не се разгражда и може да се използва повторно след приключване на процеса. Подобни техники са предложени в [570-572]. Недостатък на методите, е че се образуват агрегати на микрочастиците с металния натрий и маслото частично се разгражда. Други подобни патенти са [573] (натрий и ароматни аниони), [574,575] (алкохоли).

Метод за непрекъснато отстраняване на ПХБ от масла чрез непрекъснатата екстракция с ПХБ-селективен разтворител, включващ частична дестилация на екстракта от екстракционната в дестилационната зона, охлаждане и разделяна на остатъка на две фази /разтворител и масло/, непрекъснато рециклиране на главната порция на маслената фаза, докато екстрактът се ректифицира до обогатителната секция на екстракционната зона, където ПХБ се екстрахират от рециклираната порция чрез разтворителя е описан в [576].

Процесът в [577] се състои в третиране на отпадъчния материал с редуциращ газов реагент, за предпочитане водород с температура над 600°C , и след това така получената гореща реакционна смес се подлага на окисление при температура над 1000°C . Системата включва редуциционен съд, където пулверизираният материал реагира с водород и след достатъчен престой, достатъчен за редуциране на органичните съединения, газообразните странични продукти постъпват в горивна камера за окисление.

Редукционното дехалогениране на полихлорароматни съединения е описано в [578]. Процесът включва реакция на съединенията във въглеродородно или силиконово масло или органичен разтворител с алкален метал в присъствието на амониева сол. Получават се хидрогенирани ароматни съединения и метални халогениди. Реакцията се извършва в инертна атмосфера при температура от 40°C до 60°C. Амониени соли: амониев дихидрогенфосфат, амониев бикарбонат, амониев ацетат, амониев формиат. Метали – литий, натрий, калий. Патенти, на които се основава този патент са [579-582].

Нов щам *Pseudomonas* е способен да използва 4-хлоробифенил като единствен източник на енергия и въглерод. Бактерията *Pseudomonas* MB86 разгражда 4-хлоробифенила до 4'-хлороацетофенон и други метаболити. Бактерията принадлежи към американската колекция от клетки и е с идентификационен номер ATCC 53728 [583].

Отпадъчният материал се редуцира с газообразен редуктор, например водород, при около 600°C, газообразните продукти се кондензират и охлаждат в присъствието на водна мъгла при 5°C и кондензираните органична и водна част се събират, като водната част се рециклира [584]. Получените при редукцията халогенсъдържащи въглеродороди се кондензират в присъствието на водна мъгла при 85°C. Киселата водна фаза се събира и неутрализира. Дублира се изцяло процедурата в [585].

Електрохимично дехалогениране на халогенсъдържащи съединения е описано в [586]. Електрохимична клетка, в която са включени: едно или повече халогенни органични съединения, разтворител електролит, достъпно разтворима електропровеждаща сол в количество 0.0005 до 0.02M и поне едно електронпренасящо съединение със съотношение към солта 0.1:1 до 21.1 тегловни процента. През сместа се пропуска електричен ток. Други патенти, при които е предложен електрохимичен процес за обезвреждане на ПХБ са разгледани в [587,588].

Взаимодействие на маслото с твърд окислител в присъствие на KMnO_4 и H_2SO_4 . Ефективност 99.95%. Други твърди окислителни са манган, хром, ванадий, хромати, бихромати. Предимство: Процесът се извършва при температурата на околната среда [589].

Патенти [590-593] предлагат използване на UV и слънчева светлина, микровълново лъчение.

Разграждането на полихлорираните бифенили се извършва при контакт с катализатор люисова киселина в безводна среда в присъствие на катиони свързващи хлора от полихлорираните бифенили и утаяващи го като хлориди. Вещества, използвани като люисови киселини — метални халогениди, в частност комбинация от алуминиев хорид и ферихлорид [594]. Предпочитан катион е K^+ под формата на КОН. Предимство: Методът е приложим при реактор с прекъснато и непрекъснато действие, подходящ за ПХБ в нищожни количества. Ако се използва за почви — люисовата киселина може да бъде просто и самият съд.

III. Методи и технологии за обезвреждане на течни и твърди УОЗ

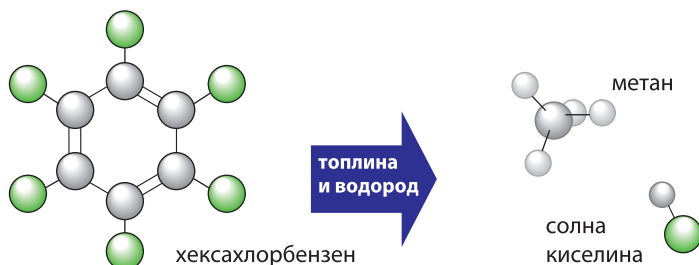
През последните петнадесет години изследванията за решаване на проблемите с устойчивите органични замърсители бяха насочени основно към разработване на технологии за обезвреждане на опасни отпадъци, посредством третиране на замърсени почви и отпадъчни води. Няколко „нови“ технологии за обезвреждане на опасни отпадъци бяха разработени с цел деструкция на залежали и с изтекъл срок на годност устойчиви органични замърсители. Последващия преглед на технологиите за обезвреждане на устойчиви органични замърсители представлява всъщност преглед на тези налични технологии, които имат определен потенциал за разграждане на УОЗ. Технологиите са разпределени в групи в зависимост от степента на приложимост в практиката и респ. ефективността на разграждане на устойчивите хлорорганични замърсители в това число и препаратите за растителна защита (пестициди).

1. Метод „Газо-фазова редукция“

1.1. Същност

Газо-фазовата химична редукция е метод без изгаряне, технология за третиране на устойчиви органични отпадъци, която е развита, патентована и внедрена от Eco Logic of Rockwood, Ontario. Международно приета и тествана, технологията е използвана за третиране на хексахлорбензена и други устойчиви препарати за растителна защита.

Процесът включва газо-фазова химическа редукция на органичните съставки чрез водород при температури от 850°C или по-големи. Органичните съединения се редуцират до метан, хлороводород (ако отпадъците са хлорирани) и малки количества ниско молекулен толуен и етилен (Фигура III-1). Солната киселина се неутрализира чрез добавяне на сода каустик по време на първоначалното охлаждане на газа в процеса.

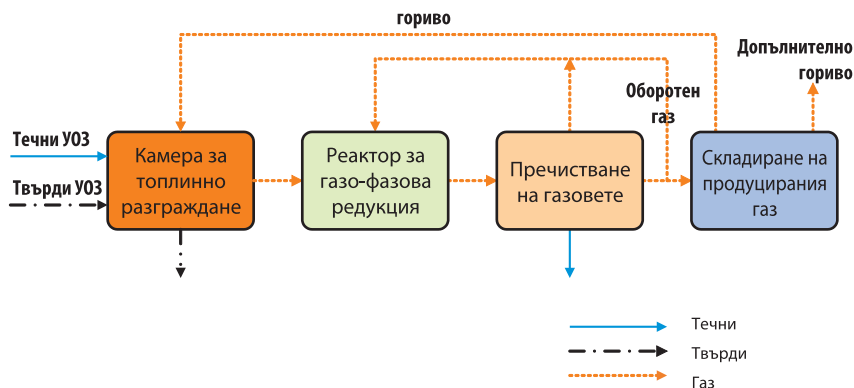


Фигура III-1. Разграждане на молекулата на хексахлорбензена

Отпадъците се подават към камера за топлинно разграждане (TRBP), където се нагряват до приблизително 600°C. Отделените замърсители от TRBP се отвеждат в реактор за газо-фазова редукция (GPRC реактор), където се подлагат на газо-фазово химично разграждане в богата на водород газова среда при температура около 875°C. Докато в реактора за термична редукция се разграждат само някаква част от органичните съставки, то в реактора за газо-фазова редукция се извършва тяхното крайно разграждане. Газовете (основно метан, водород и хлороводород) напускащи реактора се очистват за отстраняване на примеси и киселини, след което се съхраняват за повторна употреба, като гориво.

1.2. Принципна технологична схема

Принципа на работа на инсталацията е представен схематично на Фигура III-2.



Фигура III-2 Блок-схема на инсталация за газо-фазова редукция

Капацитетът на камерата за топлинно разграждане (Фигура III-3) е приблизително 75 тона на месец. Реактора за газо-фазова химична редукция и скрубърната система (Фигура III-4) може да се оборудват и с два TRBP реактора, което ще увеличи ефективността на технологията на около 150 тона за месец. Продължаването на подобряването на камерата за топлинно разграждане (TRBP) ще повиши експлоатационните качества на реактора на повече от 90 тона за месец.

Системата може да обработва различни отпадъчни потоци (течни и твърди), както поотделно, така и едновременно.



Фигура III-3. Общ изглед на реактор за термична деструкция



Фигура III-4. Общ изглед на реактор за газо-фазова редукция

През май 1999 год. Eco Logic започва изграждането на своя първи прототип в Kwinana, Западна Австралия. Инсталацията е лицензирана да третира хлорорганични съединения, като до днес тя е третирила повече от 2500 тона опасни отпадъци. Инсталацията е оборудвана с една камера за топлинно разграждане (TRBP) за третиране на големи по размери твърди отпадъци и течности, реактор за газо-фазова редукция (GPCR) и скрубърна система.

Инженерните тестове обхващат 3 теста, които протичат при увеличаване на количествата внасяни отпадъци (съответно 3, 9, 27 ватера за тест 1 към 3 респективно). Проби се взимат от отпадъчните препарати за растителна защита на входа и от третираните твърди форми, от скрубера се взимат течни проби и проби от частиците. Проби се взимат и от генерираните газове и от газовете в комина. Тези проби се анализират за различни съставки, включително за хексахлорбензен и други летливи органични съединения.

Таблица III-1. Характеристика на отпадъчния хексахлорбензен

Описание	Параметри
Молекулна маса	284.79 g/mol
Точка на кипене	332°C
Точка на топене	220°C
Точка на горене	242°C
Разтворимост във вода	0.005 ppm при 25°C
Химическа стабилност	Стабилен при нормални температури и налягане

Отпадъкът третиран по време на тестовете е представлявал сух, кристален материал съдържащ главно хексахлорбензен. Съдържал е приблизително 84% хексахлорбензен и е имал бледожълто оцветяване. Отпадъците замърсени с хексахлорбензен са били складирани в специални полипропиленови торби, след което са положени в специални за целта цилиндри (варели). Количеството във всеки варел варира около 117 до 254 kg отпадъчен хексахлорбензен. Изпитателните работи включват три отделни теста, а именно 3, 9, 27 варела респективно с 514, 1584, 4610 kg отпадък.

Способността на *TRBP* ефективно да третира органиката от постъпващите отпадъци във варелите се определя от сравняването на теглото на хексахлорбензена (отпадък) с теглото на третираната твърда маса.

В Таблица III-2 са показани количествата на входа и преработените отпадъци във всеки цикъл и количеството на материала отделил се като процент на входа.

Таблица III-2. Редукция на отпадъците съдържащи хексахлорбензен

Мерни единици	Тест 1	Тест 2	Тест 3
Отпадък на входа (kg)	514	1584	4610
Третиран твърди отпадъци	2	23	94
Разграждане в <i>TRBP</i> (%)	99.61	98.55	97.96
Деструкция на хексахлорбензена (%)	99.9999974	99.9999938	99.9999922

След направените 3 теста, показаната ефективност на обезвреждане на отпадъчните препарати за растителна защита е много висока (>99,999%), като с увеличаване на количеството на подаваните отпадъци тя намалява. Висока ефективност при голямо количество отпадъци може да се постигне или с увеличаване на времето за реакция на отпадъците или с увеличаване температурата на *TRBP*.

Ефективността на разрушаване (*DRE*) е мярка за количеството на замърсителя на входа на реактора, което не излиза от системата

като газове. Ефективността на разграждане (DE) е мярка за количеството на замърсителя на входа на реактора, което не напуска системата от никои от възможните изходи (включително от пречистваните води).

$$DRE = 100 \times [1 - (\text{масата на замърсителя в изходящия газ}) / (\text{масата на замърсителя на входа на реактора})]$$

$$DE = 100 \times [1 - (\text{масата на замърсителя на всички входове}) / (\text{масата на замърсителя на входа на реактора})]$$

Таблица III-3. Резултати от тестовете за определяне на ефективността на разрушаване

Тест	Ефективност на разрушаване и премахване (DRE) (%)	Ефективност на разграждане (DE) (%)
1	99.999999	-
2	99.999999	-
3	99.99999	99.99999

Резултатите показват най-малко 99,9999 % разрушаване на хексахлорбензена в GPCR реактор (Таблица III-3). DE не е изчислено за тест 1 и тест 2, защото там не се продуцират отпадъчни води по време на пробовземането. DE резултат от тест 3 индикира, че системата за почистване на отпадъчни води може да намали замърсяването до ниво, което да не се отразява и да не намали ефективността на технологията като цяло.

Предимства:

- ▶ Висока ефективност на разграждане на органични съединения;
- ▶ Малки количества генерирани твърди отпадъци;
- ▶ Голяма гъвкавост спрямо отпадъчния поток;
- ▶ Разработени са стационарна, мобилна и полумобилна инсталация;
- ▶ Използвана е за разрушаване на УОЗ.

Недостатъци:

- ▶ Използването на водород налага засилване на мерките за безопасност свързани с транспорт и съхранение;
- ▶ Изисква се висококвалифициран персонал поради сложността на процеса;

- ▶ Скъпа експлоатация;
- ▶ Икономически неизгодни (нерентабилни) условия при третиране на нискохлорирани органични съединения.

Инсталацията работи 24 часа в денонощието, 7 дни в седмицата, като обработва различни видове опасни отпадъци, включително отпадъчни препарати за растителна защита. Производителността на инсталацията е 70-75 тона за месец (в случай, че се използва една камера за топлинно разграждане — добавянето на още една камера за топлинно разграждане би могло да удвои капацитета на инсталацията). Цената за обезвреждане на 1 т. опасни отпадъци е между \$1000-2000, в зависимост от типа на отпадъка.

2. Метод „Каталитично разграждане (BCD)“

2.1. Същност

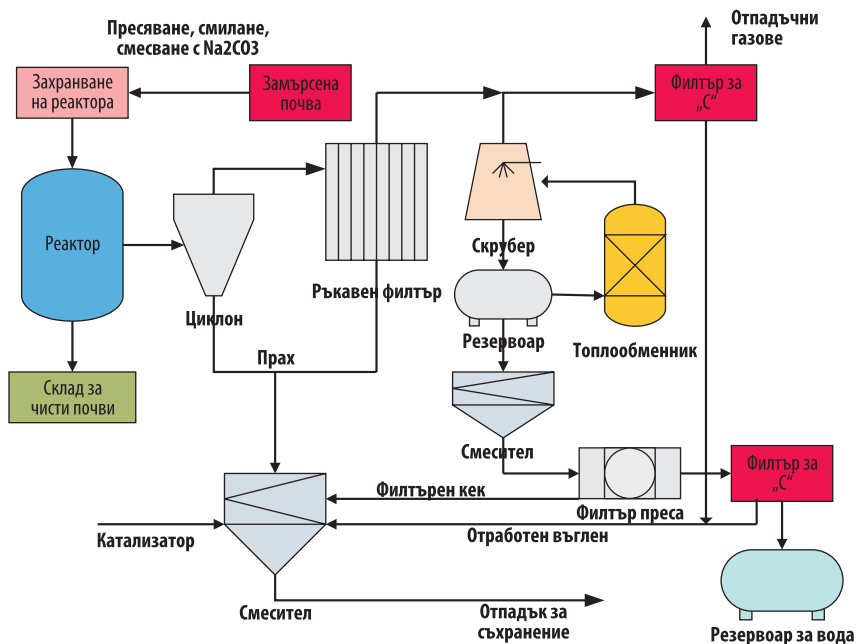
Химичното дехалогениране (или дехлориране) е химически процес използван за премахване на халогените (обикновено хлор) от органични съединения, включително хлорорганични пестициди, ПХБ, диоксини, фурани, хлорбензен, хлорирани феноли, хлорирани хербициди и някои от хлорираните алифати (етилен дибромид, тетрачлорметан, хлороформ и дихлорметан), чрез водород или намаляване на основния източник съдържащ водород. Пример за химична дехалогенизация е процеса на каталитично разграждане (BCD), като не се включват десорбцията или екстракцията, като процеси следвани от химическо обработване на кондензираните вещества или междинните екстракти. Ако в отпадъците присъстват и други примеси, като летливи и полуетливи органични съединения или метални замърсители химичната дехалогенация може да се използва в комбинация с друга технология, като например нискотемпературна термична десорбция, екстракция чрез разтваряне или биоразграждане.

Усъвършенстването на процеса на каталитично разграждане (BCD) е свързано с използването на алкал-полиетилен-гликол (APEG) реагент. APEG реагента дехалогенира замърсителите, като се образува гликол етер и/или хидроксилат и алкални соли на металите.

Същността на процеса (Фигура III-5) се състои в разграждане на токсичните материали чрез каталитичен трансфер на водород. За целта се използват въглеродороден солвент (донор на водород), на-

триева 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 нетоксичен отпадък (остатък от въгледородния солвент, натриева основа и натриев хлорид). В зависимост от концентрацията на токсичното вещество процесът протича за около 15-90 min. По-долу е представена блок схема на процеса, предназначен за обезвреждане на замърсени с пестициди почви. Реакциите на дехалогениране протичат, когато определени химикали, включително NaOH, се смесват с кондензираните замърсители и се загряват в реактора. Получената смес, която е в течно състояние може да бъде подложена на изгаряне, третиране посредством други технологии или рециклиране. Процеса на каталитично разграждане елиминира нуждата от отстраняване на реагентите от третираните почви.

2.1. Принципна технологична схема



Фигура III-5. Принципна технологична схема на процеса на каталитично разграждане

При процеса на каталитично разграждане ключов фактор е източника на водород притежаващ окислителен потенциал достатъчно нисък, за да продуцира водород в присъствието на Na^+ при ниски температури.

Процеса на каталитично разграждане е създаден в началото на 1990 год. за деструкция на токсични вещества и продукти, замърсени с тях. Технологията е защитена с три патента в САЩ (№ 5019175, 5039350, 5064526 от 1991год.) и е лицензирана в Испания, Япония, Нова Зеландия и страни в Европа. Използвана е за обезвреждане на замърсени с устойчиви органични замърсители почви в САЩ и Австралия, а от 2003год. е предоставена за ползване на проекта „Spolana“ в Република Чехия, където ще се използва за обезвреждане на бетонни съоръжения, замърсени с диоксини.

Фирмата „BCD Group Inc.“ — САЩ предлага инсталация за обезвреждане на пестициди, трансформаторни и кондензаторни масла.

Технологичната схема е периодична и се състои от обезвреждане на хлорните атоми с въглеродороден солвент (източник на водород), натриева основа и специален катализатор при температура в реактора 300–350°C. Периодичността на процеса се обосновава от необходимостта при силно замърсени пестициди да се следи степента на обезвреждане в реактора и реакцията да бъде продължена.

По тази причина реалния капацитет на инсталацията (при работа с един реактор) е около 500–600 kg/h. Според информацията от фирмата, материали дори с 30 % хлорно съдържание могат да бъдат обезвредени за по-малко от 15 мин.

В процеса на обезвреждането се отделят известни количества водород, метан и въглеродороди, но същите се разграждат в процеса.

Отпадъчните газови емисии и води се пречистват посредством филтри, съдържащи активен въглен. Очистените по този начин отпадъчни газове и отпадъчни води съдържат съответно под 1 ppm и 10 ppm замърсители.

Технологията притежава висока степен на автоматизация и компютърно управление, което позволява да бъде обслужвана само от 2-ма оператори на смяна.

Капацитетът на инсталацията е 500–600 kg/h, но може да бъде увеличен двойно, ако се работи с два реактора.

Предимства:

- ▶ Доказана в практиката технология;

- ▶ Висока ефективност на деструкция;
- ▶ Лесна експлоатация;
- ▶ Намалено до минимум генериране на отпадъци, чрез повторното използване на 90–95% на донора на масло;
- ▶ Не изисква голяма площ за разполагане на инсталацията.

Недостъци:

- ▶ Икономически неефективна за третиране на големи количества течни отпадъци;
- ▶ Необходимо е допълнително разреждане на течните отпадъци за постигане на желаната степен на деструкция.

Технологията се предлага от няколко фирми, които я адаптират с различно техническо изпълнение. При проекта „Spolana“ (Фигура III-6) цената за обезвреждането на 1т. хлороорганични замърсители е около 1400-1700 US\$ при капацитет на инсталацията 150т/мес. Според данни на фирма Shaw Inc., САЩ цената за почистването пестициди и на замърсени с ПХБ масла е около 1 000 USD /т, а на почви – около 750 USD / т. Степента на деструкция достига 99,9999 %.

В Таблица III-4 са представени проекти, в които е използвана разглежданата технология.



Фигура III-6. Общ изглед на инсталация за каталитично разграждане – Spolana

Таблица III-4. Проекти, в които е използвана разглежданата технология

Замърсени с диоксини, ПХТ, ПХБ, ХХБ почви	Сидни, Мое-Австралия
Замърсени с ПХБ и диоксини почви	Нова Зеландия
Замърсени с ПАВ почви	Острава, Чехия

Замърсени масла	Хонолулу, Хавай
Катранена лагуна и почви, замърсени с ПАХ	Mortlake, Австралия
Замърсени с пестициди разрушени сгради	Bankstown, Австралия
Замърсени с олово почви	Ardeer, Австралия
Почви, замърсени с експлозиви	Lavrion (Гърция), Hallschlag, Stadtallendorf (Германия)
Отпадъци от пиролизен завод	Hammerau (Германия)
Катранени и пиролизни отпадъци	Rositz (Германия)
Замърсени с ПХБ отпадъци	Spolana, Чехия*

3. Метод „Окисление при супер критични условия“

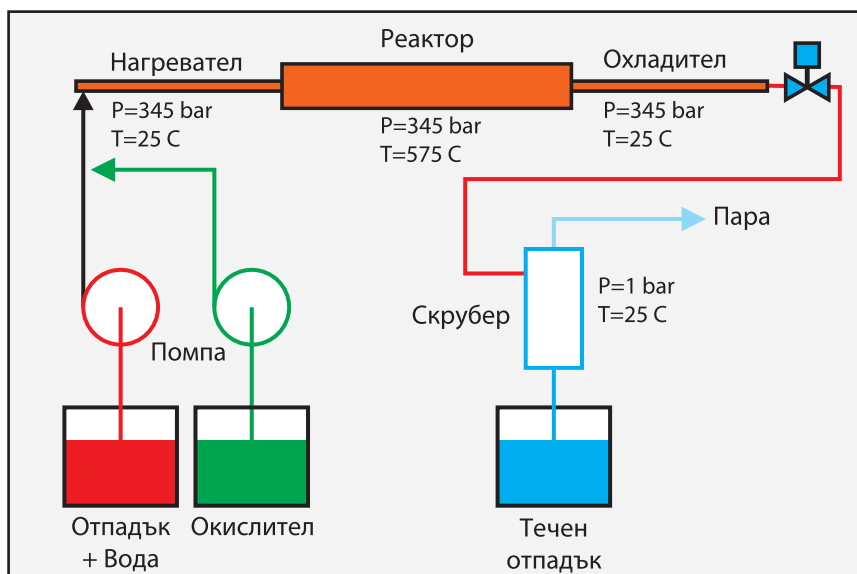
1.1. Същност

Метода на окисление при супер критични условия представлява процес на високо ефективно термично окисление, който е подходящ за третиране на широк кръг от опасни отпадъци. Технологията се осъществява при висока температура и високо налягане, като използва разтворимостта на течната фаза при деструкцията на органични компоненти и токсични отпадъци. Условията включват и прибавяне на характерен окислител (кислород или водороден пероксид или комбинация и от двете, нитрат или друг окислител), при което „С“ се превръща в CO_2 , хлорните атоми преминават от сложни хлорорганични съединения в хлорни йони, азотните съставки преминават в NO_x , фосфора във фосфати, сярата във сулфати. Уникалните характеристики на получената при тези условия течна фаза са ключът за изпълнение на този процес. Газовете, съдържащи кислородни и органични субстанции са напълно разтворими в течната фаза, докато неорганичните соли проявяват до голяма степен намалена разтворимост в условията на процеса. Като предимство на процеса може да се приеме отсъствието на окиси на S, N или Cl в отпадъчните газове и ниското съдържание на CO, което е под 10 ppm. При вариант, в който наличното оборудване не може да поддържа тази технология, създателите ѝ обезпечават конструирането и изработването на необходимото технологично оборудване.

1.2. Принципна технологична схема

На Фигура III-7 е представена принципна технологична схема на метода на окисление при супер критични условия.

При традиционната схема на метода течните органични отпадъци се смесват с окислител при налягане в границите 200-270 атм. при температури между 370 и 600°C в реактор с време на престой между 10-15 сек. При супер критични условия реагиращите вещества преминават в еднородна еднофазна смес, което улеснява протичането на химичните реакции. За повечето отпадъци тези условия са подходящи за постигане на ефективност на разрушаване >99.99%. Инсталацията има възможност за отработване на 24 л/ч отпадъчни води, съдържащи 15-25% устойчиви органични замърсители.



Фигура III-7. Принципна технологична схема на метода на окисление при супер критични условия

При достигане на необходимата ефективност на деструкция реакционната смес в реактора се охлажда и се разделя на два потока – газова и течна фаза. Технологиата представлява напълно

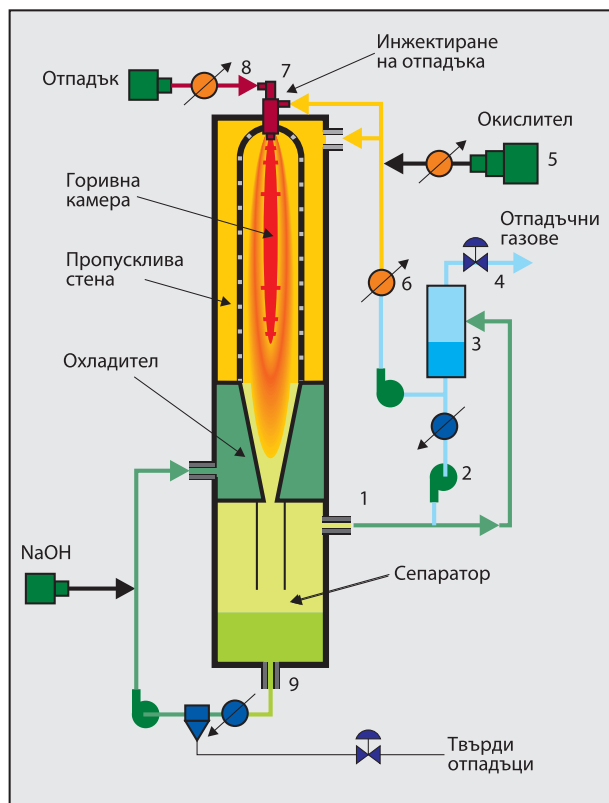
затворена система от началото до края на технологичния цикъл, което улеснява последващото третиране и мониторинг. Това е особено подходящо, когато се третират силно токсични или радиоактивни отпадъци. В много случаи отделената топлина при протичане на реакциите може да се използва отново в процесите или за други цели. Процесът на окисление при супер критични условия е самоподдържащ се при концентрации на органичните съставки над 1%. Отпадъците с високи органични концентрации могат да се разреждат с вода преди въвеждането им в процеса. Водноразтворимите горива, като етанол например, могат да се добавят към отпадъците за подпомагане на окислителните реакции. Технологията не е ограничена по отношение на третиране на органични отпадъци. Неорганичните отпадъчни съставки, като нитрати или азот, могат да се третират при постигане на висока ефективност на деструкция при добавяне на подходящи окисляващи реагенти.

В Таблица III-5 са представени възможните химични реакции, които могат да протекат при процеса на окисление при супер критични условия.

Таблица III-5. Химични реакции на окисление при супер критични условия

Отпадък	Реакции	Продукти
Целулоза	$C_6H_{10} + 6O_2 \longrightarrow$	$6CO_2 + 5H_2O$
Метан	$CH_4 + O_2 \longrightarrow$	$CO_2 + 2H_2O$
Бензен	$C_6H_6 + 7.5O_2 \longrightarrow$	$6CO_2 + 3H_2O$
Диоксини	$Cl_2-C_6H_2-O_2-C_6H_2-Cl_2 + 11O_2 \longrightarrow$	$12CO_2 + 4HCl$
Хлороформ	$CHCl_3 + 0.5O_2 + H_2O \longrightarrow$	$CO_2 + 3HCl$
ТНТ	$CH_3-C_6H_2-(NO_2)_3 + 5.25O_2 \longrightarrow$	$7CO_2 + 2.5H_2O + 1.5N_2$
Железен хлорид	$FeCl_2 + 0.25O_2 + H_2O \longrightarrow$	$0.5Fe_2O_3 + 2HCl$

По-долу е представен принципа на работа на технологията за окисление при супер критични условия (Фигура III-8).



Фигура III-8. Принцип на работа на инсталация за окисление при супер критични условия

Отпадъците се впръскват през дюзи (8), след което реагират с окислителя в инжектора (впръсквателя) и реакционната камера. Вторичните продукти от реакциите частично се охлаждат и разделят посредством газов вентил (1) с цел по-нататъшна преработка. С прецизен контрол на условията на разделяне водните пари се отвеждат през газов вентил (1) заедно с некондензираните отпадъчни газове. За използването на водите отново в процеса е необходимо водните пари да бъдат разделени от некондензиращите газове. Това се постига чрез охлаждане на смесените пари от газовия вентил и отделянето на кондензираната вода. Охлаждането се постига посредством топлообменник, чрез впръскването на охладен кондензат директно в горещите водно-газови пари. Кондензираната вода се отвежда към ре-

актор (3), а некондензираните газове към изходен вентил (4). Кондензата се връща в процеса посредством помпа и нагревател, който нагрява водата до супер критична температура. След това нагрятата вода се смесва с окислителя от нагревател (6) и се връща в процеса. Нагорещените вторични продукти се охлаждат чрез впръскване на охладен разтвор на солена вода от сепаратора (9). Добре би било да се добавя вар към солената вода преди подаването към охладителя с цел контрол на корозията, рН и примеси. Твърдите частици се отстраняват от солената вода чрез сепаратор, след което се отвеждат извън системата.

През 1993 год. е инсталиран и пуснат в действие прототип, като след 100 часова работа е установено, че замърсителите присъстващи в необработените отпадъчни води са напълно разградени и крайните продукти от разграждането са CO_2 , вода и в определени граници минерални киселини на основата на халогенирани разтворители, съдържащи се в отпадъчните води.

При тази технология се постига относително висока ефективност на разграждане, която при ПРЗ достига до над 99,999%. Методът е най-подходящ при отпадъци със съдържание на органични вещества по-малко от 20%.

Цената за обезвреждане на 1 тон органични отпадъци варира между \$120 и \$140, като това включва и предварителното третиране.

Предимства:

- ▶ Висока ефективност на деструкция;
- ▶ отсъствие на окиси на S, N или Cl в отпадните газове и ниско съдържание на CO (> 10 ppm).

Недостатъци:

- ▶ намалена ефективност на деструкция при течни препарати за растителна защита или при такива, които се състоят от частици с размери по-малки от 200 μm ;
- ▶ подходящ само за отпадъци със съдържание на органични вещества > 20%.

4. Метод „Високотемпературно изгаряне“

4.1. Същност

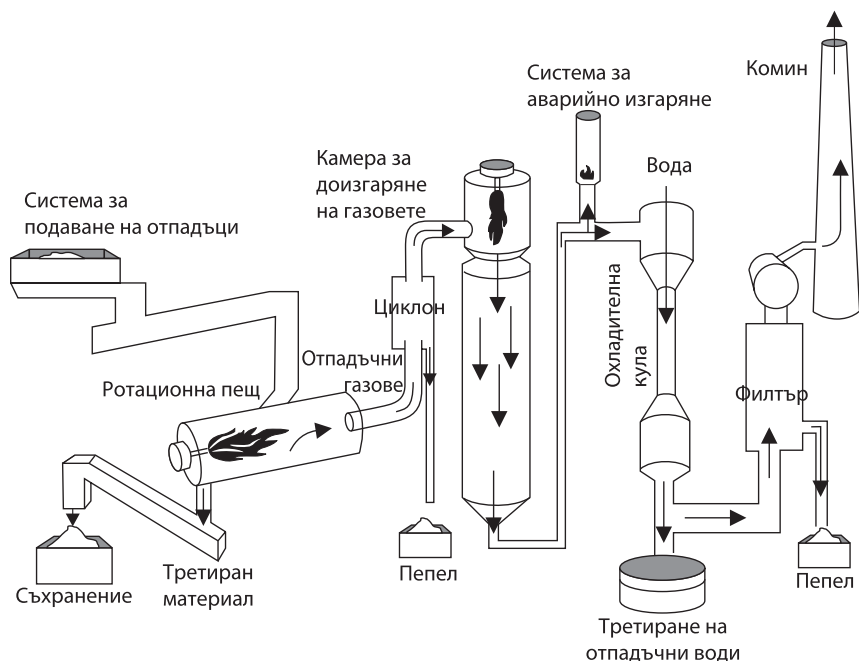
До 1995 г. изгарянето при високи температури (над 1100°C) е най-широко прилагания и универсален метод за обезвреждане на различни отпадъци, включително пестициди. Разпространението му се дължи на факта, че продуктите от изгарянето са въглероден двуокис, вода и неорганична пепел.

Същността на процеса се основава на свързването на хлорните атоми до хлороводород, който може задоволително да се улови като разредена солна киселина при скруберното почистване 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 обществото 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 с цел минимизиране на вредните емисии – в тях продуктите на горенето се задържат около $1,5 \div 2$ сек. при температура $1100 - 1400^{\circ}\text{C}$ 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, турбулентността, като се има предвид и влиянието, което оказва вида на изгаряните опасни отпадъци. Европейската директива (Council Directive 2000/76/EC) предвижда изгаряне при 1100°C за период не по-малък от 2 s, при което обема на отпадъка се намалява под 20 %.

4.2. Принципна технологична схема

На Фигура III-9 е представена принципната технологична схема на инсталация за високотемпературно изгаряне.

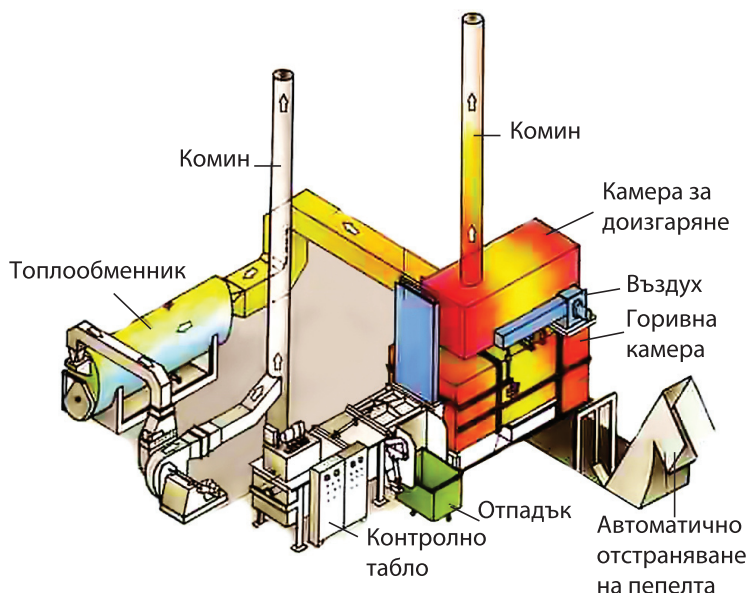


Фигура III-9. *Принципна технологична схема на инсталация за високотемпературно изгаряне*

За отстраняване на замърсителите от димните газове се използват различни видове оборудване – водни скрубери, циклони, електроутайтели, 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, като в редки случаи има 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 му 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.

На Фигура III-10 е показан общ изглед на инсталация за високотемпературно изгаряне.



Фигура III-10. Общ изглед на инсталация за високотемпературно изгаряне

В процеса на разработване на материала са разгледани офертни материали от фирми в Европа и САЩ отнасящи се до обезвреждане на пестициди, чрез високотемпературно изгаряне.

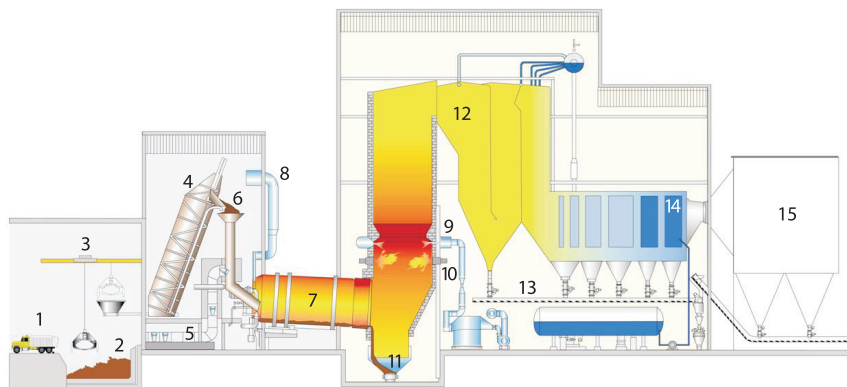
По-долу са разгледани някои от фирмите, които предлагат инсталации за високотемпературно изгаряне на пестициди.

4.3. Инсталации за високотемпературно изгаряне

4.3.1. Инсталация за високотемпературно изгаряне — (Von Roll Inova-Германия)

Инсинератора е изграден от две паралелни, но напълно независими една от друга технологични линии. На всяка от двете технологични линии има изградена система за почистване на отпадъчни газове.

На Фигура III-11 е представена принципната технологична схема на инсталация за високотемпературно изгаряне.



Фигура III-11. Принципно устройство на инсталация за високотемпературно изгаряне (инсинератор) на УОЗ

Основни компоненти на инсинератора:

1. Площадка за разтоварване на отпадъци
2. Хранилище за отпадъци
3. Кран
4. Подемник
5. Система за подаване на допълнително гориво
6. Приемник
7. Ротационна пещ
8. Система за първично подаване на въздух
9. Система за вторично подаване на въздух
10. Запалване и помощни горелки
11. Пепел
12. Парен котел
13. Система за отстраняване на пепелта
14. Икономайзер
15. Система за почистване на димните газове

Системата за зареждане има за цел да контролира съдържанието на определени елементи съдържащи се в постъпващите отпадъчни потоци. Това е предварителна подготовка, където става селективно-то смесване на отпадъци с различна калоричност с цел получаване на желаната комбинация за тяхното изгаряне.

Ротационната пещ е с дължина 12 м. и диаметър от 5,4 м. и е изолирана от външната среда посредством стена изградена от огнеупорни материали. Пещта се върти бавно с цел по-добро разбъркване на отпадъците и за по-голяма сигурност, че те се излагат в еднаква степен на високата температура в пещта. Температурата в ротационната пещ в повечето случаи е над 1100°C. Необходимият

въздух за повишаване на ефективността на горенето се внася чрез вентилатори.

В резултат на високата температура в ротационната пещ по време на експлоатация, шлаката се намира под формата на стопилка. Стопилката се отвежда към събирателен резервоар с вода, откъдето се отстранява посредством транспортна лента.

Вторичната горивна камера е с диаметър 7м и височина 22м. Камерата е изолирана с приблизително 500мм огнеупорна стена. С цел разрушаване на органичните съединения (диоксини/фурани) отпадъчните газове се подлагат на допълнително третиране (изгаряне) при температури $> 1100^{\circ}\text{C}$ с време на престой 2 сек.

Вторичната горивна камера е свързана с генератора на пара, където става охлаждането на отпадъчните газове. Освен парата необходима за вътрешни нужди, се генерират приблизително около 36т/ч пара с температура 380°C и налягане 20 bar, което е достатъчно за отоплението на около 30 000 домакинства.

Отпадъчните газове постъпват в електростатичния утаител с температура около 250°C . Тук се осъществява утаяването на пепелите.

Абсорбирането на HCl се осъществява на три етапа. Първо отпадъчните газове се охлаждат до около 65°C , след което преминават през два последователни етапа на скруберно почистване, при което се постига пълно разграждане на HCl в газова фаза.

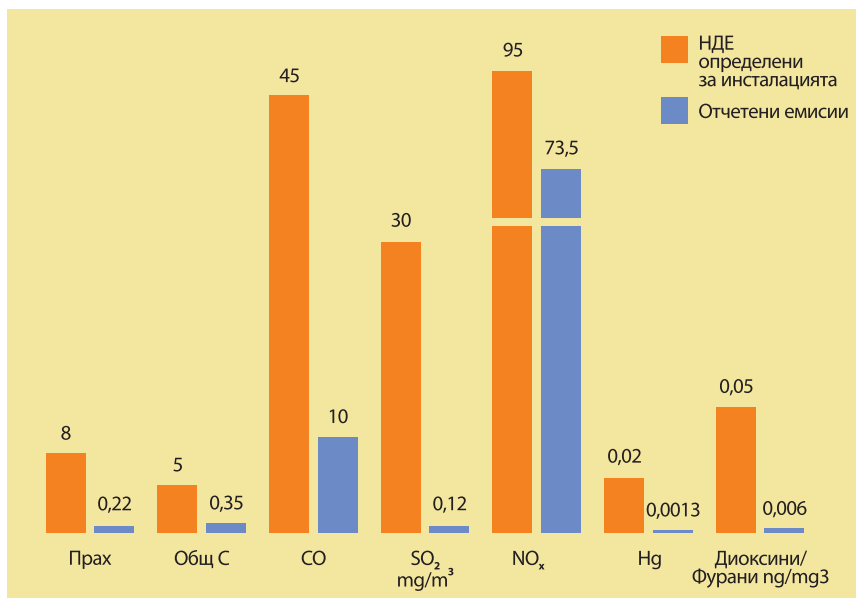
Очистването на SO_2 от отпадъчните газове се извършва посредством внасянето на варов разтвор, като в резултат на това се получава гипс.

Обезвреждането на NO_x съдържащи се в отпадъчните газове се постига чрез селективна катализа. Азотните окиси преминават в N_2 и H_2O , чрез добавяне на амонячна вода.

Очистените газове с температура около 150°C се отвеждат до комин с височина 80м. Концентрациите на замърсителите в отпадъчните газове са далеч под допустимите екологични норми.

Постоянно се следят концентрациите на замърсителите съдържащи се в отпадъчните газове, които постъпват в комина. Базата данни от измерванията на емисиите се изпращат до компетентни ведомства за анализ на мониторингови данни.

На Фигура III-12 са показани стойностите (концентрациите) на основните замърсители съдържащи се в отпадъчните газове.



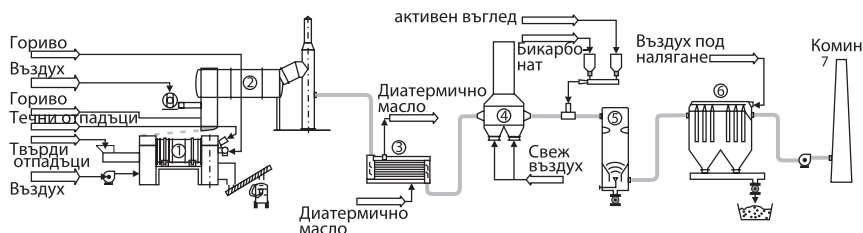
Фигура III-12. Концентрации на замърсителите в отпадъчните газове

Таблица III-6. Технически параметри на инсталацията за изгаряне на опасни отпадъци

Основна информация	Оператор	AVG Hamburg
	Експлоатация	от 1997год.
	Цена на инсталацията	около 200млн. Евро
	Практическо приложение	Изгаряне на промишлени и опасни отпадъци
Проектни данни	Вид на отпадъка	Твърди и течни опасни отпадъци
	Капацитет	2 x 6,3 Mg/h
	Средна стойност на топлината	17,000 kJ/kg
	Отделяна топлина	2 x 35 MW
Захранване	Продължителност на работа	>7000 ч/год
		Твърди и течни опасни отпадъци
Система за изгаряне	Елементи на системата	2 ротационни пещи с диаметър 4,9 и дължина 12м всяка
	Температура на изгаряне	950-1380° C
Система за управление на шлаката	Елементи на системата	2 транспортни ленти
Камера за вторично изгаряне	Брой на камерите	2
	Време на престой на газовете	Около 4сек.
Бойлер	Капацитет	2 x 36 Mg/h
	Температура на парата	380° C
	Налягане на парата	20 bar
Използване на енергията	Топлина за вътрешно ползване	Пара за вътрешно ползване

4.3.2. Инсталация за високотемпературно изгаряне — Joseph Egli AG (Швейцария) – капацитет 1 000 kg/h

Фирмата предлага непрекъснат процес за изгаряне на твърди и течни органични вещества. По-долу е представена принципната технологична схема на инсталацията за изгаряне на опасни отпадъци (Фигура III-13; Фигура III-14).



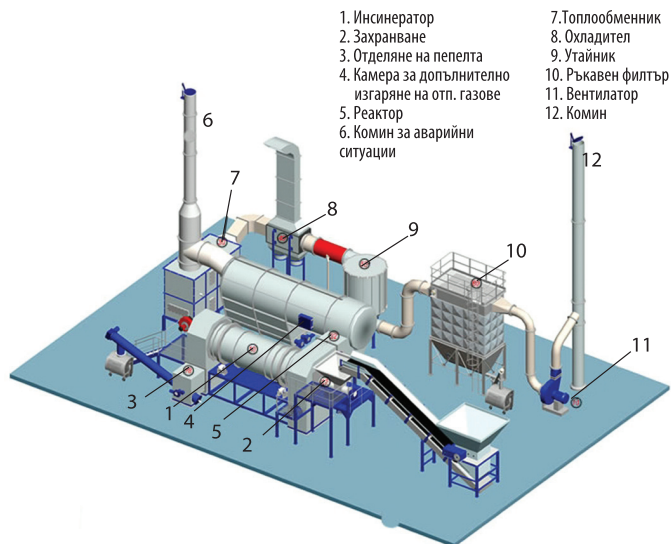
Фигура III-13. Принципна технологична схема на инсталация за изгаряне на опасни отпадъци – Joseph Egli AG (Швейцария)

- | | |
|---|--------------------------|
| 1. Ротационна пещ | 4. Охлаждане на газовете |
| 2. Система за допълнително изгаряне на отпадъчните газове | 5. Утайник |
| 3. Теплообменник | 6. Ръкавен филтър |
| | 7. Комин |

Твърдите вещества се зареждат в инсинератора чрез специално устройство (Фигура III-14, поз.2), напълно автоматизирано, което не позволява отделянето на прах; течните вещества се инжектират в пещта чрез специални дюзи, осигуряващи фино разпръскване.

Пещта представлява бавновъртящ се противотоков огнеупорен хоризонтален цилиндър (Фигура III-14, поз. 1), в който се поддържа автоматично температура 700-1000°C. В края на пещта има камера за допълнително изгаряне (Фигура III-14, поз. 4), в която чрез поддържане на температура около 1200°C, подходяща турбулентция (чрез специално проектирана дюза на входа), кислородно съдържание (непрекъснато анализиране на кислородното съдържание – мин. 6 %) и време за престояване на газовете (2 s) се достигат необходимите условия за пълно разграждане на токсичните компоненти. Допълнителната камера има авария комин и пневматичен клапан за отваряне при опасност.

Отделянето на твърдия остатък след изгаряне е автоматизирано чрез пневматичен затвор в контейнер-шнек с вода за по-бързо охлаждане (Фигура III-14, поз. 3).



Фигура III-14. Общ вид на инсталация за изгаряне—фирма J. Egli AG

Очистването на отпадъчните газове е многостепенно и протича по следния начин:

- ▶ водно охлаждане — излизащите газове от камерата за допълнително изгаряне, съдържащи тежки метали и киселинни газове (HCl , SO_2 , HF) се охлаждат бързо до 65°C в двустепенен скрубър „Вентури“, чрез директно подаване на свежа вода и частично на циркулираща вода;
- ▶ химическо очистване на охладения газ- извършва се с циркулиращи разтвори на NaOH в двустепенна промивна колона. В първата й степен, чрез поддържане на $\text{pH } 1 \div 3$ се улавят HCl , HF и тежките метали, а във втората й част ($\text{pH } 7 \div 8$) се улавя SO_2 . Дънната фракция, съдържаща соли, евентуално тежки метали и прах се изпраща за доочистване (допълнителна неутрализация) в резервоар, след което, ако е необходимо в пречиствателна станция;
- ▶ вертикалният демистер (тип Chevron Mist Eliminators), след промивната колона, се използва за сепариране на увлечените водни капки;
- ▶ след демистера газовете се загряват до 150°C и постъпват за абсорбиране на остатъците от тежки метали и киселинни газове в реактор, където се инжектира фино смлян CaCO_3 . В реактора

SO₂ се превръща в CaSO₄, HCl — в CaCl₂, а HF — в CaF₂. Наличието на влага и подходящата температура иницират реакцията. Според информация от фирмата, ефективността на улавяне на тежките метали също е висока;

- ▶ адсорбцията на диоксините и фураните, които може да се образуват при охлаждането на газа, се осъществява в реактор, където се инжектира прахообразен активен въглен.
- ▶ крайното филтриране на газа, съдържащ следи от прах, активен въглен, варов прах и тежки метали се извършва в ръкавен филтър (Фигура III-14, поз. 10). В него, освен улавянето на микроскопичните частици, съдържащите се в праха следи от вар и активен въглен допълнително взаимодействат за неутрализиране на киселинните газове.

Очистените по горните начини отпадъчни газове се отвеждат в атмосферата с температура около 140°C. Нормите за допустими емисии са представени в Таблица III-7.

Таблица III-7. Норми за допустими емисии на замърсители (при 11 % кислород в сух газ) — по Директива 2000/76ЕС

Замърсител	Дименсии	за 1/2 h	Дневно
прах	mg/Nm ³	50	10
HCl,	mg/Nm ³	60	10
SO ₂ +SO ₃	mg/Nm ³	200	50
HF	mg/Nm ³	4	1
NO _x	mg/Nm ³	400	200
CO	mg/Nm ³	100	50
T.O.C.	mg/Nm ³	20	10
Hg,	mg/Nm ³	-	0,1
Cd	mg/Nm ³	-	0,1
As+Se+Ni+Co+Te	mg/Nm ³	-	0,1
Pb+Cr+Cu+Fe+Sn+ Mn+Sb	mg/Nm ³	-	1,0
Диоксини / фурани	ng/Nm ³	-	0,1

Концентрациите на замърсителите в отпадъчните газове след очистването отговарят на нормите посочени в Директива 2000/76/EU.

Технологията се предлага напълно автоматизирана и компютъризирана (PLC); предвиден е и локален контрол чрез компютър. Предвиден е непрекъснат мониторинг (24 h) на емисиите. Предварителната цена на инсталацията, включваща комплектно оборудване, пълна автоматизация с 24 h мониторинг на отпадъчните газове, ноу-хау, техническа помощ възлиза на 9 200 000 BGN.

4.3.3. Инсталация за обезвреждане на твърди и течни пестициди чрез изгаряне – (Chemcontrol a/s (Белгия) капацитет 300 kg/h

Фирма Chemcontrol a/s (Белгия) предлага от 1990 г. инсталации за изгаряне, както и консултантски услуги при обезвреждането на опасни отпадъци. През последните години е изградила инсталациите за изгаряне на опасни отпадъци в Аржентина и Малайзия (Фигура III-15)



Kuality Alam, Малайзия, 2000 г,
капацитет 10 000 т/г

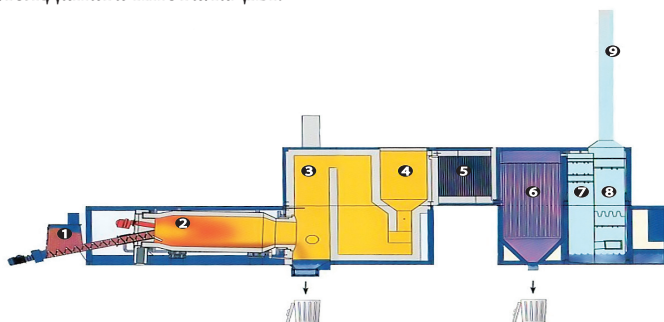


Ailinc S.A, Аржентина, 2002 г,
капацитет 10 000 т/г

Фигура III-15. Общ вид на изградени инсталации от Chemcontrol a/s (Белгия)

Инсталациите са изградени „до ключ“ и отговарят на нормите на екологичното европейско законодателство.

На Фигура III-16 е представена принципна технологична схема на разглежданата инсталация.



Фигура III-16. Технологична схема на инсинератор –
фирма Chemcontrol a/s, Белгия

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1. Зареждащо устройство | 5. Теплообменник |
| 2. Ротационна пещ | 6. Ръкавен филтър |
| 3. Камера за допълнително изгаряне | 7. Промивна колона за охлаждане на газа |
| 4. Скрубер | 8. Двустепенна промивна колона |

Твърдите отпадъци се зареждат (Фигура III-16, поз.1) периодично в инсинератора чрез напълно автоматизирано устройство, което не позволява отделянето на прах. Устройството включва и измерване на зарежданото количество за осигуряване на подходящи условия (параметри) при изгарянето.

Течните отпадъци се инжектират в пещта чрез помпа, снабдена с филтър и специални дюзи, осигуряващи фино разпръскване.

Пещта представлява бавновъртящ се противотоков огнеупорен хоризонтален цилиндър (Фигура III-16, поз.2), в който се поддържа автоматично температура около 1100°C. Размерите на пещта за изгаряне са 27/9/9 m. В края на пещта има камера за допълнително изгаряне (Фигура III-16, поз. 3), в която се поддържа температура 1100°C чрез подходяща турбуленция (специално проектирана дюза на входа), следене на кислородното съдържание (непрекъснато анализиране на кислорода — мин. 6 %), време за престояване на газовете (2 s). При спазването на горните условия се достигат необходимите условия за пълно разграждане на токсичните компоненти, съгласно Директива 94/67/ЕС. Допълнителната камера е снабдена с допълнителна горелка, която се използва за поддържане на температурата, аварийен комин и пневматичен клапан за отваряне при опасност.

Отделянето на твърдия остатък след изгаряне е автоматизирано чрез пневматичен затвор в контейнер-шнек с дозирано подаване на вода за по-бързо охлаждане.

Очистването на отпадъчните газове е многостепенно и протича по следния начин:

Водно охлаждане — отпадъчните газове от камерата за допълнително изгаряне, съдържащи евентуално следи на тежки метали (живак) и киселинни газове (HCl, SO₂, HF) се охлаждат бързо до 600°C в скруббер (Фигура III-16, поз. 4), чрез директно подаване на свежа вода. Бързото охлаждане се предлага за утаяване на носените от газа частици летлива пепел, преди влизането им в топлообменника.

След водната охлаждаща кула отпадъчните газове се охлаждат до 180°C в топлообменник за използване топлината на газа (Фигура III-16, поз. 5), където като охлаждащ флуид се използва водата от водната кула. Топлата вода, получавана в бойлера се върти в затворен цикъл и е свързана с охладителя на водната кула, но една част от нея

може да се използва за вътрешноцехово отопление. Връщащата се в бойлера вода е с температура 90 °С.

Химическото почистване на охладения до 180°С газ се извършва посредством:

- ▶ подаване на смес от вар на прах и активен въглен (съотношение 90:10)- сместа се инжектира в отпадъчния газ след бойлера за улавяне на следите от диоксини/фурани, а самото утаяване се извършва в ръкавен филтър (Фигура III-16, поз. 6). За предотвратяване на образуването на влага е предвидено електрическо загряване за поддържане на температура над „температурата на росата“ на газа. Утаената летлива пепел и замърсен активен въглен се събират на дъното на ръкавния филтър и се изваждат периодически.
- ▶ Промивна колона за вторично охлаждане на газа — извършва се в охлаждаща с вода колона (Фигура III-16, поз.7) до температура 72÷75°С, където същевременно се улавят следите от HCl и следите от тежки метали. Водата от дъното на колоната се неутрализира и се ползва като охлаждащ флуид в охлаждащата колона след инсинератора, а излишната вода се подава в канализацията.
- ▶ Последно почистване на газа — извършва се в двустепенна промивна колона (Фигура III-16, поз. 8) за улавяне на SO₂ и на следите от HCl. В първата ѝ степен се подава разтвор на NaOH, за улавяне на SO₂ и следите от HCl. Втората степен служи за улавяне следите от SO₂. В колоната се следи алкалната среда, която се регулира с подаване на необходимото количество натриева основа. Отпадъчната вода в дъното на колоната съдържа различни видове соли, които директно се заустват в канализацията.
- ▶ Вертикалният демистер се използва за сепариране на увлечените водни капки от очистения отпадъчен газ.

Очистеният по горните начини отпадъчен газ с температура около 140°С се отвежда в атмосферата чрез вентилатор с автоматично регулиране на скоростта, с което се постига поддържане на подходящ вакуум в системата. Нормите за допустими емисии са представени в Таблица III-8.

Таблица III-8. Норми за допустими емисии на замърсители (при 11 % кислород в сух газ) – по Директива 2000/76ЕС

Замърсител	Дименсия	Дневно
прах	mg/Nm ³	10
HCl _x	mg/Nm ³	10
SO ₂ +SO ₃	mg/Nm ³	50
HF	mg/Nm ³	1
NO _x	mg/Nm ³	200
CO	mg/Nm ³	50
T.O.C.	mg/Nm ³	10
Hg, Cd, As	mg/Nm ³	0,1
Pb+Cr+Cu+Fe+Sn+ Mn+Sb	mg/Nm ³	1,0
Диоксини / Фурани	ng/Nm ³	0,1

Концентрацията на замърсителните в отпадъчните газове след почистването отговаря на нормите посочени в Директива 2000/76/EU.

Технологията се предлага напълно автоматизирана и компютъризирана (PLC); предвиден е и локален контрол чрез компютър. Камерата за вторично изгаряне на газа е предвидена с блокировки, които спират процеса при повишаване на температурата над 1200°C. Предвиден е непрекъснат мониторинг (24 ч) на емисиите.

Предварителната цена на инсталацията, включваща комплектно оборудване, пълна автоматизация с 24 ч мониторинг на отпадъчните газове, ноу-хау, техническа помощ възлиза на 5 500 000 лв.

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

4.3.4. Инсталация

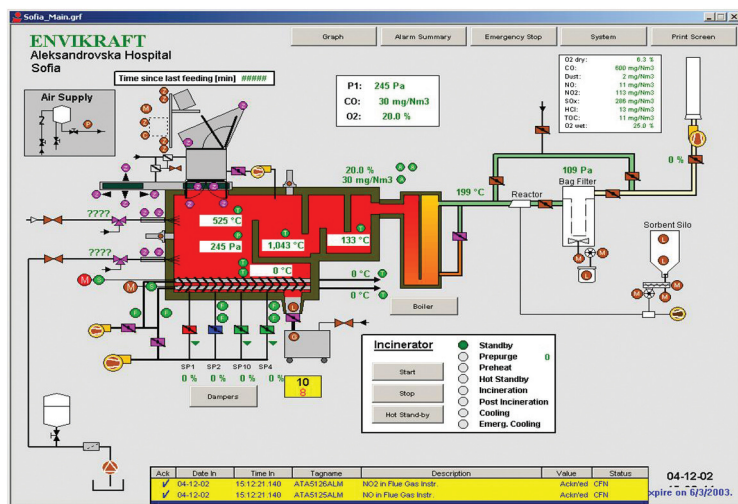
за високотемпературно изгаряне — „Envikraft“

Инсинераторът за болнични отпадъци „Енвикraft“ в Александровска болница, гр. София, е проектиран да изгаря опасни отпадъци при температура на горене минимум 1100°C и капацитет 400 кг/ч (Фигура III-17).

Контейнерите за отпадъци се подават в горивната камера чрез подемно и заключващо устройства в предната част на първичната горивна камера. Течните отпадъци се въвеждат през тръбата, намираща се в предната част на инсинератора. Горивна камера е оборудвана с маслена горелка. От първичната горивна камера димният газ преминава във втората горивна камера, където втората маслена горелка поддържа температура от 1100°C на димния газ за минимум 2 секун-

ди. Димният газ се охлажда в котела преди въвеждането на адсорбиращо вещество в реактивната камера и окончателното почистване в ръкавния филтър. От ръкавния филтър смукателният вентилатор отвежда пречистените димни газове в комина.

На Фигура III-17 е представена принципната технологична схема на инсинератора.



Фигура III-17. Принципна технологична схема на инсинератора в „Александровска болница“

Отпадъците се доставят в инсинератора в малки контейнери на колела. Контейнерите могат да имат обем от 120 или 240 литра и се бутат ръчно в подемника на инсинератора.

Подемникът на инсинератора е проектиран за конкретните контейнери и може да носи два контейнера при всяко действие. Контейнерите имат размер от 120 или 240 литра и подемникът може да носи два контейнера от един и същи размер. Операторите трябва само да поставят контейнерите върху платформата на подемника и да затворят вратата на контейнера. Само когато вратата е затворена, подемникът може да бъде задействан чрез сигнали от инсинератора в автоматичен режим или ръчно чрез натискащ се бутон. Когато подемникът е задействан, той ще издигне платформата/контейнерите до безопасен силос, в който контейнерите ще бъдат изпразнени от отпадъците. Когато контейнерите бъдат изпразнени, платформата/

подемникът ще бъде отново свалена долу до равнището на пода, за да бъде готова за следващите контейнери.

Подемникът е снабден със система за теглене, която регистрира масата на всяка партида. Когато контейнерите се върнат долу след като отпадъците са разтоварени, в силоза се регистрира масата на празните контейнери и може да се изчисли нетната маса на отпадъците.

Инсинераторът работи напълно автоматично, което означава, че когато „изисква“ повече отпадъци, силовът ще получи информация/поръчка да се отвори и достави отпадъците в инсинератора.

Когато отпадъците са заредени в инсинератора, апаратурата на инсинератора наблюдава температурите, отрицателното налягане, съдържанието на кислород (O_2) и въглероден оксид (CO) в димните газове и на базата на тази информация (програмируемият контролер — PLC) автоматично формира операционните инструкции за регулаторите на въздушна струя, горелките и другата апаратура на инсинератора за управление на процеса. Чрез това оптимално действие отпадъците се изгарят напълно и едновременно с това се изпълняват всички изисквания. Инсинераторът е готов за ново зареждане, когато са получени един или повече от следните параметри:

- ▶ намалена температура;
- ▶ намалено съдържание на кислород в димните газове и т.н.

Когато условията на изгаряне допускат повече отпадъци, компютърът на инсинератора ще активира силовата, за да позволи следващото зареждане на отпадъци в инсинератора.

В интервала от време между две зареждания, компютърът задейства подемника с контейнера за отпадъци и издига контейнера до силовата, където се отваря горната врата на фунията и контейнерът с отпадъци се изпразва автоматично в силовата.

Тази процедура се осъществява обаче, само ако контейнерът е бил поставен в подемника.

Когато операционните параметри достигнат предварително зададените равнища, които са необходими за зареждане, компютърът задейства автоматично шлюза, който поема отпадъците от контейнера.

Отпадъците се изгарят в първичната камера чрез управляван процес, където се добавя въздух/кислород (O_2) на различни места в първичната и вторична камери с оглед контролиране в кои области на инсинератора ще бъдат изгорени горимите газове, за да се постиг-

не оптимизиране на процеса.

Когато температурата достигне твърде високо равнище, компютърът е в състояние или да прекъсне подаването на въздух за поддържане на горенето в първичната камера и да добави въздух във вторичната камера, за да се доизгорят всички газове в тази област, или да активира системата за инжектиране на вода в първичната камера, за да се понижи първичната температура.

Когато е необходимо да се повиши температурата, компютърът ще добави въздух по-долу, в средата или над отпадъците, за да се образува пламък и така да се постигне оптимално изгаряне.

След известен период – в зависимост от спецификата на отпадъците – отпадъците изгарят напълно и се превръщат в пепел.

По време на този период в първичната камера се зареждат още отпадъци, шнековете за пепел смесват отпадъците и в същото време транспортират бавно отпадъците/пепелта през първичната камера и камерата за пепелта до силоса за пепел в задния край на инсинератора.

Обезпечаването се извършва автоматично през силоса и в контейнера за пепел.

Когато отпадъците са изгорени в първичната камера, силно горящите газове се освобождават и изгарят или в първичната камера или във вторичната камера. Съгласно общите условия, всички газове ще бъдат отведени във вторичната камера, където постъпва въздух за поддържане на горенето, при което те изгарят напълно. Температурата в тази камера е минимум 1100 °C и времето на задържане във вторичната камера е поне 10 секунди. Газовете напускат вторичната камера и постъпват в бойлера през канала за димни газове.

За да се поддържа правилна температура в инсинератора, в първичната камера се използва система за впръскване на вода. Когато температурата превиши предварително зададената температура, се задейства клапан и дюзата на водната пръскачка влиза в камерата и впръсква допълнително вода.

За да се охладят димните газове от поне 1100 °C до температура, която е приемлива за филтърната торбичка, е необходимо да се осъществи охлаждащ ефект чрез топлообменник. В топлообменника димните газове влизат в тръби, които се охлаждат външно с вода. Преминавайки през тръбите, топлината от димните газове се прехвърля чрез стената на тръбата във водата, което означава, че димният газ се охлажда без получаване на по-висока влажност. Ако топлата

вода, която е произведена в топлообменника, не се използва от отоплителни или перални/чистещи съоръжения, се инсталира охлаждаща кула за отстраняване на калориите. В софийската инсинераторна система се използват както топлообменник, така и охлаждаща кула. Теплообменникът обменя топлина със системите за отопление на района. Когато инсинераторът произвежда топла вода, топлината се доставя в районната отоплителна система. В противен случай топлината може да бъде издухана през охлаждащата кула навън. Ако инсинераторната система не работи и външната температура е ниска, необходимо е да се оттегли топлината от системата за отопление и да се пренасочи към инсинераторната система, за да се поддържа температурата във водната система над точката на замръзване (0°C). След топлообменника димните газове ще преминат през филтърна торба за пречистване на газовете.

Целта на бикарбоната и активния въглен е да реагират химически и чрез адсорбция с компоненти като киселини, тежки метали и диоксини в димния газ. Охладеният димен газ (максимум 200°C) от топлообменника се пуска през тръбопровод и преминава през дюза под блока за добавяне на бикарбонат и активен въглен, където добавката се впръсква в димния газ. Между точката на впръскване на блока за добавяне на бикарбонат и активен въглен и торбата е разположен реактор. В реактора се смесват добавката и течащия газ, за да се осигури оптимална химическа реакция и адсорбция между компонентите.

Извън инсинератора е разположен силос за съхраняване на предварително смесените бикарбонат и активен въглен. Предварително приготвеният сорбент се доставя на мястото в резервоарни платформи и се изсипва в силоса. От дъното на силоса сорбентът се транспортира чрез използване на въздух към точката на впръскване в димния газ, както е споменато по-горе. От реактора димният газ се отвежда директно във филтъра с торбата.

Целта на филтъра е да събере праха от димния газ (включително използваните бикарбонат и въглен). Блокът за съхранение на филтърните торби се състои от: склад за торбите, където филтърните торби са монтирани върху специални стоманени мрежи вътре в склада. Димните газове се отвеждат до филтърните складове и се филтрират чрез преминаване през торбите. В торбите е вграден слой от бикарбонат и въглен и димните газове се ускоряват за преминаване през този слой, където ще се извърши химическа реакция. Когато спада-

нето на налягането над филтърните торби достигне предварително зададено равнище, торбите се почистват с използване на въздушна струя през торбата. Използваните допълнителни химикали ще паднат от торбите и се събират на дъното на филтъра. Непрекъснато работещ херметичен въртящ се клапан (шлюз за прах) позволява праха да падне надолу в голяма торба. Пречистените димни газове напускат филтърната система и се извеждат навън чрез вентилатора за димни газове/ID вентилатора и комина.

Вентилаторът за димни газове е основното съоръжение за създаване на отрицателно налягане в цялата система.

Отрицателното налягане на димния газ се управлява чрез скоростта на вентилатора (2 скорости) и регулатора на въздушна струя в предната част на вентилатора.

Цялата система и съоръженията се наблюдава и управлява от компютъра на базата на предварително зададени пунктове за настройка на всичките параметри, като температури в първичната камера, вторичната камера, каналите за димните газове и преди филтър, след филтър и в комина, отрицателно налягане и т. н.

Процесът се управлява непрекъснато. Ако процесът е извън контрол като последица от излизане от строя на мотор или повреда на друго съоръжение, което нарушава основно процеса, предизвиквайки например неконтролируемо повишаване на температурата, свръхналягане и т. н., компютърът ще превключи автоматично на аварийно охлаждане, което означава, че инсинератора ще осъществи автоматично контролирано затваряне на процеса, при което операторът не трябва да се намесва. Няколко екранни изображения на процеса могат да се извеждат на контактния екран, както и на екрана на РС.

Контактният панел и РС са разположени в стаята на оператора.

При възникване на тревожна ситуация върху екраните проблясва индикатор. Операторът може да изключи този алармен сигнал чрез непосредствено докосване върху индикатора (при контактния екран) или чрез натискане на бутон върху РС клавиатурата.

По подобен начин се контролират всички операции на инсинератора.

През 2004 г. е направено изчисление на топлинния баланс с цел определяне на топлотворната способност на влагания в инсинератора болничен отпадък като гориво. Събрани са всички данни от контролната и измервателната апаратура и са извършени необходимите

измервания за изчисление на топлинния баланс.

Изчислената топлотворна способност на болничния отпадък на 12.08.2004 г. е 13 341,05 kJ/kg.

В Таблица III-9 са представени основните параметри на инсинератора.

Таблица III-9. Технически параметри на инсинератора

Параметър	Дименсии	Час на измерването		Разлика за периода	Среден разход на час
		9:30	12:30		
Разход на гориво	L	261 774	262004	230	76,7
Температура на околната среда	°C	23	23	--	--
Разход на чиста вода към пещта	m ³ /h	55 305	55 494	189	63
Разход на мръсна вода към пещта	m ³ /h	30 128	30 504	376	125,3
Подаден отпадък T= 15°C	kg	--	272,8	272,8	90,9
Подаден отпадък T= 5°C	kg	--	960	960	320
Разход на вода към бойлер	m ³ /min	1,5	1,5	1,5	--
Скорост на димни газове	m/s	14,58	14,58	--	--
Температура на димни газове	°C	189,5	189,5	--	--

В Таблица III-10 са представени среднодневните стойности на параметрите от газовите емисии в комина.

Таблица III-10. Среднодневни стойности на параметрите от газовите емисии в комина

Параметър	Дименсии	Дата на измерване
		12.08.2004 (9.30ч. + 12.30ч.)
CO	%	0
O ₂	%	9,3
CO ₂	%	8,53
NO	%	0,002
SO ₂	%	0
Влага	%	10,46
W	m/s	14,58
γ	kg/m ³	0,605
t _r	°C	189,5

През 2003 г. от dk-TEKNIK ENERGY & ENVIRONMENT са проведени измервания на концентрациите на диоксини и фурани в инсинератора за болнични отпадъци „Енвикрафт“, инсталиран в Александровска болница. Измерванията са извършени на 22-23 септември 2003 г. по време на 72-часовите гаранционни изпитания от Ларс П.

Йохансен от dk-TEKNIK. Измерванията са извършени съгласно акредитация № 51 на dk-TEKNIK от „Данак“.

По време и на двете групи измервания на диоксини и фурани, средният капацитет на отпадъците е 415,6 кг/ч, съответно 411,5 кг/ч и температурата на вторичното горене е 1150°C, съответно 1130°C по време на измерванията на диоксини/фурани. Основните резултати са посочени в Таблица III-11.

Таблица III-11. Резултати от измерванията на диоксини и фурани, на 22-ри и 23-ти септември 2003 г.

Параметър	Дименсии	Резултати	Гранична стойност на емисиите
Обемен разход	Nm ³ /h	6.500	
Диоксин и фурани	ng I-TEQ/m ³ (11%O ₂)	0,0007	0,1

Забележка:

1. (std.): сух димен газ при стандартни условия 0° C и 101,3 кПа.

2. I-TEQ: Международен еквивалент за токсичност

Като цяло високотемпературното изгаряне (инсинерация) е доказана технология, която често се използва за обезвреждане на пестициди и замърсени с пестициди места.

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;
- ▶ Възможност при някои инсинератори (изгарящи пестициди или други отпадъци) да се създадат условия за разпространението на неразрушени, или още по-лошо — новоформирани УОЗ (диоксини и фурани) в околната среда (атмосфера, почви, растителност, дива природа и човека);
- ▶ 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 до-

пълнително 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.

Ефективността на деструкция на повечето инсинератори е > 99,99%. Цената за изгаряне на тон отпадъци варира от \$200 ÷ 2000 в зависимост от вида на отпадъците.

4.3.5. Мобилни инсталации за високотемпературно изгаряне

Алтернатива на тези инсталации през последните години са действащи мобилни инсталации за изгаряне, предимно за течни пестициди и трансформаторни масла, които се нуждаят от по-малко инвестиции. Мобилни инсталации (т.е преносими) с капацитет 2-5 т /ч се предлагат за \$2÷8млн., но в тази цена не влиза стойността на транспорта и допълнителното почистване на отпадъчните газове и води.

Мобилната инсталация за изгаряне на УОЗ е предназначена за изгаряне на залежали и негодни пестициди, включително и замърсени почви, складирани на различни места по света (Фигура III-18). Инсталацията е мобилна, което означава, че тя може да бъде разглобявана и премествана на друго място. Инсинератора е конструиран съобразно изискванията на Директива №94/67/ЕС отнасяща се до изгарянето на опасни отпадъци.



Фигура III-18. Мобилна инсталация за изгаряне на течни отпадъци (фирма NCE Inc. - Япония)

Основния отпадъчен поток предвиждан за изгаряне са забранени и негодни пестициди, съхранявани в „гровища“ и складове. Поради „лошите“ условия в повечето от гровищата, заобикалящите ги почви също са силно замърсени и затова те трябва да бъдат допълнително третиранни. Това затруднява точното изчисляване на количествата на пестицидите. То може да бъде изчислено едва когато повечето от замърсените почви бъдат неутрализирани при изгарянето заедно с другите отпадъци. Субстанции съдържащи живак не се изгарят в инсинератора, понеже изгарянето им ще изисква допълнително оборудване за емисионен контрол, което оскъпява инсталацията. Първо ще се изгарят отпадъците от „гровищата“ за които има сведения, че пропускат вредни вещества в околната среда.

Инсинератора работи **300** дена в годината, като за този период количеството на третираните (изгорените) пестициди ще бъде около **400-450** тона.

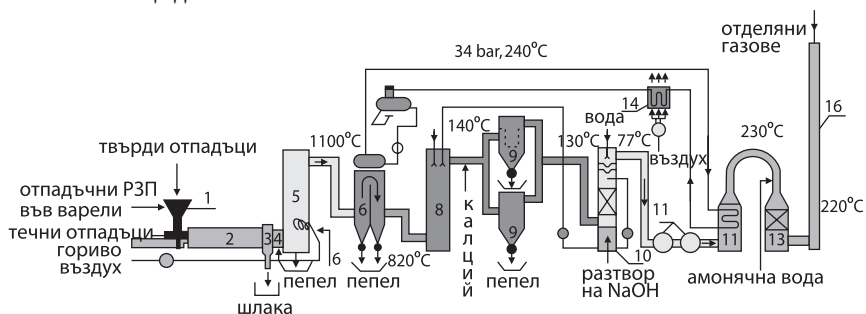
Залежалите и с изтекъл срок на годност пестициди съхранявани в „гровищата“ ще бъдат изровени и опаковани в специални непромокаеми пластични цилиндри (бидони, варели). Всеки цилиндър се надписва и документира. Замърсените почви намиращи се около гровището се полагат в специални 240 литрови контейнери, които в последствие се транспортират и временно съхраняват близо до инсинератора. Пълненето на варелите и контейнерите с опасните отпадъци ще става на мястото на тяхното изкопаване.

Ротационната пещ е снабдена с двоен захранващ механизъм. Това позволява захранването на пещта с твърди отпадъци при едновременното изпразване на 240 литровите контейнери или подаването на затворените 60 литрови пластични цилиндри (специални варели за съхраняване на пестициди).

Отделно пещта е снабдена с горивен инжектор, който нагрява инсталацията по време на пускането и поддържа желаната температура по време на работа. Инсталацията е снабдена с ланс с пневматична дюза за подаване на течни отпадъци. Ротационната пещ има огнеупорна обшивка и достига температури от 850°C. Скоростта на ротационната пещ може да бъде регулирана. Газовете от пещта се отвеждат към камерата, където се смесват с въздух постъпващ през щуцер (накрайник, дюза). Частичното изгаряне на летливите газове става в смесителя, където температурата достига 950°C. Пепелта се отстранява от пещта между ротационната пещ и смесителя.

Парният котел охлажда емисиите от горивната камера. Наситените пари, които се формират в котела се използват за нагряване на летливите газове в топлообменника преди постъпването им в катализатора. Прегряването на котела се предотвратява чрез изпарителя, който позволява изпускане на топлина извън системата и където парата напълно кондензира. Системата не продуцира отпадъчни води, въпреки факта, че е мокра система.

На Фигура III-19 е представено принципното устройство на мобилна инсталация за изгаряне на залежали и с изтекъл срок на годност пестициди.



Фигура III-19. Устройство на мобилна инсталация за изгаряне на залежали и с изтекъл срок на годност пестициди

- | | |
|--------------------------------------|------------------------|
| 1. Система за подаване на отпадъците | 8. Изпарител |
| 2. Ротационна пещ | 9. Филтри |
| 3. Флотационна камера | 10. Скруббер |
| 4. Смесител | 11. Изпускателни тръби |
| 5. След-горивна камера | 12. Теплообменник |
| 6. Парен котел | 13. Катализатор |
| 7. Средство за обезгазяване | 14. Кондензатор |
| | 15. Комин |

Главните параметри контролирани по време на опериране на системата са температурите в ротационната пещ и горивната камера и състава на изпускните газове (включващи необходимото съдържание на O_2 в отпадъчните газове). Инсталацията е оборудвана със система от блокажи, които независимо от контролната система предотвратяват захранването на пещите, в случай че някои от параметрите изисквани за нормална работа не отговарят на нормите. Съставът на изпускните газове постоянно се документира. Така всички субстанции изискващи контрол от европейските наредби и закони са контролирани.

Основните технически параметри на мобилната инсталация за изгаряне на опасни отпадъци са представени в Таблица III-12.

Таблица III-12. Технически параметри на инсталацията

Капацитет	300 kg/h (при средна калорична стойност на отпадъците 24MJ/kg)
Температура на ротационната пещ	850°C
Температура на следгоривната камера	Минимум 1 100°C
Температура на летливите газове в комина	220°C
Количество на горивото спомагащо за горенето в ротационната пещ	0÷90 kg/h
Количество на горивото спомагащо за горенето в след-горивната камера	0÷70 kg/h

5. Метод „Плазмена дъга“

5.1. Същност

Системата за Плазмено Преобразуване (СПП) представлява комплекс от съвременни технологични решения, способна да преработва различни видове отпадъци (битови, промишлени и опасни, твърди, течни и газообразни, едновременно или поотделно) при гарантиране на максимална защита на околната среда. Самата плазмена технология се използва широко в металургията много отдавна.

Като цяло плазмената технология е безотпадна технология. Постъпилите на входа отпадъци се преобразуват само в суровини за производство на крайни продукти или в крайни продукти. Системата работи на принципа на „затворения цикъл“, като всички образувани отпадъци се връщат за преработка на входа на системата. Всички газообразни продукти ($\sim 1200 \text{ Nm}^3$ за 1 тон), получени при третирането, след 7 етапа на пречистване, се събират, без да се отделят като емисии в атмосферата. Твърдият остатък ($< 3\%$ тегловни) е подобен на разпространеното в природата вулканично стъкло (обсидиан) и е доказано безвреден.

Постигането на тази универсалност и пълен контрол върху процесите и образуваните вещества се дължи на целите, за която е била разработена тази система — преработването на силно токсични вещества, в това число на бойни отровни вещества и експлозиви.

Системата за плазмено преобразуване е сложна и относително скъпа като инвестиция, но технологичните разработки в последните години я направиха икономически ефективна. Крайните продук-

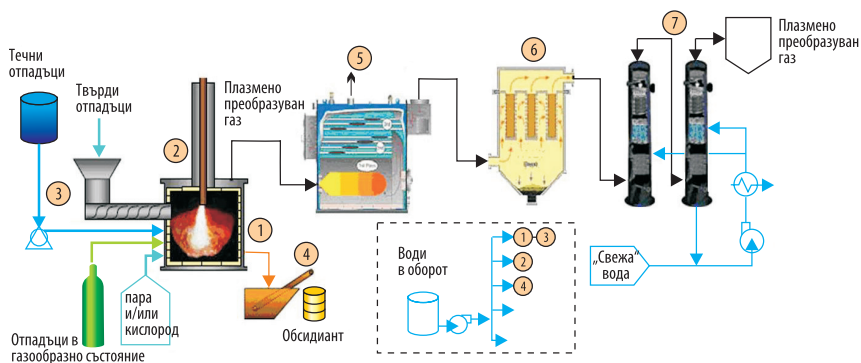
кти — синтез газ и чист водород са с висока пазарна стойност. Максимално се оползотворява и топлината, отделяна при охлаждане на системата. Външен източник на енергия (електричество или природен газ) е необходим само при пускане на системата.

Необходимостта от разработване на тази нова технология се определя от съществуването на сериозни недостатъци в досега съществуващите технологии, които в една или друга степен се основат на изгаряне.

Най-общо плазмата е електропроводим газ, като електрическата проводимост се получава посредством йонизация на газа – някои атоми губят, а други получават електрони. В това йонизирано или плазмено състояние, газовете могат да бъдат управлявани с електромагнитни полета. Плазмата има свойства, различаващи се от тези на нормалните газове и затова понякога се нарича „четвърто състояние на материята“.

5.2. Принципна технологична схема

На Фигура III-20 е представена принципната технологична схема на плазмена инсталация.



Фигура III-20. Принципна технологична схема на плазмена технология

Основни елементи на плазмената технология:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. Плазмен реактор | 5. Циклонен сепаратор |
| 2. Плазматрон | 6. Пакетен колонен скрубър |
| 3. Захранваща система | 7. „НЕРА“ филтър |
| 4. Система за отделяне на разтопения материал | |

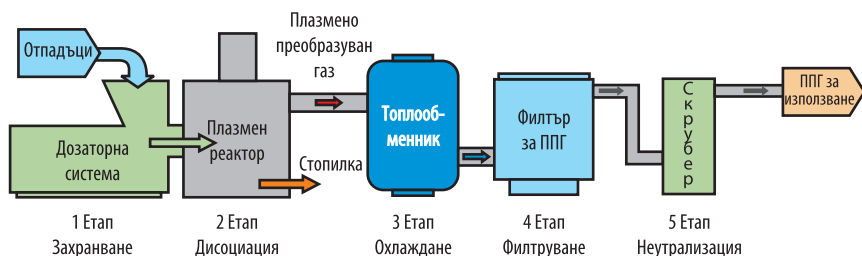
В основата на Системата за Плазмено Преобразуване (СПП) е генерирането на постоянна електрическа дъга в плазмения факел, от която се пренася огромно количество енергия върху отпадъците, като по този начин се предизвиква молекулна дисоциация и необратимото им разграждане. Посредством високотемпературната плазма в реактора, веществата, съдържащи се в отпадъците се разпадат до атоми, йони и електрони. Като резултат, на изхода на СПП се получават черен стъкловиден обсидиант и „синтез газ“, смес основно от водород и въглероден оксид и малки количества азот, въглероден диоксид, въглеродороди. Това не е процес на горене (инсинерация), защото протича в редукиционна среда. Получените газове са продукт със съответна стойност, предназначен за пазара. Инсталацията няма комин, защото не се нуждае от него.

Намаляването на обема на отпадъците постъпващи в системата е значително. Например при преработка на 1000 т/ден твърди отпадъци в плазмения преобразовател се получават около 35 m³ обсидиант (съотношение вход:изход — 300:1), като конкретното количество зависи от състава на отпадъците, главно от количеството неорганични материали в тях.

Плазмената технология има огромно предимство в сравнение с други технологии, защото е гъвкава спрямо потока от отпадъци за преработка. Няма изисквания към химическия състав на отпадъците, в зависимост от който да се настройват технологичните параметри. Отпадъците могат да не бъдат сортирани (въпреки че някои от тях могат да се сортират с цел рециклиране преди преработката, с което може да се подобри финансовия резултат). Системата за Плазмено Преобразуване (СПП) може да преработва отпадъци в твърда, течна или газообразна форма, отделно или едновременно. Свързаните с плазмения процес много висока температура и активна редукиционна среда, дисоциират и газифицират органичните компоненти на отпадъците до получаването на Плазмено Преобразуван Газ (ППГ), който съдържа рециклираната вътрешна енергия на органичния дял от отпадъците и може да се използва за производство на електроенергия, на водород или на продукти на химическата промишленост. Силикатният и металният дял от отпадъците се стопяват, отливат се извън реактор и се охлаждат. Полученият материал, подобен на обсидианта има потенциална сфера на приложение в металургията, строителството или като абразивен материал. Този стъклообразен

продукт не се излугва и е абсолютно инертен по всички световни критерии.

Процеса на плазмено преобразуване включва пет основни етапа (Фигура III-21): захранваща система, плазмен реактор, система за пречистване на плазмено преобразувания газ (ППГ), компютърна система за контрол и управление и генератор на електроенергия.

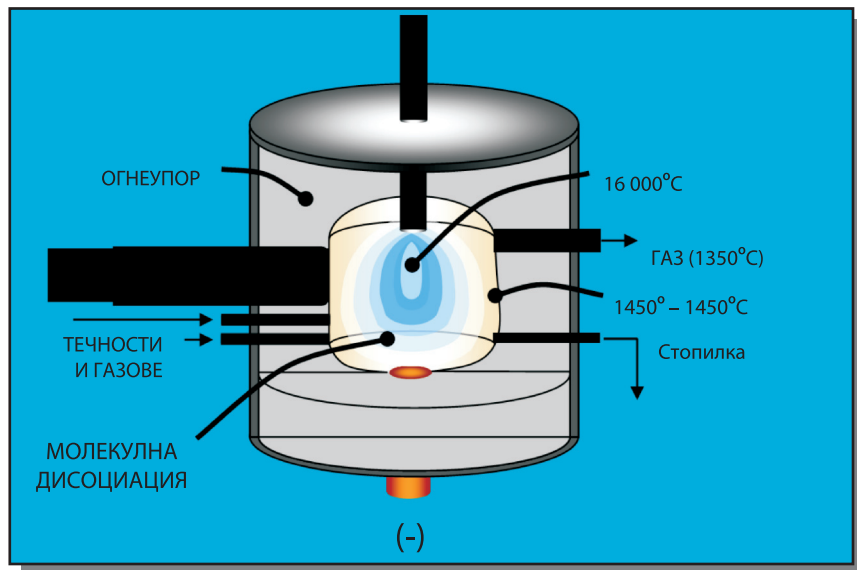


Фигура III-21. Основни етапи на процеса на плазмено преобразуване

Системата за подаване на отпадъците е проектирана така, че да може да подава едновременно твърди, течни и газообразни отпадъци в произволно количествено съотношение. Твърдите отпадъци преминават предварително през дробилка за разтрошаване на компоненти с по голям обем и след това чрез транспортър и механичен дозатор се подават в плазмения реактор. Течните и твърдите отпадъци се дозират чрез специални регулиращи клапани. Клапанът за течни отпадъци е проектиран така, че през него да могат да преминават и суспензии.

Плазменият реактор представлява цилиндричен съд от неръждаема стомана, облицован с огнеупорни материали и топлоизолация (Фигура III-22). В горната му част е монтиран плазмотрона. В корпуса на реактора има отвори за осъществяване на непрекъснат мониторинг, включително и за видеокамера за визуален контрол на протичането на процесите. За да не се допусне емисия, през захранващата система, в атмосферата на газове, получени в резултат на протичащите процеси, в реактора се поддържа слаб вакуум. В долната му част има система за постоянно отделяне на разтопения материал, който се охлажда във вода. Получената топлина се оползотворява. Вътрешната облицовка на плазмения преобразувател има трайност от 7 до 10 години в зависимост от вида на преработваните отпадъци. Подмяната ѝ се извършва за около 15 дни.

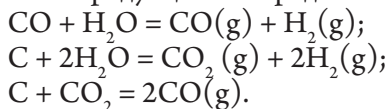
Плазмотрона е устройство изградено от два електрода с водно охлаждане. Плазменият факел произвежда от електрическа енергия необходимата енергия за йонизиране на плазмената среда – въздух, аргон. Този процес се извършва при температура $6000 - 10000^{\circ}\text{C}$. Подмяната и на двата електрода се извършва за около 30 мин, като катодът се подменя на всеки 300 – 400 работни часа, а анодът – на всеки 700 – 800 часа.



Фигура III-22. Плазмен реактор

В основата на процеса е генерирането на постоянна електрическа дъга. Електрическа дъга се използва повече от 100 години в металургията, а от 40 години и в химическата индустрия. В плазменият факел на електрическата дъга се пренася огромно количество енергия върху отпадъците. Тази енергия е необходима, за да се предизвика молекулна дисоциация и последващото необратимо разграждане на веществата в отпадъците до атоми, йони и електрони. Като резултат, на изхода на системата за плазмено преобразуване се получават остъклена стопилка, подобна на разпространеното в природата вулканично стъкло – обсидиан и Плазмено Преобразуван Газ (ППГ) — “синтез газ”.

Процесът в плазмения реактор не е процес на горене, защото протича в редукиционна среда. Основните реакции са:



Намаляването на обема на отпадъци, които постъпват в системата е значително. Обемното отношение вход:изход е приблизително 300:1, а тегловно отношение вход:изход е около 100:3. Например при преработка на 1000 т/ден твърди битови отпадъци в *Системата за Плазмено Преобразуване* ще се получават около 35 тона обсидиан (Фигура III-23).

Плазмените реактори са разработени в няколко типови капацитета: 5, 10, 20, 50 и 100 т/ден. По-големи капацитети се постигат с обединяването на няколко реактора с обща пречистваща система.



Фигура III-23. Остъклена стопилка (обсидиан)

Системата за третиране на полученият плазмено преобразуван газ включва следните 7 етапа:

- ▶ Високо температурен циклонен сепаратор за отстраняване на праховите частици;
- ▶ Охладителна система (със система за оползотворяване на топлината);
- ▶ Касетъчен филтър за отстраняване на праховите частици;
- ▶ Селективна каталитична редукция за отстраняване на NOx;
- ▶ Пакетен колонен скрубър за отстраняване на кисели компоненти и метали в газообразно състояние;

- ▶ Финално фино пречистване;
- ▶ Събиране на получения синтез газ.

Първият етап на процеса на третиране е предварително охлаждане на ППГ, при който се понижава температурата от около 1000 °C до около 650 °C посредством пряко впръскване на вода с конвенционален разпръсквател. След това ППГ през устойчива на висока температура тръба постъпва в циклон, изработен от устойчива на високи температури сплав и специално проектиран да работи при високи температури. С циклона се отделят праховите частици, които се връщат на входа на СПП, през хранващата система.

ППГ преминава през разпръскващ изсушител, проектиран за много бързо намаляване на температурата на газа от около 650°C до 120°C. Това бързо намаляване на температурата на газа е необходимо, за да се гарантира, че няма да се образуват фурани и диоксини, които са основен проблем при процесите на изгаряне. За да се формират фурани и диоксини е необходимо газът да се намира за определен период от време в конкретен температурния диапазон (от 190°C до 330°C). С бързото охлаждане не се допуска създаването на тези условия.

На следващия етап, ППГ преминава през стандартен отделител на прах с високотемпературни касети, като елементите му се подгръват, за да се избегне кондензирането. Тези устройства имат възможност за автоматично изтръскване на събраните прахови частици, които след това постъпват обратно за оползотворяване на входа на СПП.

След напускането на касетъчния филтър, ППГ се подгръва отново до около 310°C за селективна каталитична редукция в стандартно устройство, проектирано за тази цел. Тук присъстващия в ППГ водород реагира с NOx до азот и вода. Когато в ППГ няма достатъчно водород, (при пускане на системата или когато веществата не съдържат въглерод, се добавя урея за да се намали концентрацията на NOx).

След напускането на СКР, ППГ се подлага на охлаждане с пряко впръскване на вода до температура от около 30°C. Газът преминава през две колони на скрубера с инертен пълнител, киселите му компоненти се отделят чрез неутрализация с алкален агент. Водата от скрубера се неутрализира, филтрира, охлажда и връща отново в системата. След насищане, филтрите се преработват в плазмения конвертор.

На този етап ППГ преминава през филтър с пълнеж от гранулиран активен въглен и през високо ефективен филтър за прах (НЕРА филтър). Пречистват се следите от евентуални токсични вещества и отделят субмикронни прахови частици от газа. След насищане на активния им компонент, филтриращите елементи също се преработват в плазмения преобразувател.

След тези етапи на третиране, полученият газ е годен за различна употреба.

За да се гарантира системата от евентуални изпускания в атмосферата, в цялата система за третиране на ППГ се поддържа слаб вакуум.

СПП има много надеждна система, базирана на Програмируеми Логически Контролери и специализиран компютър (PLC/PC). Всички данни за процеса се появяват графично на екран. Системата е програмирана за избягване на евентуални човешки грешки. Свързана е с множество датчици за проследяване на процесите в реакторната камера. Основните параметри, налягане, температура, поток, ниво, се следят непрекъснато и при промяна системата реагира автоматично за създаване на оптимални условия за процеса.

Анализирани са възможните извънредни ситуации и са заложили алгоритми за техния контрол.

Използва се стандартен генератор на електроенергия, който може да работи с природен газ или с плазмено преобразуван газ. Конкретната мощност зависи от капацитета на инсталацията и начина на реализацията.

СПП генериран следните видове, отпадъчни газове, отпадъчни води и твърди отпадъци:

- ▶ Отпадъчни води – генерираните отпадъчни води се подлагат на подходящо пречистване и се връщат в оборот;
- ▶ Отпадъчни газове – генерирания след плазменото преобразуване на отпадъците „синтезен газ“ (около 1200 Nm³/тон отпадъци) е ценно гориво с приблизителен състав:

Водород 50 – 60 об.%;

Въглероден окис 20 – 30 об.%;

Азот 10 – 15 об.%;

Въглероден двуокис 2.5 – 3.5 об.%;

Метан 0.5 – 1.5 об.%;

Други въглеводороди под 1 об.%.

Таблица III-13 представя сравнение между концентрациите в преобразувания плазмен газ на нормативно контролирани вещества и нормите за допустими емисии от организирани източници на инсталации за изгаряне, съгласно всички български, европейски и световни стандарти.

**Таблица III-13. Норми за допустими емисии
съгласно различни стандарти**

Показател	Норми, съгласно съответните стандарти			Предлагана технология
	България*	Европейски съюз	САЩ	
Диоксин/фуран	0.1 ng/Nm ³	0.1 ng/Nm ³	0.2 ng/Nm ³	<0.05 ng/Nm ³
Хлороводород	10 mg/Nm ³	10 mg/Nm ³	30 mg/Nm ³	<1 mg/Nm ³
Азотни оксиди	200 mg/Nm ³	200 mg/Nm ³	200 ppmv	<50 ppmv
Твърди частици	10 mg/Nm ³	10 mg/Nm ³	50 ppmv	<10 ppmv
Серен диоксид	50 mg/Nm ³	50 mg/Nm ³	34 mg/Nm ³	< 5 mg/Nm ³

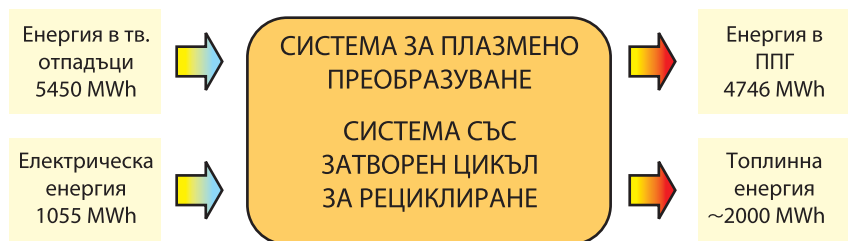
* Наредба № 6/28.07.2004 г. на МОСВ

Важно е да се отбележи, че обемът на образуваните газове е 10 пъти по-малък от обема на газовете, образувани при изгаряне.

- Твърдият остатък след преработката на отпадъците представлява стъкловиден материал. Той не се излужва и е абсолютно инертен по всички световни критерии. Има потенциална сфера на приложение в строителството, металургията и др.

Производство на топлинна и електрическа енергия

Произведена електроенергия – около 1860 МВт/24ч, от които 22–24 % са за собствени нужди.



Енергия на ППГ (изход)	16,6
Ел. енергия (вход)	3,6
	$= \frac{16,6}{3,6} = 4,5$

Енергия на ППГ (изход)	16,6
Ел. енергия (вход)	18,6
	$= \frac{16,6}{18,6} = 87\%$

- Топлинна енергия – около 75 милиона Ккал/24ч.

За инсталация с капацитет от 1000 т твърди отпадъци на ден, съответно 10 модула по 100 т/ден, са необходими общо 98 души персонал, от които 82 специалисти пряко ангажирани в производствения процес на 3 смени.

5.3. Инсталации за плазмено третиране

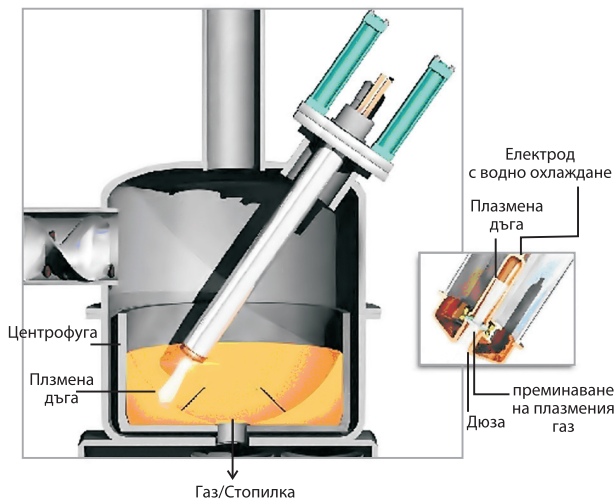
За обезвреждане на опасни отпадъци посредством плазмената технология са разработени няколко типа плазмени реактори. В списъка за технологии (Environment Australiq) постигащи висока степен на обезвреждане (разграждане) на опасни отпадъци са предложени три типа плазмени системи, а именно:

- ▶ PACT (Plasma Arc Centrifugal Treatment);
- ▶ PLASCON (In-Flight Plasma Arc System);
- ▶ STARTECH (Plasma-electric waste converter).

5.3.1. Инсталация PACT (*Plasma Arc Centrifugal Treatment*)

Технологията *Plasma Arc Centrifugal Treatment* осигурява висока температура на плазмения газ, при която се постига висока ефективност на разрушаване на замърсителите. Високата температура (6000°C) на плазмения газ в центрофужния реактор е причината за превръщането на неорганичните отпадъци в стабилна, хомогенна стъкловидна материя. Високата температура на процеса дава възможност за третиране на широк набор от слабо охарактеризирани хетерогенни отпадъчни продукти при получаване на минимално количество хомогенни отпадъци намиращи се в стабилна форма (остъклена стопилка).

Въртящия се центрофужен реактор (Фигура III-24) осигурява подлагането на остъклената стопилка и ГРЗ на действието на електродите около 15-40 пъти на минута. Центрофужните сили държат получената материя на разстояние от централната част на реактора по време на процеса. Очистването се постига чрез намаляване на скоростта на въртене на центрофужния реактор. Стопилката се отправя към централната част на реактора, откъдето попада в събирателната камера. Във всички камери се поддържа отрицателна стойност на налягането за предотвратяване изпускането на замърсители извън пещта.



Фигура III-24. Центрофужен реактор

Газовете преминават от първичната към вторичната камера за третиране, която е оразмерена с капацитет да задържа газовете за минимум 2 сек. при 1000°C с цел постигане ефективност на деструкция от минимум 99.99%. За разлика от инсинераторите тук енергията достъпна при високи температури е много по-голяма. Само около 23% от теоретичната топлина от горенето е достъпна над 1200°C , когато метана гори с въздух при 140% стехиометрично съотношение на кислорода. Дисоциацията на азота, въздуха и подобни газове при вече достъпни температури от около 6000°C е резултат от използването на около 91% от достъпната енергия при температура над 1200°C . Температурата в първичната камера за третиране може да се увеличава или намалява, без да се променя количеството на изходящите газове.

Предимства на *Plasma Arc Centrifugal Treatment*:

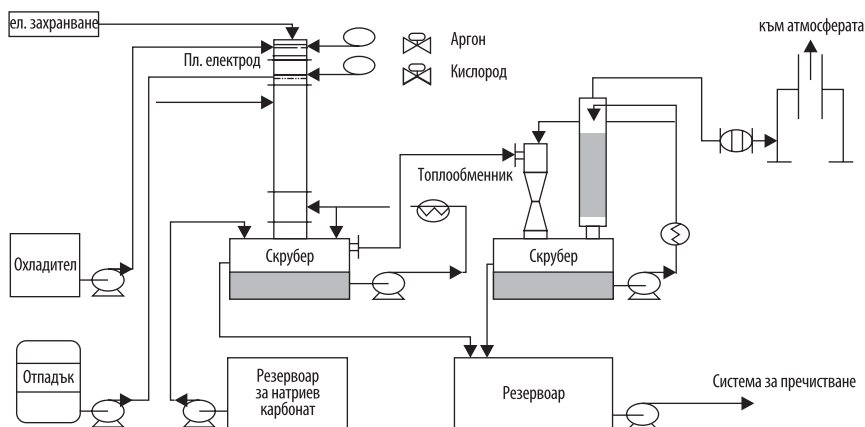
- ▶ Непрекъснатото почистване на метала от реактора без спиране на системата е възможно благодарение на въртящата се пещ;
- ▶ паралелно работещите електроди в зависимост от вида на подаваните отпадъци автоматично се превключват в различни режими с цел постигане на висока ефективност на работа;
- ▶ Съдовете (варелите) с отпадъците се поставят (зареждат) в системата затворени, като така се изключва възможността за директна експозиция на персонала на въздействието на опасните вещества;

- ▶ Не се изисква разделянето на горими (възпламеними) от негорими материали;
- ▶ Получената стопена маса се изолира и охлажда в самата система преди да се опакова и складира;
- ▶ Контрол на налягането с цел предотвратяване на изпускания в околната среда.

5.3.2. Инсталация PLASCON (In-Flight Plasma Arc System)

Тази технология е разработена да третира производствени отпадъци от химичната промишленост чрез използване на електрическа плазмена дъга с висока температура за тяхното разграждане.

При PLASCON технологията (Фигура III-25) течните и твърди отпадъчни потоци в присъствието на аргон се инжектират директно в плазмената дъга, при което се достигат температури над 3000°C . При тези температури органичните материали пиролизират. Органичните вещества в отпадъците се дисоциират до елементарни йони и атоми, които след преминаване през зоната за охлаждане на реакционната камера образуват прости молекули. Крайните продукти от този процес включват газове съдържащи аргон, CO_2 , водни пари и водни разтвори на неорганични натриеви соли (включително натриев хлорид, натриев бикарбонат и натриев флуорид). Не се изисква последващо третиране на крайните отпадъчни продукти.



Фигура III-25. Принципна схема на PLASCON

Времето за престой на отпадъците в реакционната камера е много кратко (приблизително 20-50 милисекунди).

Основния източник на енергия внасяна в процеса е електрическата енергия. При мощност от 150kW на инсталация PLASCON са необходими между 1000–3000 kWh електрическа енергия за третиране на 1 тон отпадъци и около 250–400 kW необходими за охлаждане. Охлаждането на системата се осигурява чрез затворен цикъл на водите.

Количеството на газовете при тази технология са много по-малко отколкото при процесите на горене и това намалява риска свързан с отделянето на емисии във въздуха и стойността на контрола на замърсяване на въздуха.

Процесите на *In-flight plasma arc treatment* са подходящи за отпадъци в течна и газообразна форма. Комбинирана с термична десорбция технологията има потенциала да осигури относително пълна деструкция на замърсителите в твърдите отпадъци.

В момента в Австралия има действаща инсталация PLASCON, която се намира в Nufarm, Laverton. Инсталацията оперира от началото на 1992 г., като е лицензирана от EPAV през 1993 г. Инсталацията в Nufarm е с мощност 150kW. Инсталацията се използва за третиране на органични отпадъци обикновено със съдържание на хлор около 30%.

Инсталацията осигурява степен на деструкция 99,99999 %. Според информацията цената за почистване на тон пестициди е около 1500–2000 \$ /t.

Предимствата на PLASCON спрямо останалите технологии са :

- ▶ ниската стойност на необходимото оборудване;
- ▶ инсталацията може да бъде спряна и отново пусната за секунди, тъй като за стартиране на процесите се използва електрическа енергия;
- ▶ инсталацията е снабдена със система за контрол на процеса, с която се изключва възможността от изпускане на непълно третирани отпадъци в случай на авария или други причини;
- ▶ емисиите генерирани от инсталацията са под нормите определени за емисии във въздуха съдържащи аргон, кислород, водни пари и въглероден диоксид;

- ▶ образуването на диоксини се избягва чрез експлоатация в пиролизни условия.

Като недостатък на технологията може да се посочи възможността за третиране само на отпадъци в течна и газообразна форма. Твърдите отпадъци могат да се третират при комбинация с други технологии.

5.3.3. Инсталация *STARTECH* (*Plasmaelectric Waste Converter*)

Плазмения преобразувател е разработен от *Startech Environmental Corporation*, САЩ. Плазмената система е проектирана да третира опасни и/или неопасни отпадъци, както заедно, така и поотделно. *Startech* има споразумение с *Zealmore Pty Ltd* за продажбата и внедряването на плазмената технология в Австралия (Schallhammer, 1997).

Процесът на плазмено преобразуване се базира основно на пропускането на газ през електрическо поле за получаване на „плазма“. Системата оперира при температури между 3 000÷5 000°C и нормално атмосферно налягане.

Системата за плазмено преобразуване разработена от *Startech* може да бъде описана, като пиролизна система, където отпадъците се разграждат до техните основни компоненти, а генерираните отпадъчни газове могат да се използват като гориво. В тази връзка разглежданата технология е по-близка като процес до *PACT*, отколкото до *PLASCON* технологията.

Плазмената система може да преработва отпадъци в твърда, течна или газообразна форма, поотделно или едновременно.

Внедрена инсталация за плазмено преобразуване на фирмата *Startech* има в Канада и САЩ.

Приблизителната цена на инсталация с капацитет 180кг/ч е \$1,6млн. При инсталации с капацитет от над 2000 т/ден цената за третирането на 1 тон отпадъци е приблизително \$375, като тази цена зависи от вида (типа) на отпадъците.

Предимства

- ▶ Висока ефективност на разграждане на УОЗ;
- ▶ Не се генерират отпадъчни емисии във въздуха (без нужда от комин);

- ▶ Няма необходимост от последващо депониране на отпадъчните продукти;
- ▶ Изключително гъвкава система по отношение на отпадъчния поток;
- ▶ Възможност за събиране и съхранение на генерирания плазмено преобразуван газ и използването му като гориво;
- ▶ Надеждна система за контрол на модулите за плазмено преобразуване чрез използване на програмируеми логически контролери (PLC) на база персонален компютър;
- ▶ Висок и дълготраен социален ефект;
- ▶ Малки размери на инсталацията;
- ▶ Не се налага вкарването на допълнителна топлина и кислород в процеса (както при термичното изгаряне).

Недостатъци:

- ▶ Данните от съществуващите пилотни и 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.

Цената за почистване на 1 тон пестициди варира между \$1500-2000/тон.

Инсталацията за плазмено преобразуване постига ефективност на деструкция >99,9999%.

6. Метод „LTR2“

6.1. Същност

Технологията LTR2 (Low temperature rinsing and recovery) представлява ниско температурно измиване и повторно използване на компонентите. Тя е създадена като алтернатива на високо температурното изгаряне на масла и течности съдържащи ПХБ. Едно от големите предимства на процеса е, че електрическото оборудване може да бъде на самото място или в стационарна инсталация, събираща оборудването и замърсените масла, след което се подлагат на пълно почистване. Технологичният процес минава през няколко фази.

Първа фаза – Очистване на трансформаторното оборудване с цел повторното му използване. След дрениране на трансформаторното масло замърсените с ПХБ части се промиват многократно със специален почистващ флуид – солвент при атмосферно налягане и температура около 80°C. Солвента абсорбира ПХБ после се подлага на дестилация до отстраняването им и отново се връща в процеса. В зависимост от степента на замърсяване с ПХБ се прилага до няколко дневно промиване след което, трансформатора е готов за повторно пълнене с масло несъдържащо ПХБ.

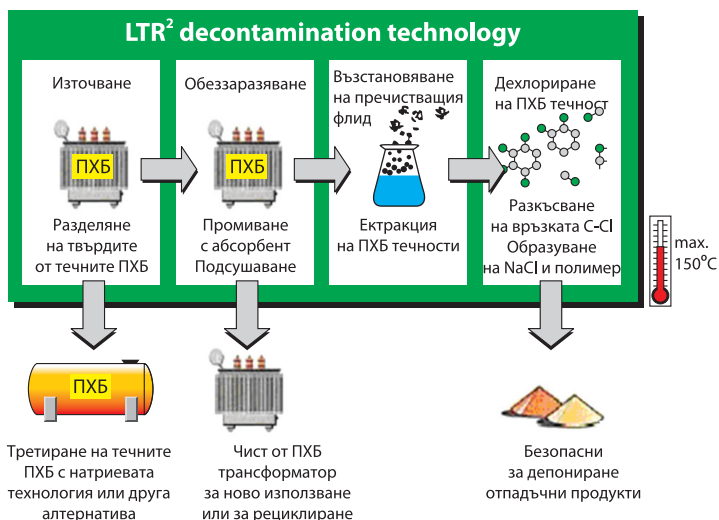
Втора фаза – това е фазата, при която се очистват замърсените трансформаторни масла. Очистването се постига с метален натрий, който трябва да бъде диспергиран в подходящ инертен органичен солвент до частици 5 – 10 микрометра, които предоставят по голяма контактна повърхност. Температурата на абсорбционния процес се поддържа в диапазона 120 — 140°C, което е едно от предимствата на процеса, защото позволява по лесно отвеждане на топлината и охлаждане на системата. Последното обстоятелство позволява еднопосочност на реакцията като се намалява образуването на халогенирани странични продукти.

Същността на процеса е образуването на натриеви хлорирани съединения, чиито йонни връзки са по-здрави (411kJ/mol) от връзките хлор – въглерод (324kJ/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 от абсорбционния процес е образуването на утайки от натриеви соли и различни ароматни не халогенирани въглеводороди. Количеството на тези утайки зависи от съдържанието на ПХБ в почиствания отпадък, от качеството на солвента и условията на протичане на процеса. Обикновено при отпадък със съдържание на ПХБ от 1000 ppm утайките са до 1% от обема на отпадъка.

Трета фаза – тя включва обработката на утайките. Възможно е тяхното изгаряне или рециклиране на неорганичните продукти и натрия, който може да се върне в процеса.

Процеса LTR2 е достъпен и чрез мобилна станция, с дължина 15 метра. Това елиминира опасността от транспортиране на опасните материали. Мобилната станция има възможност да преработва три тона отпадъци съдържащи ПХБ на ден.

6.2. Принципна технологична схема



Фигура III-26. Принципна технологична схема на технологията LTR²

При третиране на замърсено със 100 000 ppm ПХБ оборудване, концентрацията намалява както следва: първия ден – 10 000 ppm, втория ден – 100 ppm, третия – 1 ppm.

Опити проведени с канадската мобилна станция на фирма „Kinectrics“ показват успешна редукция на ПХБ съдържащи течности от 50 000 ppm до по-малко от 2 ppm както е показано в таблица 19. При теста е използван чист ПХБ (Aroclor 1242) добавен с различна концентрация в масло. Резултатите от анализа на ефективността на процеса при разрушаване на ПХБ са представени в Таблица III-15. Резултатите от тестовите на емисиите на мобилната инсталация за наличието на ПХБ, бензен и толуол са представени в Таблица III-16.

Таблица III-14. Условия на експеримента (концентрация на Aroclor 1242)

Опит №	Масло (kg)	Aroclor 1242 (kg)
A1	300	12
A2	300	15
A3	300	15
B1	700	35
B2	700	35
B3	700	35

Таблица III-15. Резултати от анализа на ПХБ съдържащи масла след пречистването им по LTR2 Технология

ПХБ	Опит №А1 (µg/kg)	Опит №А2 (µg/kg)	Опит №А3 (µg/kg)	Опит №Б1 (µg/kg)	Опит №Б2 (µg/kg)	Опит №Б3 (µg/kg)
Aroclor 1242	<2	<2	<2	<2	<2	<2
2-СВ	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
3,3'-СВ	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,4,5-СВ	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,3,4,4'-СВ	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,3',4,5',6-СВ	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,2',3,3',6,6'-СВ	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,2',3,4',5,5'-СВ	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,2',3,3',4,4',5,5'-СВ	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,2',3,3',4,4',5,5',6,-СВ	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,2'3,3'4,4',5,5,6,6'-СВ	неоткр.	неоткр.	неоткр.	неоткр.	неоткр.	неоткр.

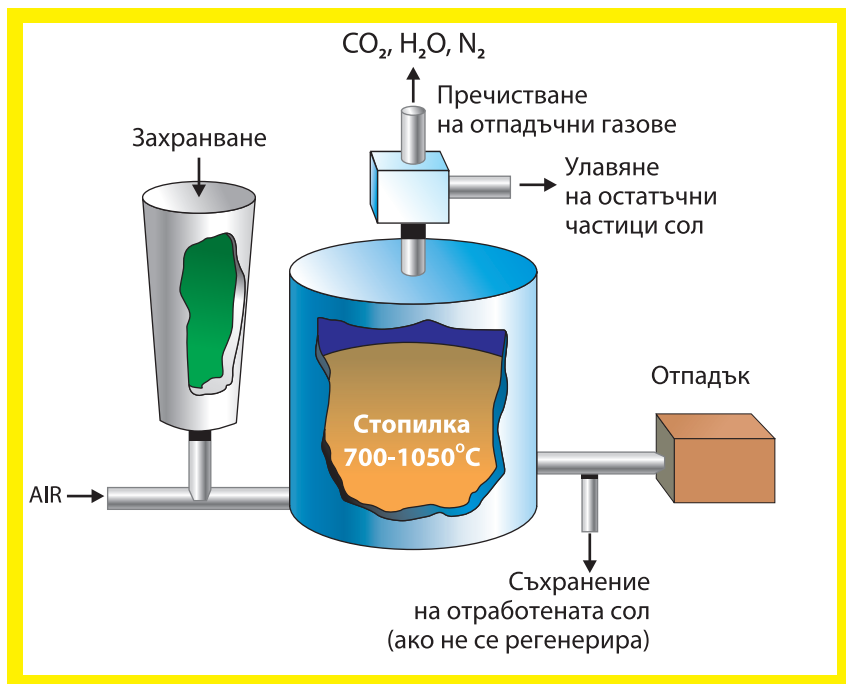
Таблица III-16. Съдържание на ПХБ, бензен и толуол в Емисиите от мобилната станция по време на провеждане на опитите

Опит №	ПХБ		бензен		толуол	
	Ниво ng/sec	ng/sec	ниво mg/sec	mg/sec	ниво mg/sec	mg/sec
Опит №А1	3.00E-7	2.20 E-6	2.1 E-1	1.50 E-6	4.30 E-2	3.10 E-7
Опит №А2	1.5 E-7	1.10 E-6	<0.01	<2.0 E-8	<0.001	<3.0 E-9
Опит №А3	6.1 E-7	4.40 E-6	<0.01	<3.0 E-8	8.00 E-3	<6.0 E-8
Опит №Б1	8.00 E-8	6.10 E-7	2.00 E-3	1.60 E-8	<0.001	<6.0 E-9
Опит №Б2	2.3 E-5	1.60 E-4	6.63 E-0	4.80 E-5	1.87 E-1	1.40 E-6
Опит №Б3	7.8 E-7	5.70 E-5	3.14 E-1	2.30 E-6	<0.017	1.20 E-7

7. Метод „Окисление в стопилка“ (Molten Salt Oxidation)

7.1. Същност

Процеса на окисление в стопилка (MSO) е термичен процес без горене, при който се постига максимално висока ефективност на разграждане на органичните съединения в смесени отпадъци, опасни отпадъци и експлозиви. Чрез технологията може да третират широк набор от твърди, течни и газообразни отпадъчни потоци при значително по-ниски температури от тези при инсинерация, което от своя страна води до по-малки стойности на неорганизираните емисии и примеси в отпадъчните газове. Радионуклеиди, метали и други неорганични съединения, които може да се съдържат в отпадъчния поток се улавят и задържат от солта. Киселинните газове (хлорни, флуорни, бромни, фосфорни и серни) се пречистват и улавят в солта под формата на хлориди, флуориди, бромиди и сулфати.



Фигура III-27. Принципна схема на процеса на „Окисление в стопилка“

При тази технология (Фигура III-27) хлорорганичните отпадъци се впръскват в реактор в присъствието на въздух под пласт от алкална стопена сол, която обикновено е натриев карбонат, където при температура от 900°C до 1000°C всички органични съединения се преобразуват до CO₂, N₂ и вода. Генерираните отпадъчни газове от реактора първо се третират за отстраняване на водните пари и на евентуално увлечени частици от пласта алкална сол, преди отвеждането им към системата за очистване на отпадъчни газове. Халогените и хетероатомите (като сярата) се преобразуват до киселинни газове, които след това се пречистват и улавят от алкалната сол под формата на NaCl и Na₂SO₄. Всички неокисляеми неорганични съединения, тежки метали и радионуклеиди се задържат от солта, под формата на метали и оксиди.

Голямата термална маса на стопилката предоставя стабилен (устойчив) трансфер на топлина и осигурява постоянна температура. Поради тази причина технологията толерира резки колебания или

промени в технологичния процес.

Окислението в стопилка е процес без горене състоящ се в каталитично окисляване на течната фаза. При процеса на окисление в стопилка се генерират по-малко отпадъчни газове в сравнение с инсинерацията, като една от причините е, че не се изисква добавянето на допълнително гориво за поддържане на пламъка. Процеса протича при температури стотици градуси по-ниски, отколкото тези при инсинерацията, при което освен всичко друго се минимизират и емисиите на радиоактивни частици от смесените отпадъци. Киселинните газове се очистват чрез алкални соли, което елиминира нуждата от допълнително очистно съоръжение. Процеса на окисление в стопилка много лесно покрива всички нормативни екологични изисквания, тъй като не се категоризира като „инсинератор“ и свързаните с неговата реализация и експлоатация трудности.

Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) е разработила интегрирана пилотна инсталация, като са извършени тестове и демонстрации при строго контролирани (експериментални) условия. Основната цел на демонстрациите е идентификацията на най-подходящите отпадъчни потоци и/или видове отпадъци за третиране по метода *Окисление в стопилка (MSO)*.

7.2. Принципна технологична схема

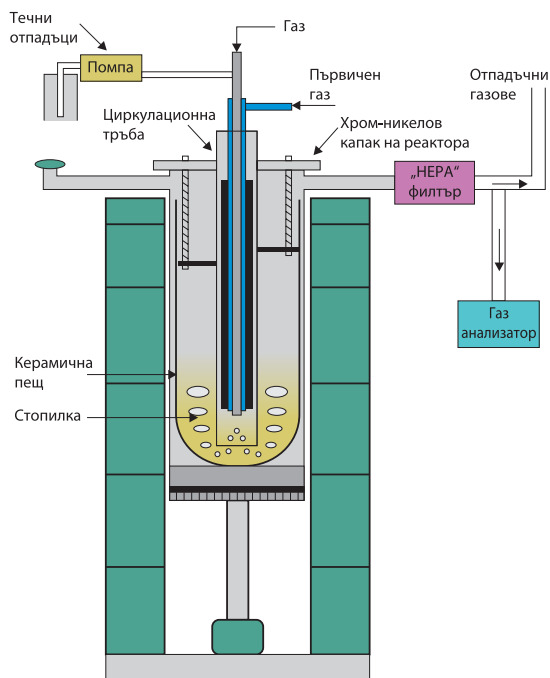
На Фигура III-28 е представена принципната технологична схема на интегрираната система за окисление в стопилка.

Интегрираната *MSO* система се състои от няколко подсистеми. Това включва реактор, система за третиране на отпадъчните газове, система за рециклиране на солта, оборудване за предварителна подготовка на отпадъците и система за „оформяне“ на крайния продукт.

Системата за подготовка на отпадъка включва съдове за отпадъка, центрофуга за разделяне на твърди от течни отпадъци и трошачка за редуциране на размерите на твърдите отпадъци. Отпадъците се подават към реактора в присъствието на въздух, посредством система за впръскване, проектирана за твърди и течни отпадъчни потоци и имаща пропускателна способност от над 7 kg/h за хлорни съединения. Генерираните отпадъчни газове напускащи реактора се отвеждат в системата за очистване на отпадъчни газове за отстраняване на евентуално увлечени солни частици, водни пари, както и следи от CO и NOx. При подаването на отпадъците в реактора остатъци от неорганични ком-

поненти също се задържат в пласта сол, което налага периодичната подмяна на солта за постигане на оптимална ефективност. Много от металите и/или радионуклеидите уловени и задържани в солта имат опасни и/или радиоактивни свойства, поради което отстраняването на употребената сол създава голям вторичен отпадъчен поток.

Системата за рециклиране е необходима за отделянето и/или минимизирането на количеството на отпадъците и за намаляване на внасянето на „свежа“ сол в системата. Отделените неорганични отпадъци се включват в крайния отпадъчен поток за последващо третиране.



Фигура III-28. Принципна схема на интегрирана система за окисление в стопилка

Реакциите при MSO процеса протичат в реактор висок 2,74 м. Реакторът е изработен от плътен материал (Inconel 600), като са направени тестове за корозия със смесени соли от Na_2CO_3 и NaCl при операционна температура. Опасността от корозия е най-голяма при наличие на NaCl , поради което за удължаване на живота на реактора е нужно да се поддържат ниски нива на това съединение.

За подържане на температурата се използва система от нагреватели захранвани с електрическа енергия. Системата от нагреватели се състои от две основни части: едната част покрива горната половина на реактора, а втората долната половина на реактора. Поддържането на определена температура на реактора се извършва чрез система за контрол. Нагревателите са отделени в няколко зони, като всяка една се контролира при температура, която се определя от вградени в реактора датчици. Реактора може да се охлажда чрез обдухване с въздух над повърхността на реактора и под нагревателите. Охлаждането става задължително, когато в реактора се третира органични съединения, тъй като те имат висока калоричност при изгаряне. Реакторът е снабден със система (тръба) за отвеждане на отработената сол. При отстраняване на отработената сол определено количество замразена сол се полага в системата за захранване, като се нагрява предварително от отделен нагревател. При това положение цялото количество отработена сол съдържаща се в реактора се отвежда върху специална плоскост намираща се в специален съд. След като солта се охлади целия събирателен съд заедно със съдържимото в него се отвежда към системата (етапа) за рециклиране с цел извличане на солта.

Системата за третиране на отпадъчни газове има за цел улавянето на увлечени частици сол, водни пари, СО и NOx от отпадъчните газове. Системата се състои от следните елементи: система за охлаждане, въздушен цилиндър и съд за събиране на отработената сол, керамичен филтър, топлообменник и кондензатор, електрически нагревател, НЕРА филтър и каталитичен конвертор.

Отпадъчните газове напускащи реактора се охлаждат до 500°C посредством система за охлаждане. Системата за охлаждане се състои от две концентрични тръби, между които има празно пространство, в което се пропуска въздух, който охлажда газа преминаващ през тръбите. При охлаждане на газа, съдържащата се в него сол „полепва“ по стените на съответната тръба. Полепналата по тръбите сол се отстранява посредством телена четка задвижвана чрез въздушен цилиндър. При движение на четката напред солта попада в реактора, а при движение назад в съда за събиране на отработената сол. Най-малките частици ($<0,5\mu\text{m}$) от увлечената сол се улавят от керамичния филтър. Шест силиконови карбидни филтъра работят в импулсен режим с въздух под налягане за отстраняване на втвърдената сол, ко-

гато пада на налягането върху елементите достигне 2.74 kPa. Газът се поддържа при температура от около 300° C, което осигурява над точката на оросяване (50°C) избягване на кондензацията на водата, при което солта остава суха.

Очистените отпадъчни газове се охлаждат до 100°C посредством топлообменник. Влагата се отстранява, когато газът е охладен до 2°C, чрез кондензатор с пропилен гликол. Газът след това се загрява до 30°C чрез електрически нагревател, след което постъпва в „НЕРА“ филтъра. „НЕРА“ филтъра има две основни цели — явява се допълнителен филтър на каталитичния конвертор и бариера за остатъчните частици в отпадъчните газове. По този начин се изключва възможността частици сол да напускат системата за третиране на отпадъчните газове. Каталитичния конвертор е проектиран да понижава CO с 50000ppm и NOx с 30000ppm. Той също е оборудван със система за впръскване на амоняк, в която става превръщане на NOx в N₂ и H₂O посредством селективна каталитична редукция.

Отработената сол се извежда от реактора, охлажда се и се отвежда към система за рециклиране на солта, където става почистването ѝ от метали, радионуклеиди и други минерални остатъци. Очистената сол след това отново се използва в процеса на работа.

Системата за рециклиране на солта включва следните процеси: разтваряне на солта, коригиране на рН, химична редукция, коагулация, филтрация, йонообмен и сушене. В процесите се използват дитионити за промяна на степента на окисление на металите с цел потискане на тяхната разтворимост във вода. Разтворът след това се филтрува за отстраняване на неразтворимите и утаени материали, в които се съдържа цялото количество минерални остатъци съдържащи се в отпадъците постъпващи на вход на реактора. Това включва пепели, метали и повечето от радионуклеидите. Този филтърнен кек се отвежда към системата за формиране на крайния отпадък.

Получения след филтруване разтвор се подлага на сушене, като солта се връща в реактора, ако концентрацията на натриев карбонат е висока.

В този етап филтърния кек преминава под формата на малки керамични топчици, в които се съдържат токсичните метали и радионуклеиди. В тази форма всички опасни и токсични елементи съдържащи се в него са имобилизирани. Под такава форма крайния отпадък може да бъде депониран, като такъв с много ниско ниво на токсичност.

Предимства:

- ▶ Евтина цена;
- ▶ Лесна експлоатация;
- ▶ Голяма гъвкавост по отношение на отпадъчния поток;
- ▶ Пълна деструкция на органичните отпадъци.

Недостатъци:

- ▶ Генериране на големи количества отработана сол;
- ▶ Необходимост от постоянно добавяне на сол;
- ▶ Потенциал за генериране на диоксини и фурани;
- ▶ Малък опит при обезвреждане на УОЗ.

Цената за обезвреждане на тон органични отпадъци варира между US\$1000-1500, в зависимост от съдържанието на хлор в отпадъците и капацитета на инсталацията, като в тази цена не са включени цената на почистване на отпадъчни газове, експедиция, управление и транспорт на генерираните твърди отпадъци, цена за възстановяване на нарушените територии.

Технологията постига ефективност на разграждане от 99.999%. Ефективността на разграждане може да се определи само ако всички остатъци от процеса се анализират за присъствието на неразградени химични вещества. Опасност по време на процеса представлява възможността от експлозия на нагорещените пари, когато се обработват течни отпадъци.

8. Метод „Електронно разтваряне“

8.1. Същност

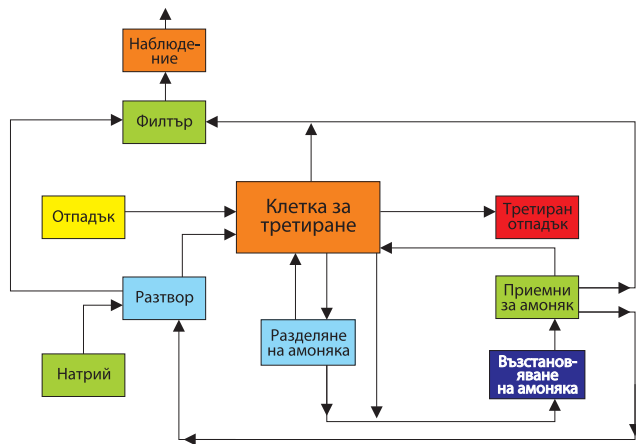
Технологията SET (Solvated Electron Technology) се предлага за деструкция на голям брой отпадъци в т.ч. пестициди, ПХБ, експлозиви, утайки, замърсени почви и др.

Същността на процеса е свързването на халогенните атоми до метални соли чрез използването на редукционни 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 допълни-

телно обработване за отстраняване на металните соли и рециклиране на амونياка.

8.2. Принципна технологична схема

На Фигура III-29 е представена принципната схема на процеса.



Фигура III-29. Блок-схема на технологията с електронно разтваряне

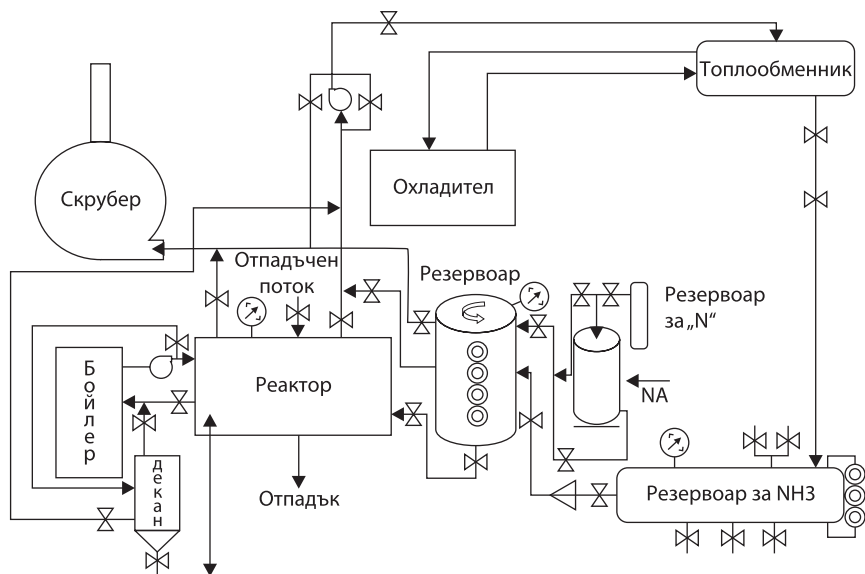
В основата на процеса е загряването на разтвор на Na и разтварянето му в безводен втечен амоняк, при което се получава дисоцииран разтвор. Получения разтвор се подава в реактор, където протича дехалогенирането на органичния замърсител, след което се извършва сепариране, при което продуктите на реакцията се отделят, а амونياка се подлага на допълнително сепариране, при загряване до 50°C, за отделяне на водата от амониачните пари, които се подлагат по-нататък на кондензация и се връщат в процеса. Отпадъчните газове преминават през филтър с активирания 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, а утайките, съдържащи метални соли се подлагат на пречистване.

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

- ▶ очистване на 10 000 т замърсени почви в Хавай и Охайо, САЩ (\$600–1000 /т) и за пестициди (\$1000/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.

На Фигура III-30 е представена принципна технологична схема на пилотна инсталация за електронно разтваряне.



Фигура III-30. Принципна технологична схема на пилотна инсталация за електронно разтваряне

Целта на изградената от *Envirocare of Utah, Inc. (Envirocare)* и *Commodore Advanced Sciences Inc. (Commodore)* пилотна инсталация е определяне на приложимостта на технологията за третиране на смесени органични отпадъци. Около 27 kg смесени органични отпадъци под формата на суспензия (~75% течна фаза) са третирани по време на работа на пилотната инсталация, като на вход са определени концентрациите на Фреон -113 ($84,9 \div 467,1$ mg/kg), 1,1,1-трихлороетан ($111,2 \div 413,8$ mg/kg) и трихлоретилен ($77,1 \div 189,3$ mg/kg). Определените след процеса на електронно разтваряне концентрации на

анализираните съединения показват висока степен на ефективност на разграждането им, съответно 99,98% за Фреон-113 и 1,1,1-трихлороетан и 99,96% за трихлоретилена. Крайните концентрации на тези съединения са много под Световните стандарти (UTS), които за Фреон-113, 1,1,1-трихлороетан и трихлоретилена са съответно 30 mg/kg, 6 mg/kg и 6 mg/kg.

По време на работа на пилотната инсталация за електронно разтваряне е третиран също и 1,4 –дихлоробензен, като постигнатите крайни концентрации са много под границата на откриваемост.

Предимства:

- ▶ Гъвкава по отношение на отпадъчния поток;
- ▶ Не се формират диоксини и фурани;
- ▶ Доказана в практиката.

Недостатъци:

- ▶ Необходимост от етап на изсушаване;
- ▶ Използването на Na и амоняк изисква повишено внимание по отношение на безопасността;
- ▶ Инсталацията работи под високо налягане.

От желаната 100% ефективност на метода при опитите с диелдрин и др. е постигната 86% ефективност, като няма информация за химичния състав на течните, газообразните и твърдите отпадъци от процеса. На Фигура III-31 е представена снимка на инсталация за електронно разтваряне.



Фигура III-31. Общ изглед на инсталацията за електронно разтваряне

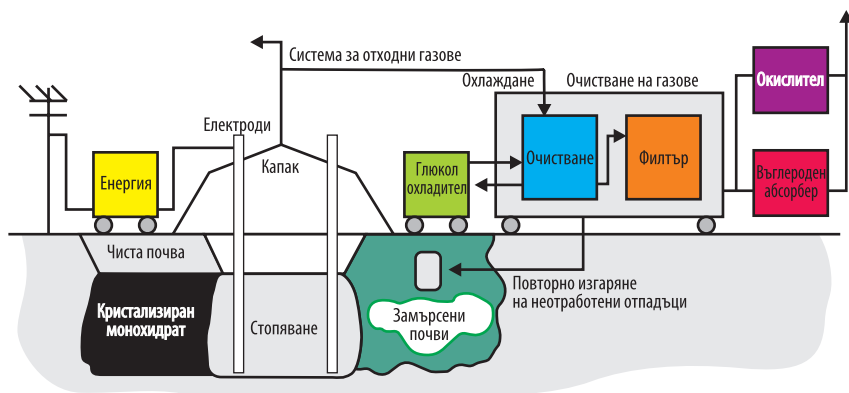
9. Метод „Встъкляване“ (GeoMelt™ Process)

9.1. Същност

Разглежданата технология се използва за третиране на опасни, радиоактивни и смесени отпадъци, както и за третиране на замърсени с устойчиви хлорорганични замърсители почви. Тази технология може да се прилага, както по in-situ, така и ex-situ метод. При метода „in-situ“ на терена, който ще се очисти, се поставят графитни електроди, които могат да покачат температурата до 1700°C. В резултат се постига пълно разрушаване на органичните съединения в условия на пиролиза и каталитични реакции, докато неорганичните остават имобилизирани в стъклената матрица при охлаждането.

9.2. Принципна технологична схема

На Фигура III-32 е представена принципна технологична схема. За функционирането на системата е необходим трифазен ток. Захранването на системата с трифазен ток се осигурява или от енергийната мрежа или от дизелов генератор, като в последствие трифазният ток се конвертира в двуфазен, който след това захранва електродите. Консумацията на енергия варира между 500–800 kWh/t.



Фигура III-32. Принципна схема на работа на „GeoMelt™“

Системата за улавяне на отпадъчни газове има за цел да събира газовете генерирани от зоната на третиране. Системата за улавяне на отпадъчни газове има формата на „капак“ и покрива изцяло терито-

рията, над която се извършва процеса на „встъкляване“. В системата се поддържа слаб вакуум с цел по-лесното улавяне на отпадъчните газове, които след това се отвеждат в система за тяхното почистване.

Процесът се извършва при температури 1400-2000°C. Капацитетът на инсталацията варира между 3-5 тона/час.

Важно предимство на технологията пред другите технологии е нейната гъвкавост спрямо отпадъчния поток, тъй като чрез нея може спокойно да се третира широк набор от отпадъци и замърсени почви, което елиминира нуждата от дейности по съхранение, сортиране и др. Важно предимство е и факта, че оборудването може много лесно да се пренася посредством автотранспорт до съответното местоположение на замърсена територия, склад и т.н.

Технологията успешно третира всички класове замърсители, включително органични съединения, тежки метали и радиоактивни материали. Това е една ефективна технология по отношение на обезвреждането на пестициди, хербициди, ПХБ, арсен, олово, живак и трансуранови съединения.

Разглежданата технология е внедрена още през 1990 год., като успешно са завършени множество проекти в САЩ, Австралия и Япония.

В Австралия процесът е избран като предпочитана технология за ремедиация на места замърсени с хексахлорбензен. В Япония технологията е използвана за ремедиация на свързаната с дейността на инсинераторна система замърсена територия. В САЩ технологията успешно се е справила с обезвреждането на замърсени с радиоактивни материали почви.

Засага процесът не е приложен за почистване на пестициди или ПХБ, но фирмата твърди, че това е възможно, като се предлага 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.

Инсталацията се предлага и мобилна, като третирането на отпадъчните газове се извършва на място.

Предимства:

- ▶ Приложима за широк диапазон от хлорорганични съединения;

- ▶ Висока ефективност на разграждане на УОЗ;

- ▶ Доказана в практиката.

Недостатъци:

- ▶ Процесът не е приложен за обезвреждане на пестициди;

- ▶ Потенциал за генериране на диоксини и фурани;

- ▶ Генериране на емисии;

- ▶ Повишени мерки за безопасност при експлоатация, поради използването на високи температури.

До днес над 25 000 тона замърсени почви са били успешно третирани използвайки разглежданата технология. Примери за замърсени терени, третирани чрез GeoMelt технологията са:

- ▶ 4350 тона замърсени с пестициди почви (в т.ч. хлордан, ДДТ, диелдрин и малки концентрации на диоксини и фурани) и тежки метали (арсен, кадмий, хром, олово и живак) в *Ledge, Michigan, САЩ*;

- ▶ 7000 тона замърсени с ПХБ почви в *Spokane, Washington, САЩ*;

- ▶ 5440 тона почви замърсени с пентахлорфенол, ДДТ, хексахлорбензен, диоксини и широк набор от други пестициди *Salt Lake City, Utah, САЩ*;

- ▶ 5400 тона почви, стомана, варели и др. замърсени с плутоний и уран на *Maralinga Taranaki Pits* в южна Австралия;

- ▶ 500 тона почви замърсени с плутоний, уран, тежки метали и фосфати.

Технологията постига ефективност на разграждане на устойчиви органични замърсители >99,99%.

10. Метод „Междинно електрохимично окисление (CexOx)“

10.1. Същност

Технологията на електрохимично окисление е била първоначално разработена за високо ефективно превръщане на широк диапазон от радиоактивни органични отпадъци в приемливи за околната среда вещества. При този метод се използва електрохимична клетка,

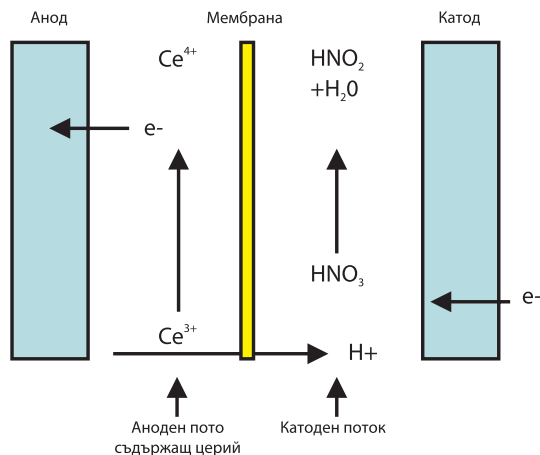
в която от анода се генерират окисляващи частици в кисела среда (HNO_3). Тези частици заедно с киселината атакуват органичните съединения, като ги превръщат във въглероден диоксид и неорганични хлорни, азотни, серни и т.н. йони. Електрохимичната клетка се използва за получаване на различни видове окислителни върху анода в киселинни разтвори. Тези окислителни и киселината (обикновено се използва азотна) атакуват всички органични съединения, като превръщат повечето от тях до CO_2 , вода и неорганични йони при ниски температури (по-малки от 80°C) и атмосферно налягане. Съдържанието на органични вещества (разтворими или неразтворими; течни или твърди) в горивата може да варира между 5 и 100% без да се отразява съществено на процеса.

Процеса *CerOx* се базира на окислението на органичните вещества с използване на катализатор. Катализатора използван в процеса е церий (метал от групата на лантаноидите). При стартиране на процеса церия 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 електрохимична клетка, където се окислява до 4+ валентност, след което реакцията се повтаря.

10.2. Принципно технологична схема

CerOx технологията е патентована от *CerOx Corporation* (US Patent 5,707,508).

При процеса *CerOx* се използва електрохимична реакция за получаване на активен реагент разрушаващ отпадъците. Протичането на тези реакции се извършва в електрохимична клетка. Наличното оборудване необходимо за електрохимично окисление до момента се състои от сложни машинни части, което в резултат води до неговото оскъпяване. *CerOx Corporation* е усъвършенствала един от основните компоненти на оборудването позволяващо икономическо ефективно протичане на процеса, а именно електрохимичната клетка (проектирана и патентована от *CerOx Corporation*). На Фигура III-33 е показан процеса на окисляване на церия в електрохимичната клетка (представена е само една двойка електроди).

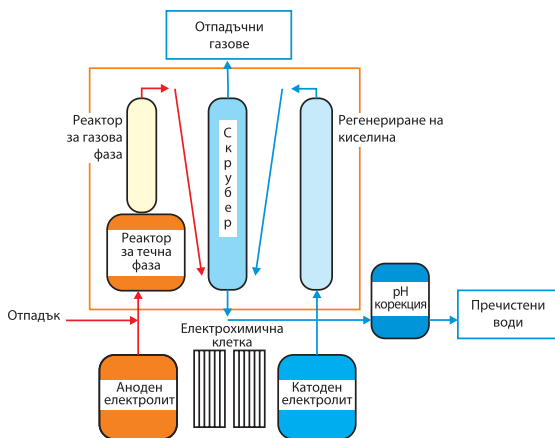


Фигура III-33. Окисление на „Ce“ в електрохимичната клетка

Церия се дисоциира на йони, когато реагира със силна киселина, като например азотната киселина. Когато се окисли до Ce^{4+} той става много силен окислител, като тази си валентност той запазва до момента, в който отдаде или приеме електрон, връщайки се Ce^{3+} .

Електрохимичната клетка никога не влиза в контакт с подадения на вход отпадъчен поток и е специално проектирана да окислява церия бързо и ефективно до валентност 4+.

На Фигура III-34е представена принципната технологична схема на процеса.

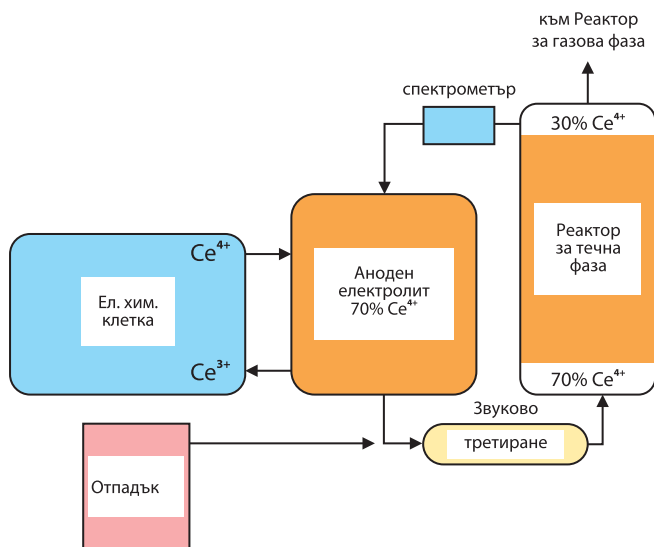


Фигура III-34. Принципна технологична схема на CerOx процеса

Електрохимичната клетка, заедно с външни модули за циркулация на електролита и неговото съхранение, впръскването на опасните отпадъци, смесване и съхранение, контрол на отпадъчните газове, регенерация на електролита, мониторинга и анализа на данните, представляват самостоятелни системи. Всяка система представлява напълно автоматизирана самостоятелна единица.

Твърдите отпадъци и шлама се хомогенизират и се внасят в системата като течни отпадъци. Системата е много гъвкава по отношение на капацитета си, тъй като е нужно единствено добавяне на допълнителна електрохимична клетка, за да се постигне желания капацитет.

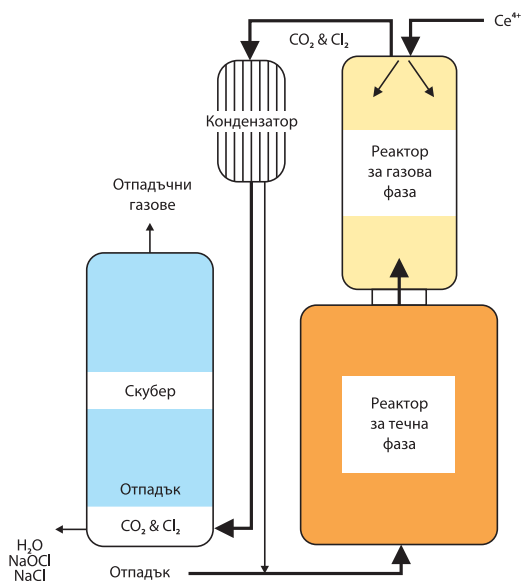
Органичните вещества се окисляват при 90-95°C, като преминават във вода и CO_2 , който се отвежда към околната среда, след подходящо пречистване. Тъй като неорганичните вещества се използват в химическата промишленост те се третира до получаване на неопасни вещества. Обезвреждането на неорганичните вещества за системи с малка мощност се постига чрез замяна на електролита и регенерация на отработения електролит (което е извършено при $\text{Ce}(\text{OH})_3$). При големи инсталации обезвреждането се извършва като непрекъснат процес посредством преминаване на потока на неорганичните вещества към модулите за тяхното обезвреждане.



Фигура III-35. Реактор за течна фаза

Повечето от процесите на третиране на отпадъците в системата се осъществяват посредством реактор за течната фаза (Фигура III-35). Всички податливи на разтваряне съставки, които кипят при температури над 100°C се третират в реактора. Анодния електролит (анолит) се поддържа при високо ниво ($\sim 70\%$ Ce^{4+}) чрез постоянно циркулиране между електрохимичната клетка и резервоара за анолит. Отпадъците се отвеждат към подавания от резервоара за съхранение анолит, след което получената смес преминава през апарат за звуково третиране, където под влиянието на интензивни звукови вълни всички частици, които трудно взаимодействат помежду си преминават в емулсия, което спомага за по-бързия контакт с Ce^{4+} . Емулсията след това се отвежда към реактора за течна фаза.

Спектрометъра се използва за измерване на нивото на Ce^{4+} напускащ реактора, като по този начин се осигурява наблюдение и контрол на третираните органични вещества. Системата автоматично регулира подаването на органичните отпадъци с цел постигане оптимална ефективност на разрушаване на отпадъците. Газообразните продукти се отвеждат до реактора за газова фаза. На Фигура III-36 са показани процесите при третиране на газообразните продукти.



Фигура III-36. Реактор за газова фаза

Системата за третиране на газообразните продукти включва кондензатор и скруббер. Кондензаторът е проектиран да „улавя“ летливи органични съединения – пропускателни CO_2 и хлора към скруббера. След скруббера се оформят два потока – CO_2 се освобождава в атмосферата, а водата и малки количества от NaOCl и NaCl , посредством канал се отвеждат към Ce/Ox системата.

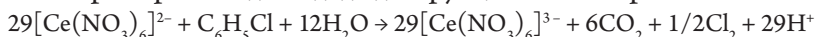
В реактора за газова фаза противопоточно се подава Ce^{4+} , което предизвиква преминаването му от течно в газообразно състояние, което позволява Ce^{4+} да окисли органичните съставки. В реактора се образуват малки количества летливи органични съединения (ЛОС), които се отвеждат към кондензатор, който е проектиран да кондензира евентуално емитирани ЛОС и да ги връща обратно в реактора.

В скруббера се осъществява обезвреждането на хлора от газовете напускащи реактора. Хлора се освобождава при реакциите протичащи между всички хлорсъдържащи съединения съставлящи постъпващия отпадъчен поток. В скруббера хлора се обезврежда посредством разтварянето му във вода и последваща неутрализация с NaOH .

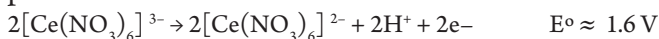
The Ce/Ox Process се базира на следните четири основни химични реакции:

1. Деструкция на органичните отпадъци посредством окисляване с церий.

Като пример може да се даде деструкцията на хлорбензена:



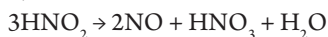
2. Електрохимична регенерация на Ce върху анод с платиново покритие:



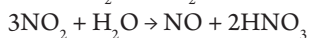
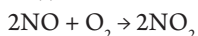
3. Съответната катодна реакция е редукцията на азотната киселина до азотиста киселина:



4. Възстановяване на азотната киселина от протеклия катоден процес:



Следва възстановяване чрез окисляване на NO и улавянето му във водата:



Предимства:

- ▶ Нисък потенциал за формиране на диоксини и фурани;
- ▶ Системата работи при средни операционни условия (Операционна температура $<100^{\circ}\text{C}$ и атм. налягане);
- ▶ Ниски емисии;
- ▶ Доказан в практиката — изградени модулна и мобилна инсталация.

Недостатъци:

- ▶ Липса на опит в обезвреждането на УОЗ;
- ▶ Чувствителност на електролитната клетка към твърдите частици;
- ▶ Не се постига оптимална ефективност за съединения, които не са разтворими във вода (повечето от УОЗ).

Технологията е показала висока степен на разграждане ($>99,99\%$) на органични съединения в лабораторни условия и в полупромишлено изпълнение.

По-долу са представени техническите характеристики на две инсталации за третиране на устойчиви органични замърсители по метода $\text{Ce}(\text{OH})_3$ с различен капацитет.

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 / кг (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 кг/г) 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_3 , почистващите съоръжения за отпадъчен газ и води и др.), което затруднява крайната оценка на процеса.

11. Метод Междинно електрохимично окисление „AEA Silver II“

11.1. Същност

Процесът се отнася към категорията на процесите „междинно електрохимично окисление“ и „катализирано електрохимично окисление“.

Същността на процеса се състои в химично окисление на органичните молекули посредством сребърен йон (Ag^{2+}). Това е един от най-големите окислители, който може да се генерира на анода на електрохимичната клетка във воден разтвор (Фигура III-37). Сребърните йони атакуват органичния субстрат, което води до образуването на CO_2 , вода и остатъчни соли. По време на процеса на окисление среброто от Ag^{2+} преминава в Ag^+ , като възвръща предишната си валентност в електрохимичната клетка. Това „каталитично“ използване на среброто доближава метода до процеса на междинно електрохимично окисление.

бор от хлорорганични съединения (трихлорбензен, хлорбензен, хлорфлуоробензолна киселина, дихлорметан, хлороформ, хлоретил-етил сулфид). Третираны са хлорорганични съединения в лабораторни условия (мощност 60W) и в пилотна инсталация (мощност 4kW) при Porton Down във Великобритания и в следствие в инсталация с мощност 2kW. Постигната е ефективност на обезвреждане на органичните съединения от над 99.9%.

При инсталация с мощност 4kW е възможно третирането на около 10кг органичен материал на ден, при инсталация 12kW около 29кг на ден, инсталация с мощност 400kW може да третира 1тон органичен материал на ден.

При процеса органичните материали се минерализират до CO_2 (който се изпуска в атмосферата), вода и неутрализираны соли, които се отвеждат до пречиствателна станция.

Предимства:

- ▶ Нисък потенциал за формиране на диоксини и фурани;
- ▶ Системата работи при средни операционни условия (Операционна температура $< 100^\circ\text{C}$ и атм. налягане);
- ▶ Ниски емисии.

Недостатъци:

- ▶ Чувствителност на електролитната клетка към твърдите частици;
- ▶ Не се постига оптимална ефективност за съединения, които не са разтворими във вода

12. Метод „Екстракция на разтвори“

12.1. Същност

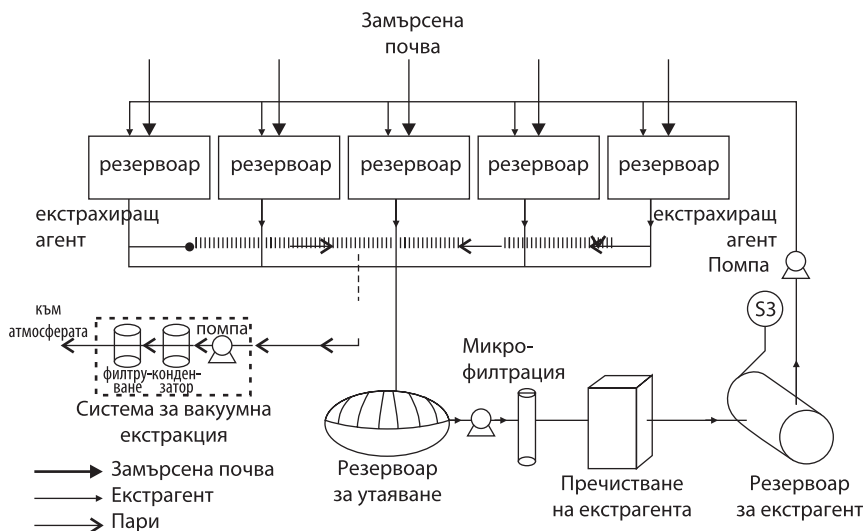
При тази технология се използват екстрахиращи химични вещества за разтваряне на определен замърсител от почвите и попадането му в крайния разтвор за обезвреждане. След този процес почвите са относително чисти и могат да се върнат обратно на естественото си място или да бъдат използвани за запълване. Тази технология може да бъде приложена при почви замърсени с пестициди.

Terra-Kleen Response Group, Inc. (Terra-Kleen) е разработила технология за екстракция на разтвори за третиране на органичните замърсители в почви. При тази технология се използва разтворител

(патент на фирмата), който извлича органичните замърсители от почвите. Разтворителя съдържащ органиката се филтрира и подлага на подходящо пречистване. Следва регенерация на разтворителя, като остатъчното количество разтворител в почвите се отстранява чрез вакуумна екстракция и биологично третиране.

12.2. Принципна технологична схема

На Фигура III-38 е представена принципната технологична схема на метода „Екстракция на разтвор“.



Фигура III-38. Принципната технологична схема на екстракция на разтвори – Terra-Kleen

Резервоарите са направени от полиетилен или стомана, като размера им варира в зависимост от предвижданото количество почви. Полиетилен или брезент се използват за покритие на горната част на резервоарите с цел задържане на евентуално изпарени органични съединения по време на третиране.

В резервоара за утаяване става отстраняването на суспендиралите твърди частици от разтворителя. Размерите на резервоара зависят от предвижданото количество суспендирани твърди частици в разтворителя.

При микрофилтрацията се отстраняват най-малките частици съ-

държащи се в разтворителя.

В етапа на пречистване на разтворителя се концентрират всички органични съставки, които са били извлечени от замърсените почви, което прави пречистения разтворител подходящ за рециклиране.

В системата за вакуумно извличане става извличането на остатъците от разтворителя в третираните почви.

Когато замърсените почви са със съдържание на влага $>15\%$, те се подлагат на изсушаване преди да бъдат третирани. Обикновено замърсената почва се полага върху пластмасови плоскости обезводнявайки се на базата на естествени процеси, като дрениране и изпарение. При третиране на големи количества замърсени почви е необходимо и добавянето на система за събиране на парите и вакуум помпа. Водата дренирана от тези почви се събира в специални съдове и се отвежда към филтър с въглен за отстраняване на нежелани частици и замърсители преди отвеждането ѝ в резервоар за съхранение и последващо използване.

След като почвите се положат в резервоарите за екстракция от горната страна на всеки резервоар се подава разтворителя. Всеки резервоар за екстракция след това херметически се затваря за недопускане на загуби (изпускане) на замърсители и разтворител по време на процеса на екстракция. Веднъж контактувал с почвата разтворителя мобилизира почвените замърсители.

Регенерацията на разтворителя се осъществява посредством: утаяване, филтрация и отстраняване на замърсителите. При този процес се отделят извлечените органични съединения и твърди частички от разтворителя. Резервоарът за утаяване има за цел отстраняването на суспендираните частици от разтворителя, който след това се подава към микрофилтрация за отстраняване на най-малките нежелани частици преди отвеждането му към етапа на пречистване на разтворителя. След етапа на регенерация разтворителя се отвежда в резервоар за съхранение.

Количествата разтворител останали в почвата след нейното третиране се отстраняват от нея посредством вакуумна екстракция и биологично третиране. По-голямата част от разтворителя се отделя от почвата чрез вакуум. Водните пари отделени от почвите се отвеждат в кондензатор, където преминават в течна фаза, а газовите емисии се третират чрез барбутиране във воден скрубър за отстраняване на остатъчните количества разтворител. Разтворителя се припомпва

към секция за пречистване на разтворителя, където се осъществява отстраняването на органичните замърсители.

Предимства:

- ▶ Доказана висока ефективност на разграждане;
- ▶ Концентрирането на ПХБ води до намаляване на цената за депониране.

Недостатъци:

- ▶ Необходимо е ПХБ да се обезвреждат посредством друга технология;
- ▶ Генерират се вторични отпадъци, които трябва да се депонират или третираат;
- ▶ Много чувствителна към рН.

Цената за третирането на 1 тон замърсени с органични съединения почви е направена на базата на 7 месечен експлоатационен период на инсталацията и е съответно 300\$, 210\$ и 170\$/т. при съответни количества на подаваната за третиране почва 500, 2000, 10 000 м³. В тези цени са включени и цената за ремедиация, подготовка на място, транспорт и съхранение на почвите.

13. Метод „Каталитично хидрогениране“

Деструкцията на хлорорганични замърсители чрез хидрогениране в присъствието на благородни метали е изследвана в продължение на много години. Основен недостатък е чувствителността на благородните метали към някои от токсичните съединения съдържащи се в отпадъците, което всъщност ограничава приложението на технологията.

Процесът на регенериране на трансформаторни масла замърсени с ПХБ се извършва чрез използване на катализатор на основата на метални сулфиди, които са толерантни към повечето „отрови“ на катализатори.

При направени тестове технологията постига ефективност на разграждане на органичните съединения (хексахлорбензен) >99,9996%.

Различни проучвания сочат, че успешното третиране на хлорорганични съединения посредством Ni-катализатор изисква определени условия за реакциите, висока температура и високо налягане.

Разрушаването на хлорорганични съединения чрез използването на катализатори на основата на Pd и Ru при меки условия все още не е приложена в практиката, поради високата им цена.

Последните проучвания са насочени към възможността за подготовка на катализатори, които да превръщат някои УОЗ в продукти намиращи по-нататъшно приложение.

За набиране на информация относно ефективността на технологията за разграждане на пестициди има изградена пилотна инсталация. Пилотната инсталация е използвана за третиране на 3000 литра замърсени с ПХБ масла с концентрации <1000ppm. Пилотната инсталация е тествана и за обезвреждането на широк диапазон от УОЗ.

Генерираните газове се отвеждат към двустепенно почистване за отстраняване на киселинните газове, като H_2S и HCl . Очистените газове след това се отвеждат към горивна камера за изгаряне на остатъчните количества водород и всички други некондензирали хидрокарбонати (метан, етан) формирани при процеса.

Постиганата от разглежданата технология ефективност на деструкция е >99,999%.

14. Метод „APEG“

Химичното дехалогениране (или дехлориране) е химически процес използван за премахване на халогените (обикновено хлор) от химически замърсители чрез водород или намаляване на основния източник съдържащ водород. Като примери за химична дехалогенизация могат да се посочат APEG (алкал-полиетилен-глюкоза) процеса и процеси на основата на каталитично разграждане (BCD), като те не включват десорбцията или екстракцията, като процеси следвани от химическо обработване на кондензираните вещества или междинните екстракти.

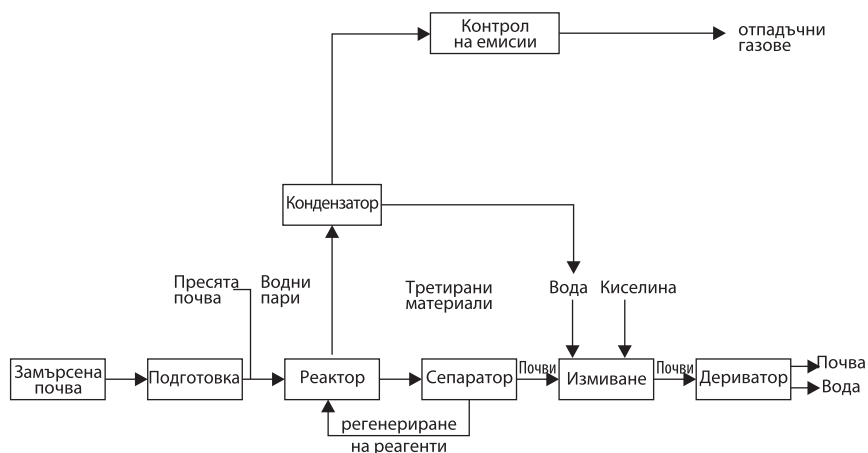
Технологията използва APEG реагент, който дехалогенира замърсителите, като се образува гликолетер и/или хидроксилат и алкални соли на металите. Като пример процеса APEG-PLUS използва като редуциращ реагент калиева основа (KOH) в смес с полиетилен гликол (PEG) и диметилсулфооксид.

Процесът се основава на реакция на замърсителите със смесен реагент – натриева (калиева) основа и полиетилен гликол (PEG) и

е предназначен за детоксикация на почви, пестициди и трансформаторни масла.

При APEG процеса замърсените почви се смесват с реагента и се загряват. По време на загряването натриевата (калиевата) основа реагира с халогените от замърсителите при образуване на гликол етер или хидрохилатни съединения и съответна натриева сол, които представляват воднорастворими вторични продукти. При този процес се постига химическо преобразуване на токсичните материали в нетоксични.

Гликолитично дехалогениране се състои от пет основни процеса: подготовка, протичане на реакциите, сепарация, измиване и обезводняване (Фигура III-39).



Фигура III-39. Блок-схема на APEG процес

Подготовката на замърсените почви се състои в изземване и пресяване за отстраняване на нежелани примеси (едри частици, камъчета и др). След подготовката замърсените почви и смесения реагент (APEG) се отвеждат в реактора, където се смесват и загряват за около 4 часа при температура около 400°C. Образуваните при нагряването пари се събират, след което посредством кондензация водата се отделя и може да бъде използвана отново в процеса, а газообразните замърсители се подлагат на почистване с активен въглен. Третирания материал се разделя от реагента в сепаратор и последния се връща в процеса. Третираните почви съдържат малко токсични химикали,

което е резултат от протичането на реакциите на дехалогенация. Получените нови химични продукти са нетоксични соли и малко токсични частично дехалогенирани органични съединения.

След етапа на сепарация към почвите се добавя водата генерирана при кондензацията на парите. Последните остатъци от смесения реагент се извличат от почвите и се връщат в рецикл. След това почвите се отвеждат към етап на обезводняване, където става разделянето на почвата от водата. Водата се третира за отстраняване на замърсителите преди отвеждането ѝ към пречиствателна станция, определен технологичен цикъл или други подходящи предназначения. Почвите се анализират за съдържание на замърсители и техните концентрации. Ако в почвите се установят концентрации на замърсители по-високи от заложените в технологията, те отново се връщат в процеса за допълнително третиране или се депонират на подходящи за целта площадки. Ако почвите са „чисти“ те може да бъдат върнати на мястото откъдето са иззети.

Въпреки че процесът е използван в САЩ за почистване на замърсени почви липсват данни за степента на почистване на емисиите, както и за специалното му приложение за обезвреждане на пестициди.

Цената за обезвреждането на хлорорганични замърсители посредством процес APEG е около 220-550 USD /t.

15. Метод „Механохимично дехлориране“

Опасните полихлорирани замърсители като полихлорирани бифенили и диоксини, пестициди като ДДТ, линдан или диелдрин, фунгициди като пентахлорфенол, разтворители като трихлороетилен са широко разпространени в компонентите на околната среда (води, почви) и причиняват сериозни проблеми на околната среда и човешкото здраве, пред които е изправено почти цялото човечество в началото на 21 век.

Наскоро разработената технология за механохимично дехалогениране постига едновременно висока ефективност и интересни икономически показатели за деструкция на полихлорирани замърсители от широк кръг замърсени материали, без това да уврежда околната среда. Това отваря нови възможности за управление на опасни отпадъци или рециклирането и повторното използване на замърсените материали в световен мащаб.

Използвайки алкални метали като магнезий или натрий като дехалогениращи реагенти в специфична комбинация с механохимичните условия във вибрационни мелници, тези токсични вещества се обезвреждат много ефективно при стайна температура и кратко реакционно време.

Процеса на обезвреждане силно зависи от комплексната структура на замърсения материал и колко силно замърсителите са свързани с него (например към глината и хуминовите киселини в почвите).

Токсичността на полихлорираните съединения се дължи на така наречения „органичен хлор“. Затова тези вещества могат да се обезвреждат чрез премахването на хлорните атоми чрез химична реакция. В резултат се отделят безвредни неорганични хлориди.

Предимствата на тази технология са ниските експлоатационни разходи, както и тези за поддръжка на оборудването, което позволява третирането на различни замърсители с единична инвестиция.

Технологията е използвана успешно за обезвреждане на замърсени почви и масла в европейски компании в малки пилотни проекти през последните години.

15.1. Същност

Третирането на замърсени с ПХБ материали или чисти ПХБ във вибрационни мелници представлява една единствена стъпка. Тези мелници функционират едновременно като високо ефективни смесващи устройства и като реактори. В същото време се разкъсва хлор-органичната връзка от прибавения метал, който се явява основен дехалогениращ агент и се отделя под формата на безопасен неорганичен хлорид. За да се осъществи процеса на дехалогениране е необходимо да се осигури донор на водород, като най-често това са алкохоли, полиетери и други.

Процеса доказва, че вътре във вибрационните мелници се извършват редица важни операционни стъпки, като кондициониране, смесване, диспергиране на замърсените материали, добавяне на реагенти и деградация на замърсителите, които ефективно са комбинирани в тази единствена стъпка. Процеса на смилане създава оптимални условия за постоянен интимен контакт между замърсителите и реагентите едновременно:

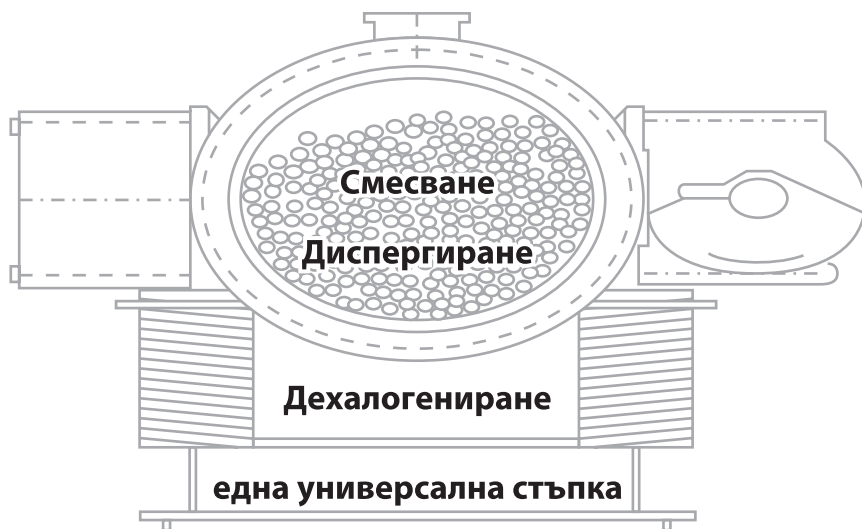
- ▶ Разбивайки съществуващите структури до молекулно ниво, и

- изключително ефикасно смесване с добавените дехалогениращи агенти.

15.2. Принципна технологична схема

Целият процес може да се характеризира като редуccionно дехалогениране постигнато при механохимични условия.

Принципната технологична схема на процеса е представена на (Фигура III-40).



Фигура III-40. Схема на механохимично обезвреждане на ПХБ с Магнезий във вибрационна мелница

Технологията предлага възможности да се третират твърди, твърдо-течни и течни замърсени материали (като почви, прахове от филтри, утайки, трансформаторни, кондензаторни и други замърсени с ПХБ масла) или чисти ПХБ. Успешно третирани с технологията са концентрации от ppb до 100% ПХБ. Използвайки DMCR чистите ПХБ могат да се конвертират до бифенил – стойностно химично съединение, което може да бъде продадено. Процеса оперира при ниски температури, обикновено стайна температура и кратко реакционно време (от минути до един час), всичко това редуцира консумацията на енергия и риска от образуване на диоксини и фурани.

Замърсителите се атакват и конвертират от прости и достъпни

реагенти, каквито са Na, Mg, Al, Zn, Fe и алкохоли (донори на водород). Избирането на специфичния метал и донора на водород е в зависимост от типа на замърсителя и типа на матрицата, с която той е смесен.

Предимство на процеса е и това, че очистените от ПХБ масла могат повторно да се използват или рециклират нещо, което при инсинерирването е невъзможно.

Принципно технологията може да се проектира с различни капацитети от 10 kg до няколко тона на час.

Основно предимство на технологията е ниската цена, както липсата на вредни емисии.

16. Технология „ББ- КУБ“

Контейнерите тип „ББ-КУБ“ (Фигура III-41) представляват висококачествена екологична опаковка, използвана за транспортиране и съхраняване на различни видове опасни материали и вещества в твърдо агрегатно състояние. В контейнер тип „ББ-КУБ“ могат да се транспортират и съхраняват дълговременно ниско и среднорadioактивни отпадъци, както и отпадъци, чийто състав, количество и свойства създават риск за човешкото здраве и за околната среда.



Фигура III-41. Общ изглед на ББ-куб

Контейнерът „ББ- КУБ“ представлява стоманобетонна конструкция, с форма на куб със страна 1950 mm, която се състои от две части — тяло и капак. Масата на празния контейнер е 6т, а разчетната маса на пълния контейнер е 20т. Контейнерът „ББ- КУБ“ е

съоръжен с четири куки в горните четири ъгъла на тялото за извършване на транспортно-манипулационни дейности с него и съответно има четири кутии на съответните геометрични позиции на дъното за влизане на куките. Това позволява контейнерите да се стифират един върху друг на четири реда и върху малка площ да се съхранява голям обем отпадъци. Полезният обем на контейнера Б-Б куб е 5 m^3 , съответно процентът на полезния към целия обем е 68%. Контейнерът Б-Б куб има специално външно и вътрешно покритие в зависимост от химичните свойства на отпадъците, които ще се съхраняват в него. То е алкално-, киселинно- и корозионно устойчиво. Арматурата е цялостна (без заварки), което осигурява необходимата корозинна устойчивост. Бетонът е проектиран и се изпълнява с комбинирано използване на активни минерални добавки, при което съответните якости на натиск нарастват от 25 до 75% (над 40 МПа на 28-я ден), а водонепроницаемостта се повишава от 2 до 7 пъти в сравнение с обикновените бетонови смеси. На четирите външни стени трайно, чрез отпечатък в бетона е нанесен идентификационен номер на всеки контейнер и търговската марка „ББ- КУБ“, а при употребата му за радиоактивни отпадъци — знака за радиоактивност. Всеки контейнер се придружава от паспорт, който гарантира изпълнението на разработената Програма за осигуряване на качеството при неговото производство и експлоатация. В зависимост от технологията на запълване капакът на контейнера е без или с отвор в средата. Конструкцията на контейнер „ББ- КУБ“ позволява след запълване на вътрешния обем с отпадъци капакът да се завари и затвори херметично (водонепропускливо) към тялото. Така отпадъците остават надеждно и безопасно изолирани от околната среда и населението.

Контейнерът „ББ-КУБ“ има експлоатационен период за извършване на транспортно-манипулационни дейности — до 50 години и период за съхраняване на отпадъци — до 300 години.

Контейнер „ББ-КУБ“ е лицензиран за транспортиране и съхраняване на радиоактивни отпадъци от Комитета за използване на атомната енергия за мирни цели към Министерски съвет на Р. България, стандартизиран е чрез Отраслова нормала ОН 01 85755-92, за него е издаден патент от Патентното ведомство, „ББ- КУБ“ е запазена търговска марка.

Предимства:

- ▶ гарантиран срок на безопасно съхранение (>50 год);

- ▶ голям полезен обем (5m^3) и висок процент на полезният обем спрямо целият обем на контейнера, който е 67,4 %;
- ▶ минимална заемана площ при съхранение- контейнера може да се подрежда на 4 реда във височина при маса на пълния „ББ- КУБ“ – 20 t;
- ▶ херметичност – конструкцията на капака позволява заваряването му към основния корпус и запечатване на фугите;
- ▶ възможност за транспортиране в запълнено състояние;
- ▶ възможност за евентуално използване на депонираните в него вещества след дълъг период от време;

Недостатъци:

- ▶ технологията представлява само временно решаване на проблема с УОЗ.

17. Метод „Слънчева детоксикация“

Слънчевата енергия може да бъде използвана за разграждане на органичните съединения с изкуствен и естествен произход. Късите дължини на вълните (295-400 nm) на слънчевата светлина значително се разсейват от атмосферата. Тази радиация е способна да произведе директни и индиректни фотолитични процеси, които могат да разградят пестициди в замърсените почви и повърхностни води. За да използваме ефективно слънчевата енергия се изисква концентрирането и (чрез огледала) за постигане на по-високи температури (над 2300°K), нужни за разлагането или унищожаването на замърсителите.

Реакциите протичащи при слънчевата детоксификация могат да бъдат фотохимични (използване на UV-лъчи от светлинния спектър) и термични (използване на висока температура получена от преобразуването на слънчевата енергия от слънчеви колектори).

Слънчевата светлина може да осигури необходимата енергия за протичане на реакциите, при които става разрушаване на замърсителите във въздуха и водата.

Един от начините за разрушаване на замърсителите във водата е чрез използване на ултравиолетови лампи или фотокатализатор във водата, като например H_2O_2 . Ултравиолетовите лъчи реагират с

фотокатализатора при получаване на хидроксиден радикал, който мигновено разрушава всички химичните връзки в замърсителя. При този метод замърсителите се разрушават стотици пъти по-бързо, отколкото с традиционните окислителни като кислород или озон.

Най-широко използвания фотокатализатор използван за детоксификация на вода е TiO_2 . Друг фотокатализатор е железния ксалаат, който е нетоксичен. Той е единствения познат фотокатализатор, който може да абсорбира 18% от светлинния спектър.

Замърсителите могат да бъдат разрушени чрез термично окисление при много високи температури. Необходимата топлина за термично окисление може да се генерира от слънчеви колектори, които улавят, преобразуват, усилват и насочват слънчевата енергия под формата на топлина към камера за окисление.

Предимства на метода са спестяването на гориво, подобренията термална деструкция на замърсителите, намаляването на количествата на изпусканите газове включващи продукти на непълното изгаряне. Най-ефективно обезвреждане се постига при температури около 750°C , което е по-малко в сравнение с конвенционалните термични технологии.

18. Метод „Каталитично разграждане – $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ “

При тази технология се използва силно активен катализатор $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, който е произведен чрез импрегнирани MnO_x върху модифициран чрез титаниев окис Al_2O_3 . Пълното окисляване на хлоробензена и *o*-дихлоробензена върху $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора се постига при температури около 300°C при обемна скорост 8000ч^{-1} . Активността на $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора постепенно се увеличава през първите 10-20 часа, след което остава постоянна най-малко за 52 часа (толкова е било времетраенето на тестовете) при обемна скорост 16000ч^{-1} . При деструкцията на органични съединения (хлоробензен) чрез окисляване не се откриват вторични продукти в отпадъчните газове или води. Това предполага, че използвания като катализатор MnO_x положен върху слой от модифициран от титаниев окисид Al_2O_3 е ефективен начин за пълното разграждане на хлорорганичните съединения.

Технологията е приложима за всички устойчиви органични за-

мърсители. Вторичните продукти от деструкцията на хлорорганични съединения са HCl , H_2O , CO .

От 2001г. до сега технологията е тествана само в лабораторни условия, като са третираны органични съединения с ниско съдържание на хлор.

19. Метод „ TiO_2 -based $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ Catalysis“

При тази технология органичните съединения се разрушават върху подложка от $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ в присъствието на титаниев катализатор при ниски температури ($150\text{--}300^\circ\text{C}$). При обемна скорост 5000ч^{-1} повече от 98% от третираните органични съединения се разрушават. Под 250°C силохлорираните съединения остават частично непроменени върху повърхността на катализатора за няколко минути. При температури под 200°C голяма част от органичните съединения преминават в по-силно токсична форма (напр. полихлорираните бифенили преминават в полихлорирани дибензофурани). При температури над 300°C не се отчита наличието на вторични продукти от процеса.

Lomnicki et al. отчита, че наличието на вода има отрицателен ефект при катализатори на основата на ванадий или титан, тъй като се създават условия за получаването на нежелани вторични продукти.

Технологията постига ефективност на деструкция на органични замърсители >99,9% при 30 мин. третиране (експозиция) и температура 300°C .

Технологията е приложима за всички УОЗ, включително и тези с високо съдържание на хлор.

20. Метод „Molten Metal“

Процеса на каталитично извличане (СЕР) е технология патентована от Molten Metal Technology, Inc., Walham, при която стопения метал се явява едновременно разтворител и катализатор. При тази технология стопения метал преобразува опасните съединения до безвредни материали, а също така стабилизира и намалява нивото на радиоактивност на радиоактивните отпадъци, което улеснява тяхното депониране.

При тази технология различни индустриални отпадъци се по-

дават върху слой от стопен метал (обикновено желязо) при температури около 1300°C-1600°C. Високите температури са причината за разпадането на отпадъците до техните съставни елементи. Те се извличат под формата на газове, керамика и сплави при добавяне на химикали и материали, като кислород и алуминий.

Отпадъците и реагентите се подават в огнеупорен реактор. Отпадъчните потоци (течни, твърди и газообразни) от реактора варират значително в зависимост от средата, в която се извършват процесите-окислителна или редукиционна. Обикновено на вход се получават следните технологични потоци: 1. Метали, които могат да бъдат рециклирани; 2. Шлака, която съдържа окислени метали; 3. Газове от процесите на изпарение, окисление и разпадане на съединенията; 4. Частици и метали съдържащи се в отпадъчните газове.

Течни отпадъци има само тогава, когато се използва воден скрубър за контрол на емисиите във въздуха.

Компанията описва процеса като технология за рециклиране, която позволява органични, органометални, метални и неорганични съединения да бъдат рециклирани до продукти имащи търговска стойност.

Крайните продукти от процеса на каталитично извличане са:

1. Газове състоящи се от кислород, въглероден окис, по-малко от един процент етилен, малки количества други хидрокарбонати;
2. Керамична шлака съставена от силициев, алуминиев и калциев хлорид, които в последствие се отстраняват от повърхността на слоя;
3. Вторични продукти на металите.

В отпадъчните газове диоксините и фураните са в концентрации под границата на откриваемост (0,1 TEQ/Nm³). Генерираните газове могат да бъдат използвани за синтез на органични химикали (метанол). Керамичните материали могат да бъдат използвани или положени във варели за депониране. Вторичните продукти на металите, които представляват железни сплави могат да се рециклират за повторно използване.

Като недостатък на метода може да се посочи необходимостта от процес на изгаряне въпреки наличието на пещ за металите. Очистването на отпадъчните газове е задължително преди изпускане в околната среда.

Технологията постига степен на ефективност на деструкция на

органични съединения 99.99%.

Цената на инсталация за третиране на отпадъци чрез метода Molten Metal Pyrolysis е около \$15-\$50 милиона, в зависимост от количеството на входящия поток. Инсталация с капацитет 30 000 тона/г приблизително струва около \$25-35 млн.

21. Метод „Термична десорбция-пиролиза“ – (Thermal Desorption-Pyrolysis)

Технологията се основава на процес за термична десорбция, комбиниран с бързо пиролизно газообразуване и последващо изгаряне на газовете. Процесът протича в индиректно загряван въртящ се реактор (работната температура на реактора варира в диапазона между 450-800°C, вакуум около 50 Pa), индиректно бързо охлажда-не в няколко паралелно свързани скрубери „вентури“, камера за допълнително изгаряне, водоочистване. Отпадъците могат да се внасят директно или след изсушаване в десорбер.

Технологията позволява да се третират всички пестициди, включително всички органични и неорганични съединения, които са замърсени с органични и хлорни замърсители или тежки метали. Технологията не е приложима за обезвреждане на течни (вода, запалими течности и разтворители), взривоопасни или вещества със силно окислителна природа при топлинна обработка и вещества които не могат да се разградят при топлинно обезвреждане при 600°C.

22. Метод „Депониране (капсулиране)“

Капсулирането е един от най-често използваните методи за обезвреждане, като същността му най-общо казано се състои в „погребване“ на отпадните пестициди в земните недра, като по този начин се предотвратява възможността за контакт с околната среда. Предимство на метода е възможността да се обезвреждат много по-големи количества отпадъци от който и да е друг метод или технология. Методът не е рационален за течни отпадъци или високо подвижни отпадъци. За залежалите и с изтекъл срок на годност пестициди този метод не е технология за разрушаване, а само възможност за съхраняване. Съставната част от заровените отпадъци могат и се отделят в околната среда главно чрез промиване от подпочвени води и изпарение във атмосферата.

23. Метод „Фотохимично микробиологично разграждане“ - (Photochemically Enhanced Microbial Degradation)

Този метод се използва за обезвреждане на замърсени с хлорорганични замърсители материали и почви. Към замърсените материали или почви се добавя вещество, което да предпазва гъбичките разграждащи лигнин от ултравиолетовата светлина, след което замърсените материали се подлагат на действието на ултравиолетовата светлина с интензивност достатъчна за фотохимично разрушаване на хидрокарбонатите. Предпочитани видове гъбички са тези от род *Phanerochaete* (*P. Chrysosporium*). Препоръчително е да бъде добавен етап на третиране на замърсените материали с антибиотик, който да контактува с гъбичките, като най-често се използват фунгициди като беномил, трифорин, триадимифон, флусилазол и миклобутанил.

В процеса може да бъде включен и етап на подкисляване на замърсените материали, както и добавяне на въглероден донор или аериране с цел ускоряване на растежа и развитието на гъбичките.

Технологията е приложима за повечето УОЗ (дори и такива с високо съдържание на хлор) и постига ефективност на разграждане на органични съединения 99-100%. Технологията е патентована (Патент US5342779, дата 1994-08-30) от UNIV CALIFORNIA (US).

24. Биотехнологии

При биологичното пречистване се използват микроорганизми, които разграждат даден вид органични съединения, като ги използват в процеса на хранене. Най-често за биологично пречистване се използват местни видове микроорганизми, на които се създават оптимални условия за живот и размножаване. Обаче някои учения показват, че употребата на местни видове микроорганизми за биоремедиация не дават никакви предимства в динамична и високо конкурентна среда.

За надеждно протичане на процеса на биологично пречистване се изискват ниски нива на замърсяване и наличие на адсорбер (почва).

При биологичното пречистване не се изисква специално оборудване и третирането може да се извършва „in-situ“, което може да се приеме, като предимство на технологията.

Недостатъци на биологичното пречистване са бавно протичащия процес, необходимостта от повече от един вид бактерии и необходимостта от предварително третиране с UV – лъчи.

Биологично пречистване в суспензии

Това е подходяща техника за пречистване в случаите, когато се изисква по-висок контрол на процесите, по-пълно и по-бързо деградиране на отпадъците, които са замърсени с пестициди. Замърсените почви се смесват с вода до образуването на суспензия, която позволява контакта между микроорганизмите и пестицидите. След това суспензията се пълни в биореактори, където се доставят контролирани количества въздух за аерация. Ако обстоятелствата (температура, азотна концентрация и подходяща аерация) са оптимални, този процес е по-бърз от другите биологични методи на пречистване и третираната суспензия е подходяща за директно връщане в околната среда. Времето за пречистване е по-малко от 12 месеца.

Стимулационна биоремедиация

Това е процес, при който се увеличава нивото на деградация на пестициди в замърсени почви като се добавят хранителни вещества и кислород. Активността на микрофлората и микрофауната може да бъде стимулирана чрез циркулация на разтвор на водна основа през замърсената почва и/или добавяне на местни микроорганизми, специално отгледани видове или зародиши от органохлорни микроорганизми.

25. Фиторемедиация

Фиторемедиацията е технология, която се базира на директна употреба на живи растения – *in situ*, т. е. на мястото на замърсяването, за почистване на почви, наноси, седименти или подпочвени води като по този начин се цели усвояване, деградация или блокиране на замърсителя. Тази технология може да се използва едновременно или вместо механични методи за почистване от замърсители. Фиторемедиацията включва няколко начина, по които растенията почистват замърсителите от почвата или водата.

Фитостабилизацията е метод, при който се използват растителни видове имащи способността да имобилизират замърсителите намиращи се в почвата и подпочвените води, чрез абсорбция и аку-

мулация в корените си, адсорбция върху корените или задържане в ризосферата на корените им. Например е провеждан експеримент с различни видове растения за разграждане на алдрин и диелдрин. Продължителността на експеримента е три години, след което са наблюдавани значителни концентрации от ПРЗ в растителните тъкани. Този процес намалява мобилността на замърсителя и възпрепятства неговата миграция в подземните води или във въздуха, както и възможността да се включи в хранителната верига. Технологията е приложима за места, където естествената растителна покривка е нарушена поради високите концентрации на ПРЗ в повърхностните почвени хоризонти.

26. Метод на „In-situ почвено промиване“

In-situ промиването е новаторска технология, която промива замърсените почви с разтвор, който премества замърсителите в зона от която те в последствие се извеждат.

Спецификата на замърсителите в дадено място определят типа на промивния разтвор необходим за третирането. Той може да бъде чиста вода, водни разтвори на киселини или основи. Водата се използва за замърсители, които са лесно разтворими в нея. Киселият разтвор представлява смес от вода и азотна или хидрохлорна киселина. Тези разтвори се използват за отмиване на органични замърсители. Основните разтвори са смес от вода и обикновено натриев хлорид. Проучванията показват, че като промиващ реагент могат да се използват водни разтвори на органични разтворители. Например етанола се използва за разтваряне на някои замърсители, които чистата вода не може да разтвори.

Процеса на почвеното промиване започва с изграждане на инжектиращи и екстрахиращи сонди на мястото на замърсяването. При изграждането на сондите е необходимо да се транспортират или построят на мястото на замърсяване и помощни съоръжения например система за третиране на замърсени води.

Почвопромивните съоръжения нагнетяват промивния разтвор в инжектиращите сонди, след което разтвора преминава през почвата улавяйки замърсителите по своя път и се предвижда към екстрахиращите сонди. Последните събират замърсения разтвор заедно със замърсяващите вещества и го извеждат извън почвата. На повърх-

ността този разтвор се третира в системата за замърсена вода до отстраняване на замърсителите.

Замърсителите се депонират или третират чрез други технологии, а пречистената вода се включва отново в цикъла като промивен разтвор или пък се отвежда в друг приемник. Образуваните в процеса на третиране на замърсената вода пари и газове също се отвеждат и се третират допълнително.

Допълнителни изисквания за прилагането на метода са необходимостта от познаването на характеристиките на подпочвените води на терена, с цел да се изгради най-подходяща система от сонди, проучването на генетиката и структурата на почвените хоризонти, за да се предскаже пътя на разтвора заедно със замърсителите за избягване на разпространяването на замърсяването извън зоната, от която може да се изведе успешно.

Голяма трудност представлява приготвянето на разтвор ефективно отстраняващ няколко различни замърсителя.

27. Метод на „изпиране“ на почвата

Изпирането на почвата е технология, която използва течности (обичайно вода, понякога в комбинация с химични добавки) и механичен процес за пречистване на почвата. Този процес отстранява опасни замърсители и ги концентрира в малки количества. Опасните вещества имат склонността да се свързват химически или физически с глинестите субстанции на почвата. Глината на свой ред се свързва с пясъка и други по-едри частици. Процеса на изпиране почвата отделя замърсената фина фракция от структурните агрегати. След приключване на процеса малките количества замърсена почва, които са съставени основно от глина могат отново да бъдат третирани с други методи (инсинерация или биоремедиация) или да бъдат депонирани. Пречистените количества почва не са токсични и могат отново да бъдат използвани за различни цели.

Екипировката на тази технология е преносима, така че процеса на почистване може да се проведе на мястото на замърсяването. Някои системи за почистване могат да „изпират“ повече от 100 см³ почва на ден. По тежките пясъчни и чакълести частици след изпирането се тестват за замърсители. Технологията за изпиране може да бъде прилагана самостоятелно или в комбинация с други методи за тре-

тиране. Методът има ефективност на разграждане 90%. „Изпиране“ на почвата се използва за широк спектър от замърсители в това число и ПРЗ. Като предимство на технологията може да се изтъкне факта, че тя е затворена система т.е. остава неповлияна от външни условия, като същевременно се регулират вътрешните условия (температура, рН). Предимство на системата е и възможността замърсените участъци да се третират на място. Технологията е евтина и може да се използва като предхождаща стъпка за редуциране на големи количества материали имащи нужда от по нататъшна обработка.

28. Метод на парна екстракция на почвата и въздушно барботиране

Това е един от най-приложимите методи сред новаторските технологии. Той е сравнително прост процес, който отделя физическите замърсители от почвата. Парната екстракция извлича замърсителите от почвата в парообразна форма. Затова системите от този род са построени да отстраняват замърсители, които имат склонност да се изпаряват по-лесно. Парната екстракция третира успешно летливи и полуетливи органични замърсители. Метода отстранява тези вещества от подпочвеното пространство и по-точно от зоната между повърхността на почвата и нивото на подпочвените води. Чрез създаването на вакуум в системата от подземни сонди, замърсителите се извеждат на почвената повърхност като пара или газ. Често освен вакуумните сонди се инсталират и въздушни инжекторни сонди с цел да се увеличи въздушния поток и ефективността на метода. Само парната екстракция не може да отстрани замърсителите намиращи се в зоната на насищане разположена под нивото на подпочвените води. Затова се въвежда и допълнителен процес наречен въздушно барботиране. Процеса се изразява в нагнетяване на въздух под налягане и подаването му в зоната на насищане. При този процес се образуват въздушни балончета, които спомагат за извеждането на замърсителите нагоре извън зоната на насищане, където парната екстракция може лесно да ги неутрализира. Логично е, че барботирането ще бъде по-ефективно на места с едрозърнеста и оструктурена почва. От друга страна подавания в почвата въздух стимулира и естествените процеси на биоремедиация за някои замърсители.

Когато е изградена и работи изправно системата за парна ек-

стракция е безопасна и стабилна. Необходимо е да се има в предвид, че съществува потенциална опасност от образуване на взривоопасни смеси от екстрахираните газове. За тази цел се използват противо-експлозивни устройства, които са задължителна част от екипировката на системата. Технологиите за парната екстракция са сравнително прости и лесни за изграждане, освен това могат и да се комбинират с други технологии, което ги прави много по-ефективни на местата на замърсяването. Технологиите за парна екстракция заедно с въздушното барботиране, са добър вариант за третиране на места замърсени с разтворители и други летливи органични компоненти. Поради факта, че свойствата на почвата имат огромно значение за движението на почвените газове, дизайна и работата на системите за парна екстракция са изключително зависими от тях.

29. Сравнителен анализ на разгледаните технологии

В Таблица III-17 е направен сравнителен анализ на разгледаните технологии.

Таблица III-17. Сравнителен анализ на разглежданите технологии

Методи и технологии	Предимства	Недостатъци	Ефективност на разграждане	Цена
1. Газо-фазова редукция	- Висока ефективност на разграждане на органични съединения - Малки количества генерирани твърди отпадъци - Голяма гъвкавост спрямо отпадъчния поток - Разработени са стационарна, мобилна и полу-мобилна инсталация - Използвана е за разрушаване на УОЗ	- Използването на водород налага засилване на мерките за безопасност свързани с транспорт и съхранение - Изисква се висококвалифициран персонал поради сложността на процеса - Скъпа експлоатация - Икономически неизгодни (нерентабилни) условия при третиране на нискохлорирани органични съединения	>99,999%	В зависимост от типа на отпадъка между \$1000-2000/т,
2. Каталитично разграждане (BCD)	- Доказана в практиката технология; - Висока ефективност на деструкция - Лесна експлоатация - Намалено до минимум генериране на отпадъци, чрез повторното използване на 90-95% на донора на масло - Няма необходимост от голяма територия за разполагане на инсталацията	- Икономически неефективна за третиране на големи количества течни отпадъци - Необходимо е допълнително разреждане на течните отпадъци за постигане на желаната степен на деструкция	99,9999 %	Цената за почистването на пестициди и на замърсени с ПХБ масла е около 1 000 USD /т, а на почви - около 750 USD / т.
3. Окисление при супер критични условия	- Висока ефективност на деструкция - отсъствие на окиси на S, N или Cl в отпадните газове и ниско съдържание на CO, което е под 10 ppm	намалена ефективност на деструкция при течни пестициди или при такива, които се състоят от частици с размери по-малки от 200 µm.	99,999%	Варира между \$120 и \$140/т, като това включва и предварителното третиране.

Методи и технологии	Предимства	Недостатъци	Ефективност на разграждане	Цена
4. Високо температурно изгаряне (инсинератори)	- Бързо решаване на проблеми с опасни отпадъци при задължително 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. - постигане на висока ефективност на разграждане на УОЗ	- Големи първоначални капитални вложения, включително пълен мониторинг; - Възможност при някой инсинератори (изгарящи пестициди или други отпадъци) да се създадат условия за разпространение на неразрушени, или още по-лошо – новоформиран УОЗ (диоксини и фурани) в околната среда (атмосфера, почви, растителност, дива природа и човека) - 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.	Между 99.99 – 99.9999%	Цената варира от \$200/т за мобилните инсталации до \$2300/т за стационарните инсинератори. Зависи също така и от типа (вида) на отпадъка

Методи и технологии	Предимства	Недостатъци	Ефективност на разграждане	Цена
5. Плазмена дъга - Висока ефективност на разграждане на УОЗ - Не се генерират отпадъчни емисии във въздуха (без нужда от комин); - Няма необходимост от последващо депониране на отпадните продукти - Изключително гъвкава по отношение на отпадъчния поток - Възможност за събиране и съхранение на генерирана плазмено преобразуван газ и превръщането му в електричество при необходимост. - Надеждна система за контрол на модулите за плазмено преобразуване чрез използване на програмируеми логически контролери (PLC) на база персонален компютър. - Висок и дълготраен социален ефект - Малки размери на инсталацията - Не се налага вкарването на допълнителна топлина и кислород в процеса (както при термичното изгаряне)	- Висока ефективност на разграждане на УОЗ - Не се генерират отпадъчни емисии във въздуха (без нужда от комин); - Няма необходимост от последващо депониране на отпадните продукти - Изключително гъвкава по отношение на отпадъчния поток - Възможност за събиране и съхранение на генерирана плазмено преобразуван газ и превръщането му в електричество при необходимост. - Надеждна система за контрол на модулите за плазмено преобразуване чрез използване на програмируеми логически контролери (PLC) на база персонален компютър. - Висок и дълготраен социален ефект - Малки размери на инсталацията - Не се налага вкарването на допълнителна топлина и кислород в процеса (както при термичното изгаряне)	Данните от съществуващите пилотни и все още експериментални инсталации дават основание за предположения, че технологиите е достатъчно сложна, трудна за поддържане и скъпа, което се дължи на използваната електрическа енергия и изграждане на големи силови мощности.	99,9999 %	Варира между \$1500-3000/тон при PLASCON System и \$4000-\$8000/т при PLASMA ARC CENTRIFUGAL SYTEM
6. Окисление в стопилка - Ниска цена на технологията - Лесна експлоатация - Голяма гъвкавост по отношение на отпадъчния поток; - Пълна деструкция на органичните отпадъци;	- Ниска цена на технологията - Лесна експлоатация - Голяма гъвкавост по отношение на отпадъчния поток; - Пълна деструкция на органичните отпадъци;	- Генериране на големи количества отработана сол; - Необходимост от постоянно добавяне на сол; - Потенциал за генериране на диоксини и фурани; - Малък опит при обезвреждане на УОЗ.	99,999%	US\$1000-1500/т
7. Електронно разтваряне - Гъвкава по отношение на отпадъчния поток - Не се формират диоксини и фурани - Ниски емисии - Има мобилни инсталации	- Гъвкава по отношение на отпадъчния поток - Не се формират диоксини и фурани - Ниски емисии - Има мобилни инсталации	- Необходимост от етап на изсушаване - Използването на Na и амоняк изисква повишено внимание по отношение на безопасността - Инсталацията работи под високо налягане	Варира между 86% и 100% в зависимост от типа (вида) на отпадъка	за замърсени почви между \$ 600-1000 /т) за пестициди \$1000/т

Методи и технологии	Предимства	Недостатъци	Ефективност на разграждане	Цена
8. Встъляване	- Приложима за широк диапазон от органични съединения - Висока ефективност на разграждане на УОЗ - Доказана в практиката	- Процесът не е приложен за обезвреждане на пестициди - Потенциал за генериране на диоксини и фурани - Генериране на емисии - Повишени мерки за безопасност при експлоатация, поради използването на високи температури	>99,99%	Варира между \$100 и \$1000/тон
9. Междинно електрохимично окисление (CeOx)	- Нисък потенциал за формиране на диоксини и фурани - Системата работи при средни операционни условия (Операционна температура <100 °C и атм. налягане) - Ниски емисии - Има изградени модулна и мобилна инсталация	- Липса на опит в обезвреждането на УОЗ - Чувствителност на електролитната клетка към твърдите частици - Не се постига оптимална ефективност за съединения, които не са разтворими във вода (повечето УОЗ)	В лабораторни условия и в полупромишлено изпълнение >99,99%.	
10. Silver II	- Нисък потенциал за формиране на диоксини и фурани - Системата работи при средни операционни условия (Операционна температура <100 °C и атм. налягане) - Ниски емисии	- Чувствителност на електролитната клетка към твърдите частици - Не се постига оптимална ефективност за съединения, които не са разтворими във вода	99,9%	
11. Екстракция на разтвори	- Доказана висока ефективност на разграждане - Концентрирането на ПХБ води до намаляване на цената за депониране - Ниски емисии	- Необходимо е ПХБ да се обезвреждат посредством друга технология - Генерира се вторични отпадъци, които трябва да се депонират или третират - Много чувствителна към pH и съдържанието на клей	около 98%	Варира между \$140-500/тон при включени цена на ремедиация, подготовка на място, експидиране на почвите и тяхното съхранение
12. Каталитично хидрогениране	Висока ефективност на разграждане	- ограничено приложение - чувствителност на благородните метали към някои от токсичните съединения съдържащи се в отпадъците	>99,999% (хексахлорбензен >99,9996%)	
13. APEG		липсват данни за степента на очиставане на емисиите, както и за специалното му приложение за обезвреждане на пестициди.		220-550 USD / т

Методи и технологии	Предимства	Недостатъци	Ефективност на разграждане	Цена
14. „ББ-КУБ“	▶ голям полезен обем (5m³) и висок процент на полезният обем спрямо целият обем на контейнера, който е 67,4 % ▶ минимална заемана площ при съхранение - контейнера може да се подрежда на 4 реда във височина при маса на пълния „ББ- КУБ“ - 20t ▶ херметичност - конструкцията на капака позволява заваряването му към основния корпус и запечатване на фугите ▶ възможност за транспортиране в запълнено състояние ▶ възможност за евентуално използване на депонираните в него вещества след дълъг период от време	▶ представлява само временно решаване на проблема с УОЗ		
15. Слънчева детоксикация	▶ спестяване на гориво ▶ подобрена термална деструкция на замърсителите ▶ намаляване на количествата на изпускните газове, включващи продукти на непълното изгаряне			
16. „Каталитично разграждане – MnOx/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ “	▶ приложима за всички устойчиви органични замърсители	▶ тествана само в лабораторни условия		
17. „TiO ₂ -based V ₂ O ₅ /WO ₃ Catalysis“	▶ приложима за всички УОЗ, включително и тези с високо съдържание на хлор		▶ >99,9% при 30 мин. третиране (експозиция) и температура 300 °C.	

Методи и технологии	Предимства	Недостатъци	Ефективност на разграждане	Цена
18. „Molten metal“	технология за рециклиране, която позволява органични, органометални, метали и неорганични съединения да бъдат рециклирани до продукти имащи търговска стойност	- необходимост от процес на изгаряне, въпреки наличието на пещ за металите. - Очистването на отпадъчните газове е задължително преди изпускане в околната среда	Технологията постига степен на ефективност на деградация на органични съединения 99.99%.	
19. „Thermal Desorption - Pyrolysis“	- приложима за всички пестициди, включително всички органични и неорганични съединения, които са замърсени с органични и хлорни замърсители или тежки метали. - приложима за повечето УОЗ, дори и такива с високо съдържание на хлор	не е приложим за обезвреждане на течни (вода, запалими течности и разтворители), взривоопасни или вещества със силно окислителна природа	99-100%	
20. „Фотохимично микро-биологично разграждане“	не се изисква специално оборудване	бавно протичащия процес		
21. Биотехнологии	третирането може да се извършва „in-situ“	- необходимост от повече от един вид бактерии - необходимост от предварително третиране с UV - лъчи		
22. Фиторемедиация	- може да се използва едновременно или вместо механични методи за почистване от замърсители - приложима за места, където естествената растителна покривка е нарушена поради високите концентрации на ПРЗ в повърхностните почвени хоризонти			
23. „In-situ почвено промиване“	- третиране на специфични замърсители - отпадна нуждата от изгребане и транспортиране на опасно замърсените субстанции	- Ако почвата е силно глинеста процеса на промиване е значително затруднен и неефективен - някои промиващи флуиди съдържат вещества, които могат да предизвикат допълнително замърсяване на подпочвените води ако не бъдат отстранени напълно		

Методи и технологии	Предимства	Недостатъци	Ефективност на разграждане	Цена
24. Метод на „изпиране“ на почвата	▶ Преносимо оборудване, което позволява процеса на очистиране да се проведе на мястото на замърсяването ▶ Може да се прилага самостоятелно или в комбинация с други методи за третиране. ▶ Използва се за широк спектър от замърсители в това число и пестициди. ▶ Технологиата представлява затворена система т.е. остава неповлияна от външни условия, като същевременно се регулират вътрешните условия (температура, pH). ▶ Технологиата е евтина и може да се използва като предхождаща стъпка за редуциране на големи количества материали имащи нужда от по нататъшна обработка.		Методът има ефективност на разграждане на УОЗ в почви 90%	
25. Метод на парна екстракция на почвата и въздушно барботиране.	▶ Много ефективна при очистиране на летливи органични вещества от ненаситената зона. ▶ В комбинация със системата за въздушно барботиране замърсителите могат да бъдат третирани и отстранявани и от зоната на насищане ▶ Технологиите за парната екстракция са сравнително прости и лесни за изграждане, освен това могат и да се комбинират и с други технологии	▶ Екстрахираните пари обикновено се нуждаят от третиране. Поради факта, че свойствата на почвата имат огромно значение за движението на почвените газове, дизайна и работата на системите за парна екстракция са изключително зависими от тях ▶ Възможност за образуване на прах и позволява на летливите компоненти да се отделят в атмосферата необработени		

IV. Методи и технологии за минимизиране и обезвреждане на УОЗ в емисии

1. Въведение

Както и при другите замърсители, намаляването на емисиите на устойчиви органични замърсители (УОЗ) от различните производства преминава през два етапа. Първия етап включва предприемането на мерки за премахване на субстанциите, които водят до образуване на УОЗ или използването на инхибитори, които предотвратяват формирането на УОЗ по време на производствения процес. Това са т.н. първични мерки, които включват:

- ▶ Замяна на използваните суровини;
- ▶ Използване на добавки подтискащи образуването на УОЗ;
- ▶ Оптимизация на технологичния процес;
- ▶ Въвеждане на най-добрите налични техники и технологии (НД-НТТ).

След като се изчерпи ефективността на тези мерки се въвеждат вторични мерки, като например, въвеждане в експлоатация на обогатяване за улавяне на замърсителите от общия поток. С цел да се постигне съдържание на диоксини и фурани в отпадъчните потоци под $0,1 \text{ ng/Nm}^3$ в повечето случаи се налага прилагане и на двата типа (първични и вторични) методи. Този методичен подход е доказано икономичен. По принцип, трети по важност са мерки като подобряване на условията на изпускане на отпадъчните газове, ограничаване на изпусканията, релокация на инсталацията и т.н.

Приложението на вторичните мерки за намаляване на емисиите на УОЗ изискват оценка на всички технически аспекти на процеса на почистване. Едни от основните параметри, които трябва да бъдат взети под внимание са:

- ▶ Ефективност на почистване;
- ▶ Консумация на енергия и консумативи, пространствено разположение;

- ▶ Надеждност;
- ▶ Достъпност.

Развит е голям брой техники и технологии за намаляване на емисиите на УОЗ. Те могат да се прилагат индивидуално или в различни комбинации и модификации. В настоящият момент те се прилагат основно в инсталациите за преработка на отпадъци.

1.1. Първични мерки

Следните случаи водят до образуването на УОЗ в отпадъчните газови потоци:

- ▶ УОЗ се използват като суровина и следователно част от тях напускат инсталацията като емисии;
- ▶ УОЗ се образуват по време на процеса от изходните материали, които са например, хлорбензен, хлорфеноли или полихлорирани бифенили;
- ▶ Непреднамерено образуване на УОЗ.

Основните техники за предотвратяване емитирането на устойчиви органични замърсители са: поддържане на добра горивна практика; инхибиране или рязко охлаждане на газовия поток.

1.1.1. Добра горивна практика.

Поддържането на добра горивна практика е много важно, особено при инсинераторите за отпадъци. Това е така, защото изгарянето на отпадъците включва използването на много различни и нехомогенни суровини, което води до трудности при поддържането на постоянни условия на горене. За горивни системи използващи изкопаеми горива, поддържането на добра горивна практика е много по-лесно.

Знае се, че УОЗ се образуват по три основни начина. При първите два механизма УОЗ се образуват в горивната камера, а при третия след нея. Добрата горивна практика е свързана с това да се увеличи ефективността на разрушаване на органичните вещества в процеса на горене и да се минимизира вероятността от образуването на диоксини и фурани след горивната камера. Разрушаването на органичните вещества в горивната камера включва и разрушаването на органиката в газовата фаза. Много фактори оказват влияние върху

деструкцията, образуването и емисиите. За разрушаване на УОЗ, които постъпват в горивната камера е необходимо условията на горене да бъдат настроени подходящо. Горивния процес може да бъде оптимизиран чрез промяна на някои от следните условия:

- ▶ Температура на горене;
- ▶ Време на престой;
- ▶ Концентрация на кислород (CO , ΣC);
- ▶ Турбуленция;
- ▶ Обема на получените при горенето газове;
- ▶ Смесване.

Мерки, свързани с регулирането на температурата, времето на престой и турбуленцията трябва да бъдат прилагани едновременно. При експериментални условия е доказано, че повече от 90% от диоксините и фураните се разлагат при температура от 800°C и време на престой 1,5 секунди. При по-висока температура и по-малко време на престой е достатъчно.

Излишъкът на въздух в процеса на горене трябва е достатъчно, за да се минимизира количеството на неизгорелите суровини и същевременно достатъчно ниско, за да се избегне нарушаването на процеса на горене. Смесването на хранващата суровина в горивната камера увеличава количеството на органичните съединения, които могат да формират УОЗ, което също така може да доведе до локално нарушаване на стехиометричното равновесие и следователно непълно окисление на съдържащата се в газовата и твърда фаза органика.

Отнасянето на прахови частици в зоната на охлаждане след горивната камера също може да доведе до формиране на УОЗ. Металните йони съдържащи се в праховите частици катализират реакции водещи до новообразуване на УОЗ. Начина за ограничаване на съдържанието на прахови частици в отпадъчния газов поток са свързани основно с правилно проектиране на инсталацията, поддържане на подходящ, входен, въздушен поток и подаване на хранващия материал. Когато хранващият материал се подава в количества над проектните и съответно се увеличава и въздушния поток, това води до увеличаване на праховите частици в отпадъчния газов поток.

Също така се изисква и силна турбуленция. Това изискване има

голямо значение за разрушаването на УОЗ, но поради различния дизайн на повечето съоръжения то е трудно изчислимо.

1.1.2. Инхибиране

Правени са опити да се предотврати формирането на УОЗ чрез лимитиране на каталитичния ефект на металните съставки в отпадъчния газов поток чрез добавяне на химични субстанции в горивната камера или след нея. Основната цел е да се подтисне реакцията на Deacon, при която се получава Cl_2 при окисление на HCl . Cl_2 е отговорен за протичането на реакциите на хлориране в последващите процеси. За подтискане на тези каталитични реакции се добавят серни съединения или амини. Добавянето на серен диоксид подтиска формирането на УОЗ чрез допълнителни реакции, които превръщат елементния хлор в HCl . Проведен е експеримент, при който към горивната смес е добавен пулп от 42% $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ и 1-2% пепели от електрофилтър. Постигната е 65% редукция на диоксини и фурани в пепелите.

Независимо от успешните лабораторни и практични опити, при които се постига редукция от над 50% на диоксините и фураните този метод не е получил широко практическо приложение. При използването на този метод изискването за добавяне на определени вещества често води до затруднена работа на пречиствателните съоръжения.

Добавянето на химически вещества за предотвратяване на формирането на УОЗ при горивни процеси е една от основните първични мерки за намаляване на емисиите от диоксини и фурани. Проведени лабораторни експерименти, изградени пилотни инсталации и в производството показват, че добавянето на химически съединения, съдържащи азот и сяра инхибират образуването на УОЗ. Има изградена пилотна инсталация за изследване на уреа като инхибитор за намаляване на диоксините и фураните в емисии. Общата концентрация на диоксини и фурани е намаляла до 74%, като намаляването е по-значително за силно хлорирани конгенери. Уреата е била добавяна в количество от около 1% от хранящата смес и изглежда ефективността не зависи от размера на образуваните прахови частици. Turriainen е прегледал механизма на предотвратяване на образуването на диоксини и фурани. Ролята на реакцията на Deacon е добре проучена в присъствието на сяра в хранящия материал, което води до намаляване на емисиите на диоксини и фурани, както следва:

при наличието на сяра, активният агент Cl_2 се конвертира до HCl , който е много по-малко вероятно да встъпи в реакции с ароматни съединения и да се образуват диоксини и фурани. Втората вероятна роля на сярата е да реагира с „катализатора на Deacon“, т.е. CuO и да предотврати образуването на Cl_2 , като по този начин се получава отравяне на катализатора. Третата възможност е сярата е да се свърже с фенолите, което ще предотврати хлорирането им по реакцията на Ullman или да се образуват сярсъдържащи аналози на диоксините и фураните.

Инхибиторите впръскани в горивната камера или след нея се адсорбират или реагират с каталитичната повърхност на пепелите и образуват стабилни, неактивни съединения с металите и така намаляват каталитичната активност на металите и техните оксиди. Всички молекули имат незапълнена двойка електрони, т.е. молекулите съдържат азот или сяра образуват стабилни комплексни съединения с мед, желязо и други метали.

Алкалните съединения също така могат да предотвратят формирането на диоксини и фурани. Добавянето на варовик или калциев оксид предотвратява разлагането на HCl . Добавката на каталитични инхибитори, съдържащи amino или хидрокси група към отпадъчния газов поток и по-точно към активната повърхност на пепелите силно намалява тяхната каталитична активност. Най-добри резултати досега са постигнати чрез добавянето на органични амини, напр. етаноламин, 2-аминоетанол и тетраноламин, които блокират каталитичния ефект като образуват меден нитрат.

Подходящите условия за новообразуване на УОЗ могат също така да бъдат инхибирани чрез намаляване на органично свързания въглерод, доколкото е възможно това. В горивния процес ниското съдържание на въглероден оксид и ниско съдържание на въглерод в свободна форма намалява вероятността от образуване на УОЗ.

Така или иначе условията на работа играят много важна роля. Трябва да се отбележи, че модификацията на процеса води до значително намаляване на емисиите на УОЗ. Използването на чист кислород в процеса на горене води до намаляване на отпадъчните емисии и следователно оборудването необходимо за пречистване на отпадъчния газов поток може да е с по-малки размери. Но това не води до намаляване на емисиите на УОЗ.

1.1.3. Рязко охлаждане на отпадъчния газов поток

Това е процес, при който рязко се намалява температурата на отпадъчния газов поток. При рязкото охлаждане на газовия поток се намалява времето, в което увлечените прахови частици са в температурния диапазон, в който протича образуване на УОЗ. Също така при намаляване на температурата се улеснява и последващият контрол на съдържанията се в газовия поток УОЗ. С цел да се избегнат новосинтезираните диоксини и фурани е необходимо отпадъчния газов поток да премине температурния диапазон между 500 и 200°C възможно най-бързо. Трябва да се отбележи, че при температура над 200°C количеството на диоксините и фураните се увеличава значително. Намаляването на съдържанието на УОЗ в емисиите може да се постигне чрез намаляване на температурата на отпадъчния газов поток в ръкавен филтър. Изследванията показват, че диоксини и фурани могат да се образуват дори и в електрофилтър, когато температурата е между 210–260°C.

Някои от адсорбционните методи, използвани за контрол на емисиите на диоксини и фурани, като напр. мократа адсорбция водят и до рязко намаляване на температурата на газа.

За рязко охлаждане на газа, също така се използва и охлаждаща водна камера. Проведени са опити, които показват, че при рязко охлаждане на отпадъчния газов поток от 300 до 200°C, емисиите на диоксини и фурани се намаляват с около 90%.

1.2. Вторични мерки

Вторичните мерки включват методи, които могат да бъдат разделени в две основни категории:

- ▶ Методи за улавяне на емитираните УОЗ;
- ▶ Методи за разрушаване на съдържанията се в емисиите УОЗ.

2. Методи за предотвратяване образуването на УОЗ

2.1. Добавяне на пена от водно стъкло

Съдържанието на HCl е една от основните причини за съдържанието на УОЗ в отпадъчните газови потоци. Улавянето му, което е в основата на разглеждания метод предотвратява и образуването на УОЗ.

В последните години е разработено пянообразно водно стъкло, което се използва като сорбент и се инжектира в етапа на охлаждане

не във водна кула на отпадъчните газови потоци за улавяне на HCl и следователно да предотврати образуването на УОЗ. Метода се разработва от Техническият институт Kanazawa в Nonoichi, Ishikawa, Япония. Има проведени лабораторни опити на този метод, които дават обнадеждаващи резултати.

2.1.1. Принцип на работа

Пянообразното водно стъкло (ПВС) е вид натриев силикат хидрат ($(\text{Na}_2\text{O}_m\text{SiO}_2)_n\text{H}_2\text{O}$) със способност да образува пяна при температура над 80°C .

ПВС, което е използвано при проведените опити е било получено по следния начин: 150гр. NaOH и 20гр. NaF са разтворени в 1000 мл вода. Добавени са 100гр. силициев диоксид при температура над 40°C . Протича бурна реакция с отделяне на H_2 и образуване на ПВС. При нагряване над 80°C се образува бяла на цвят стъклена пяна, приличаща на пяна от стирол с плътност $0,1-0,2\text{г/см}^3$. Тази стъклена пяна е разтворима в топла вода и разтвора има също свойствата на ПВС. ПВС не съдържа пянообразувател, за такъв служи водната пара. Способността му да образува стъклена пяна се дължи на неговото специфично повърхностно налягане и вискозитет, около точката му на кипене. Изследвания с Раман спектроскопия показват, че силикатните йони в ПВС имат слоест строеж, което се обясняват специфичните свойства на ПВС. Когато разтвор на ПВС се впръска в топъл газов поток се образуват микробалончета или микрофилм, както е показано на Фигура IV-1. Това обуславя голяма активна повърхност и висока ефективност на реакциите при контакт на ПВС с газовия поток.

Изгаряне на ПВХ (поливинил хлорид) с ПВС

За да се провери ефективността на ПВС за улавяне на HCl е проведено изследване, с изгаряне на ПВХ в присъствието на ПВС. Половин грамова пластина от ПВХ е потопена в ПВС и след това изгорена в кислородна среда в кварцова тръба. Емитираните от процеса на горене газове са уловени с $0,1\text{M NaOH}$ и е определено количеството на Cl по метода на Mohr. Разпределението на елементите в пепелите от горенето е определено чрез сканиращ електронен микроскоп и микросонда. Опитът е направен с различно съдържание на ПВС – 3тегл.%, 5тегл.% и 10тегл.%.



Фигура IV-1. Микроскопски образ на микробалончета образувани от ПВС в горещ газов поток

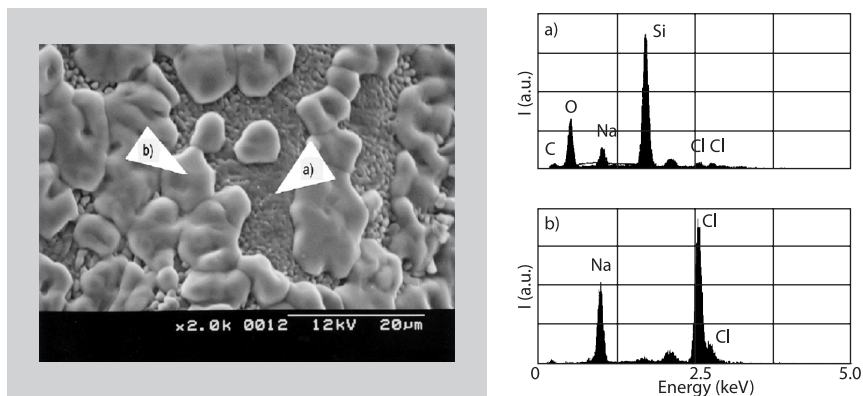
Впръскване на ПВС в охлаждаща кула

Проведен и пилотен тест, при който са използвани три инсинератора с различен капацитет – 12 кг/ч, 40 кг/ч и 3300 кг/ч. ПВС е разтворена във вода и след това впръскана като охлаждаща вода в отпадъчния газов поток веднага след горивната камера. Съдържанието на HCl и диоксини е определено по стандартен метод JIS K 0107.

2.1.2. Ефективност

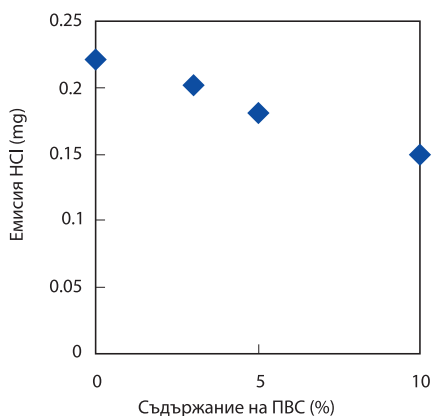
Изгаряне на ПВХ заедно с ПВС. Количеството на емитирания хлор при изгарянето на 0,5гр ПВХ с 0,5гр ПВС е определено на 0,116 гр, докато количеството емитиран хлор при изгарянето само на ПВХ е 0,164 г. Емисията на хлор е била намалена около 30%, от което следва, че 0,5гр. ПВС улавя 1,5mmol(54мг) HCl. От стехиметричното уравнение на реакциите може да се направи заключението, че 1mol от Na, съдържащ се в ПВС реагира с 1mol HCl. Ефективността на реакцията е изчислена на 85%.

На Фигура IV-2 е представен вторичен електронен образ и ренгенов флуоресцентен анализ с микросонда на пепелите от изгарянето. NaCl образуван от реакцията на неутрализиране между HCl и ПВС е уловен върху филм от SiO₂. По този начин е демонстрирано улавянето на HCl от SiO₂ пяна чрез неутрализационни реакции.



Фигура IV-2. Вторичен електронен образ и рентгенов анализ на пепели от горене на ПВХ

На Фигура IV-3 са представени резултатите от изгарянето на ПВХ със съдържание на ПВС — прах. Намалването на емисиите на HCl с увеличаване съдържанието на праха от ПВС доказва теоретичните очаквания, направени на базата на стехиометричните изчисления. Резултатите показват висока ефективност на протичане на реакциите между ПВХ на прах и HCl. Въпреки че е технически трудно изпълнимо да се улови цялото количество HCl от ПВС, протичащите между тях реакции показват задоволителна ефективност. За разлика от методите използващи $\text{Ca}(\text{OH})_2$, тук добавянето на ПВС в излишък не е необходимо.



Фигура IV-3. Връзка между емисиите на HCl и съдържанието на ПВС

Впръскване на ПВС в охлаждаща кула

Способността на ПВС да улавя HCl и получените резултати за намаляване на емисиите на диоксини и фурани е обобщено в Таблица IV-1. Чрез впръскване на воден разтвор на ПВС в отпадъчният газов поток вместо охлаждаща вода се постига драстично намаляване на концентрацията на HCl при инсинератори А и В. При инсинератор С, където водният разтвор на ПВС се впръсква само от една дюза, разположена централно ефективността не е толкова висока, поради по-голямата площ на газовия поток. Ефективността в този случай може да се увеличи значително чрез подобряване на технологията на впръскване.

Таблица IV-1. Промени в концентрацията на HCl и диоксини в отпадъчния газов поток

	Капацитет (кг/ч)	Количество на ПВС(g/Nm ³)	HCl(mg/Nm ³)		Диоксини (ng-TEQ/Nm ³)		Сечение на газовия поток(м ²)
			без ПВС	с ПВС	Без ПВС	с ПВС	
A	12	-	2268	7	900	11	0,0079
B	40	1,0	30	2	22	0,22	0,090
C	3300	0,07	23	19			
		0,6	61	44		0,11	1,3
		1,2	17	11			

Забележка: За инсинератор С, концентрацията на HCl и диоксини е измервана на следващия ден

Концентрацията на диоксини в пепелите уловени в ръкавни филтри е също намаляла от 4,4 ng-TEQ/Nm³ до 0,5 ng-TEQ/Nm³. Не се наблюдава запушване на ръкавния филтър с ПВС за разлика от системите, използващи Ca(OH)₂.

Получените резултати, показват че емисиите на HCl и диоксини могат да бъдат контролирани чрез впръскване на ПВС вместо активен въглен или Ca(OH)₂. Голямо предимство на метода чрез впръскване на ПВС е, че не остава нереагирала ПВС, която да остава в пепелите. Друго предимство на този метод е, че не е необходимо допълнително оборудване и следователно пречиштането на отпадъчни газове на вече изградени инсталации ще става без допълнителни капиталовложения.

2.2. Добавяне на сяр

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, фурани и други УОЗ.

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 УОЗ. Способността на сярата като инхибитор се обяснява с реакциите ѝ с медта и следователно подтискане на каталитичния и ефект при формирането на Cl_2 по реакцията на Деакон. Друга предпоставка за предотвратяване на образуването на УОЗ е встъпването на сярата в хомогенни реакции с първично хлорираните агенти, Cl_2 и преобразуването има до HCl , който е много малко вероятно да встъпи в реакции и образува УОЗ.

Основната цел на описаната разработка е да се определи съдържанието на диоксини и фурани при едновременното изгаряне на различни горивни смеси и да се определи влиянието на сярата върху образуването на диоксини и фурани.

Има данни само за експериментално проведени изследвания.

2.2.1. Принцип на работа

За провеждане на експеримента е използвано изкуствено получена горивна смес от отпадъци, получена чрез смесването на химически чисти съединения, въглища и изкуствени отпадъци, в съотношение въглища/отпадъци = 80/20. При теста са използвани южноафрикански въглища (Таблица IV-3) и типични битови отпадъци (Таблица IV-2). Сместа е приготвена чрез продължително смесване за да се подобри хомогенността. Използвана е чиста сяра в количество от 10 тегл. % при всички тестове. Също така е проведен и единичен тест, при който са изгорени отпадъци с добавена сяра в концентрация 1 и 5 тегл. %.

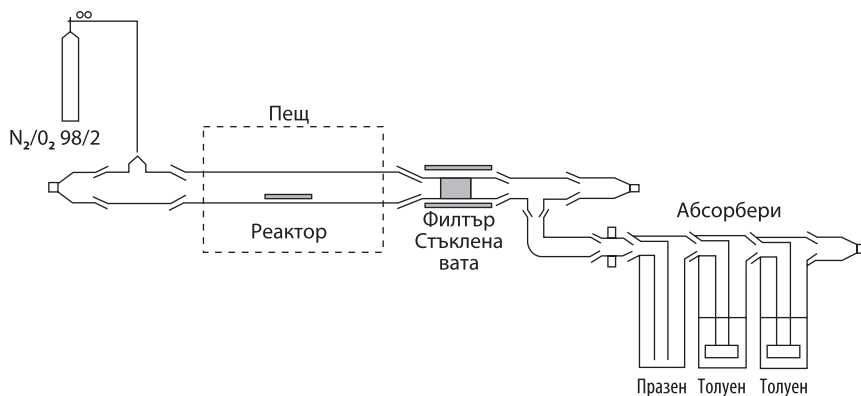
Таблица IV-2. Състав на отпадъка

№			Съдържание (%)
1	Хартия	Целулоза	28
2		Гигнин	7
3	Пластмаса	Поливинилхлорид	1
4		Полиетилен	7,5
5	Гума	Тетраметилтиорам	0,5
6	Метали	Желязо	5,25
7		AlCl_3	0,5
8		CuCl_2	0,25
9	Биоразградими материали	Картофено нишесте	25
10		Глицин	25

Таблица IV-3. Приблизителен и елементен анализ на южноафрикански въглища

Приблизителен анализ	%
Влага	1,3
Летливи съединения	37,6
Пепел	13,1
Свързан въглерод	48,0
Елементен анализ	%
Въглерод	67,1
Водород	4,2
Азот	1,9
Сяра	0,6
Кислород	11,7

За експеримента е използван лабораторен хоризонтален реактор, представен на Фигура IV-4.



Фигура IV-4. Принципна технологична схема на горивна единица

Реакторът е съставен от кварцова туба с диаметър 4,5см и дължина 120см, поставена пещ. Твърдите частици се улавят във филтър от стъклена вълна разположен след реактора, а диоксините и фураните в газовата фаза се улавят в три съда съдържащи общо 250мл толуол. Преди всеки горивен тест системата за улавяне на диоксини и фурани е калибрирана. В края на всеки експеримент системата е прочиствана със смес от толуол, хексан и дихлорометан за да се избегне ефекта на „паметта“ от предишните тестове.

Процедурата включва прегряване на пещта до 900°C и подаване на газ, съдържащ 2 обемни % кислород в азотна среда. При задържане на тази температура в кварцовата туба се подават 3гр. от горивната смес за 15 минути. В края на всеки опит елементите се разгло-

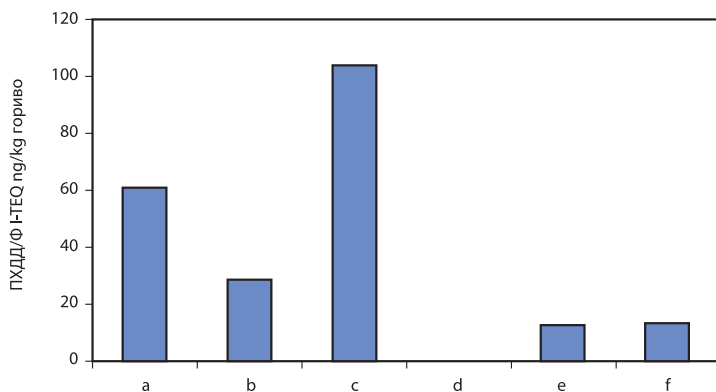
бяват, продуктите от горенето се събират и системата се почиства. Всеки опит е повторен за да се потвърдят резултатите.

2.2.2. Ефективност

Състава на горивната смес, използвана в опита е представен в Таблица IV-4. Измерените емисии на диоксини и фурани по време на горенето са представени на Фигура IV-5. Във всички случаи, диоксините и фураните са извлечени основно от твърдите частици, уловени след горивната камера във филтъра. Средно, количеството на емитираните диоксини и фурани е около 60ng/kg. При съвместното изгаряне на отпадъците с южноафриканските въглища са получени емисии от около 27 ng/kg.

Таблица IV-4. Състав на използваната горивна смес

№	Горивна смес	Символ	Концентрация
1	Отпадък	a	100
2	Въглища/отпадък	b	80/20
3	Слаболетливи въглища/отпадък	c	80/20
4	Отпадък/сяра	d	90/10
5	Въглища/отпадък/сяра	e	72/18/10
6	Слаболетливи въглища/отпадък/сяра	f	72/18/10

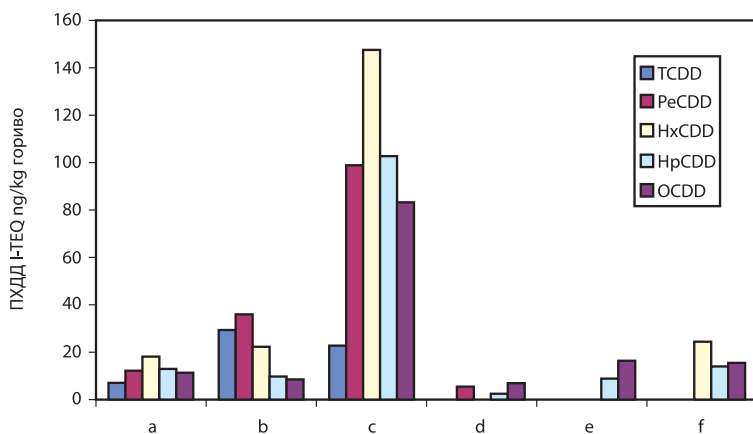


Фигура IV-5. I-TEQ Емисии на диоксини и фурани при различен състав на подавания горивен материал

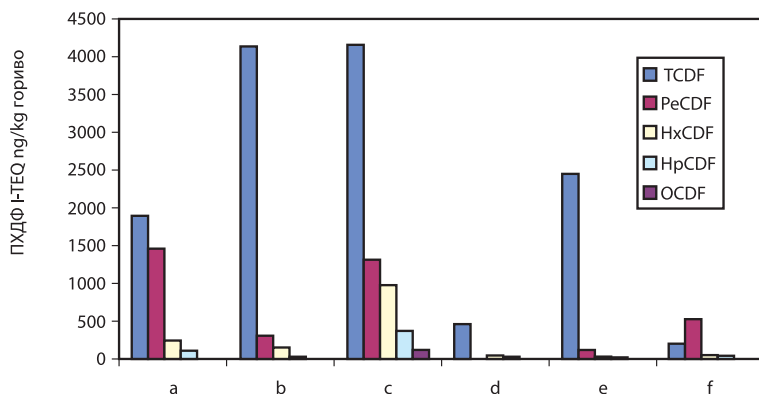
Добавянето на 10% сяра в горивната смес преди изгарянето води до почти 100% редукция на емисиите на диоксини и фурани. Допълнително направените тестове, при които е добавено малко количество сяра към горивната смес са показали значително намаляване на емисиите на диоксини и фурани. Добавянето на сяра в количество от

1 тегл.% е дало ефективност на редукция от 65%, а при добавянето на 5тегл.% редукцията е била 85%. При горенето на отпадък, заедно с южноафрикански въглища, количеството на образуваните диоксини и фурани е било 28 ng/kg гориво, а при добавянето на 10% сярна редукцията на диоксини и фурани е била средно до 13 pg/g. Подобни резултати са получени и при изгарянето на смес от нисколетливи въглища и отпадък без и с добавяне на 10% сярна, съответно 100 и 20 ng/kg горивна смес. В резултат от добавянето на сярна преди горивния процес се получава значителна редукция на емисиите на диоксини и фурани във всички случаи, като дори и малки количества добавена сярна към отпадъците води до значително намаляване на емисиите на диоксини и фурани достигащо до 85%.

Конгенерите на диоксините и фураните, които се емитират и при трите типа горивна смес, с и без добавяне на сярна са представени съответно на Фигура IV-6 и Фигура IV-7. При фураните, слабо хлорираниите, особено тетрахлорираниите са значително повече от силно хлорираниите конгенери като същевременно сярата не въздейства на разпределението на различните конгенери. При диоксините, разпределението на конгенерите е доста по-различно. Конгенери са разпределени почти по-равно с превес на пента и хекса хлорираниите. При добавяне на сярна се увеличава дела на силно хлорираниите конгенери (хепта и окта). Като резултат изглежда, че сярата усилва хлорното заместване в съществуващите структури.



Фигура IV-6. Разпределение на конгенерите на диоксините



Фигура IV-7. Разпределение на конгенерите на фураните

Резултатите от проведените тестове показват, че този метод може да бъде ефективен, въпреки че е необходима допълнителна работа за изследването на влиянието на сярата и въвеждането му в промишлеността.

2.3. Добавяне на урея

Изгарянето на твърди горива е един от основните източници на УОЗ. Съдържанието на хлор и метали, които служат за катализатори, води до протичането на хетерогенни реакции и образуване на УОЗ при температура 250–400°C. При този метод е изследвана уреята като потенциален инхибитор на образуването на диоксини и фурани.

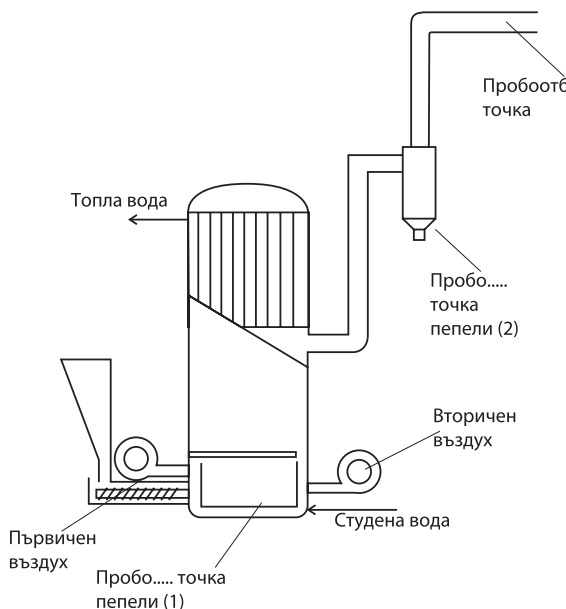
За изследване ефективността на уреята като инхибитор на образуването на диоксини и фурани са проведени много лабораторни опити. Настоящото изследване е проведено при полупромишлени, експериментални условия. Използван е промишлена горивна камера на ТЕЦ.

2.3.1. Принцип на работа

Проведен е тест с 756квт ТЕЦ използващ твърдо гориво, с автоматично регулиране на горенето чрез увеличаване или намаляване на подавания въздух. Твърдото гориво се подава в горивната камера чрез шнек (Фигура IV-8). Първоначално въздуха се подава чрез тръби около горивото, докато след това въздух се подава над него. Получените от горенето газове преминават през система от топлообмен-

низи преди да постъпи в димоотвода. За обезпращаване на газовия поток се използва многостъпален циклон. Отпадъчните газове се изпускат в атмосферата през осемметров комин. Пробите за диоксини и фурани са взети изокинетично чрез използване на студен метод на пробонабиране. Анализът е направен чрез екстрахиране в колони пълни със смес от силика гел, алуминий и флорисил. Използвана е горивна смес от гръцки въглища, костилки от маслини, отпадъчен продукт от маслинената индустрия и урея като добавка – нетоксичен, лесен за боравене и евтин продукт.

Направен е приблизителен и елементарен анализ на пепелите, също така е определено съдържанието на тежки метали, резултатите, от които са представени в Таблица IV-5. Пепелите съдържат компоненти като мед, които могат да катализират образуването на диоксини и фурани, от което може да се заключи, че горива с високо съдържание на метали и съответно хлор имат и по-голям потенциал да формират диоксини и фурани. За да се постигнат по-надеждни резултати по време на експеримента към горивната смес е добавен и 3% поливинил хлорид за увеличаване на хлорното съдържание.



Фигура IV-8. Принципна технологична схема

Таблица IV-5. Приблизителен елементен анализ и определяне на пепели и тежки метали

№	Приблизителен и елементен анализ			Химически анализ на пепелите			Съдържание на метали в пепелите		
	Елемент	Въглища	Костилки	Елемент	Въглища	Костилки	Елемент	Въглища	Костилки
2		Тегл.%	Тегл.%		Тегл.%	Тегл.%		Тегл.%	Тегл.%
3	C	53,93	48,79	CaO	30,80	19,18	Zn	210±20	220±10
4	N	4,38	1,43	Al ₂ O ₃	10,77	3,02	Cu	45±5	210±10
5	H	4,36	6,28	Fe ₂ O ₃	6,44	3,58	Co	30±2	22±2
6	S	0,00	0,00	MgO	4,81	5,15	Cd	<10	<10
7	O	19,94	36,78	Na ₂ O	0,36	0,64	Ni	490±20	525±30
8	HV(kcal/kg)	5699	5839	TiO ₂	0,36	0,17	Cr	400±30	597±40
9	Летливи	44,80	71,66	Mn ₂ O ₄	0,03	0,08	V	175±10	40±3
10	Свързан C	37,81	21,61	Остатък	46,22	68,18	Ag	<75	<75
11	Възпламеними	82,61	93,28				As	<75	<75
12	Пепели	17,38	6,72				Pb	<75	<75
13	Cl(ppm)	129	1059				Sn	<75	<75

2.3.2. Ефективност

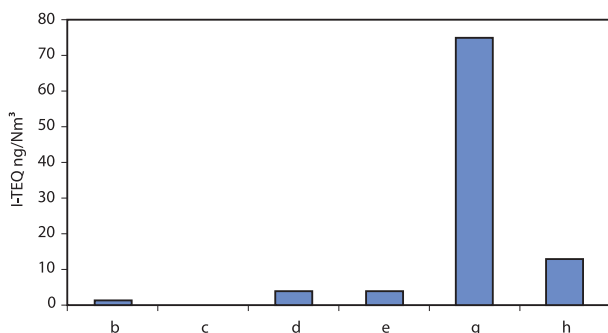
Получените при експеримента резултати и ефективността на уреята като инхибитор са представени в Таблица IV-6.

Таблица IV-6. Вид горивна смес и емисии на диоксини и фурани

Горивна смес	Означение	Съдържание (тегл.%)	Диоксини и фурани - обща конц. (ng/Nm ³)	Диоксини и фурани TEQ (ng/Nm ³)
Въглища	a	100	4	0,1
Въглища/ПВХ	b	97/3	65	0,9
Въглища/Уреа/ПВХ	c	87,3/10/2,7	21	0,2
Въглища/ Костилки/ПВХ	d	78/19/3	113	3,8
Въглища/Уреа/ПВХ/ Костилки	e	70,2/17,1/10/2,7	107	3,6
Костилки/ПВХ	f	100	28	0,4
Костилки/Уреа/ПВХ	g	97/3	3716	74,7
	h	87,3/10/2,7	741	12,9

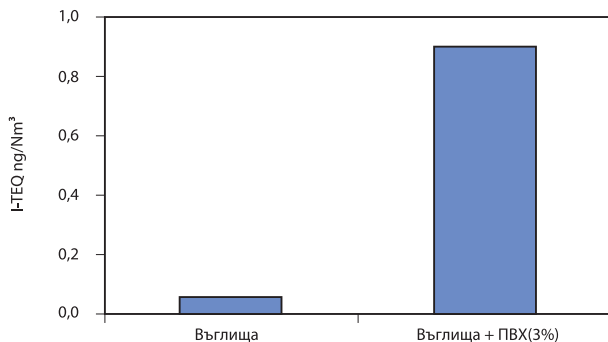
Условията на горене са варирали при всеки един експеримент. Количеството на подаваното гориво и въздуха е в зависимост от calorичността на горивото. На основата на факта, че диоксини и фурани се образуват на повърхността на неизгорелия въглерод, условията на горене са поддържани такива, че да се постигне непълно горене в максимална степен. Изследваните проби са вземани след постигане на постоянни условия в горивната камера. Емисиите на диоксини и фурани при изгарянето на лигнитни въглища, костилки от маслини в съотношение 80/20, и също така при добавянето на 10% уреа са представени на Фигура IV-9. При сравнение на емисиите на диоксини и фурани генерирани при горене на суровина заедно с 3%

поливинил хлорид без да е добавена уреа виждаме, че емисиите са до 75 ng/Nm^3 , почти два пъти повече, от колкото при изгаряне само на въглища. Това вероятно се случва, защото маслиновите костилки съдържат много мед. Също така се вижда, че при добавяне на урея при всички случаи се наблюдава значително намаляване на емисиите на диоксини и фурани. 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 редукцията от добавянето на урея е 81%.

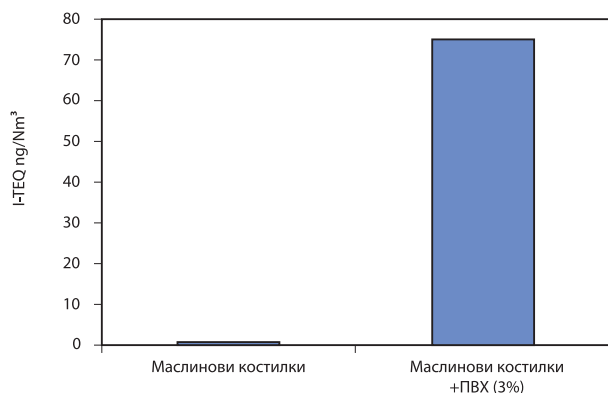


Фигура IV-9. Емисии на диоксини и фурани при различни типове гориво

Влиянието на поливинил хлоридът е показано на Фигура IV-10 и Фигура IV-11. От тези фигури се вижда, че добавянето на 3% поливинил хлорид увеличава емисиите на диоксини и фурани над 50 пъти.

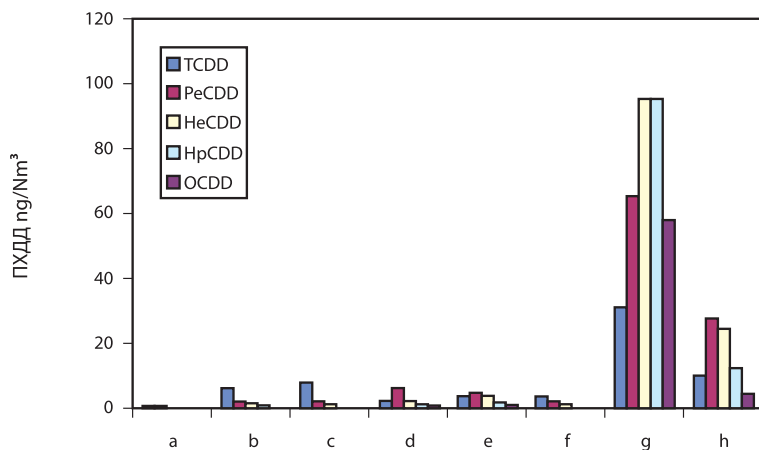


Фигура IV-10. Емисии на диоксини и фурани при изгаряне на лигнитни въглища с и без ПВХ

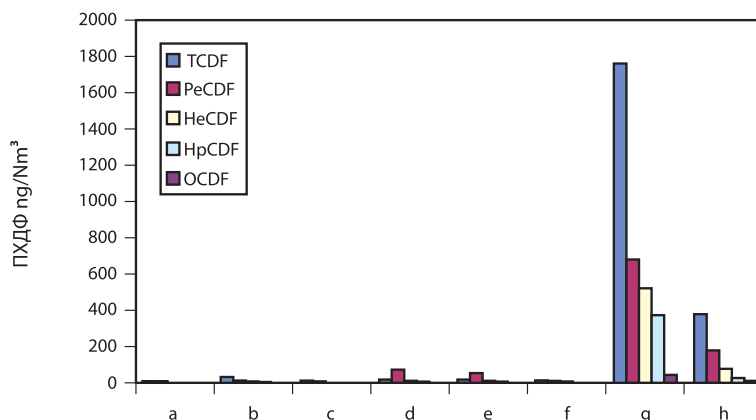


Фигура IV-11. Емисии на диоксини и фурани при изгаряне на маслинови костилки със и без ПВХ

Както е показано на Фигура IV-12 и Фигура IV-13 разпределението на отделните конгенери е различно при диоксините и фураните. Разпределението има същия профил, както и при изгарянето на битови отпадъци. При диоксините отделните конгенери са представени доста равномерно, с лек превес на пента и хекса, докато при фураните слабо хлорираните преобладават пред силно хлорираните. Добавянето на урея не влияе върху това разпределение, което показва, че механизма на образуване на диоксините и фураните остава един и същ при всички опити.



Фигура IV-12. Разпределение на отделните конгенери на диоксините



Фигура IV-13. Разпределение на отделните конгенери на фураните

3. Методи за улавяне на диоксини и фурани

3.1. Прахоулавяне

Улавянето на прахови частици свързани с УОЗ е възможно да бъде извършено с прахоуловители. При температури под 200°C улавянето на праховите частици с отложени УОЗ доминира над новообразуваните се такива. При инсинераторите за отпадъци ефективността, която се постига при температура от 180°C е 67%. Високото съдържание на УОЗ и по-точно диоксини и фурани в уловения прах може да бъде намалено до много ниски нива чрез използване на термичен процес предложен от Hagenmaier. Ефективността на почистване на диоксини и фурани при високи температури (>400°C) за да се избегне новообразуването им върху праховите частици при охлаждане, когато газа достигне температури от 400 – 200°C остава относително ниска. Като изключим техническите проблеми, при почистването на отпадъчните газове от праха при висока температура, определени соли на тежки метали не могат да бъдат премахнати с достатъчно висока ефективност поради тяхното относително високо парно налягане, поради това този начин на почистване на газовете от диоксини и фурани е приложим само в отделни случаи. Вероятността от новообразувани диоксини и фурани в утайтеля намалява с намаляване на температурата и времето на престой. При температури под 200°C не се очаква значително количество ново-

образувани диоксини и фурани. При опити проведени за улавяне на диоксини и фурани с ръкавен филтър, временно монтиран преди електрофилтър на инсталация за производство на метални руди е постигната ефективност от 36-73%.

3.2. Инжектиране на активен въглен (ИАВ)

ИАВ технологията е добре развита и комерсиално използвана в практиката технология за улавяне на живак. Използваните материали (активния въглен) са добър адсорбент, което се дължи на голямата им повърхност, високия адсорбционен капацитет и широкия спектър от приложения.

ИАВ се използва повече от 10 години за контрол на емисиите на живак, диоксини и фурани от инсинератори за битови, медицински и опасни отпадъци в Европа. Производствени инсталации, използващи тази технология се предлагат от много американски производители като Norit America и Calgon Carbon.

3.2.1. Принцип на работа

Принцип на адсорбцията. Активния въглен е твърдо вещество, съдържащо предимно въглерод, обработено при висока температура (1000°C), в безкислородна среда. Адсорбентът наподобява произволно свързани на купчинки листчета, подобно на пчелна пита. Отворените пространства между тези листчета представляват микропори с диаметри между 10 и 1000 Å. Макропорите и мезопорите в активния въглен позволяват достъп на молекулите до микропорите.

Веднъж след като органичните молекули дифундират в микропорите те се свързват с повърхността на активния въглен. Действат два типа сорбционни сили – физични и химични. Физичните сили образуват слаби връзки, в резултат от вандервалсовите сили на привличане. Тези връзки отделят екзотермична енергия от около 10-20 ккал на грам мол за органичните съединения. Органичните молекули задържани от активния въглен могат лесно да бъдат десорбирани при нагряване или вакуум. В случая с диоксините и фураните, отделяната екзотермичната енергия е значително по-голяма. Регенерирането на активен въглен от диоксини и фурани или други високомолекулни съединения е доста непълно.

При хемисорбцията, между активния въглен и молекулата се об-

разуват химични връзки. Улавянето на диоксините и фураните не се дължи на хемисорбция.

Адсорбционния капацитет на активния въглен по отношение на органичните съединения в този случай, при ИАВ, не е основния въпрос, тъй като диоксините и фураните са в много ниски концентрации. Даже при високата температура, при която протича адсорбцията на диоксините и фураните, те изместват молекулите с по-малко молекулно тегло адсорбирани преди това. По тази причина, способността на активния въглен за улавяне на диоксини и фурани зависи основно от скоростта на адсорбция, а не от емкостта на активния въглен. Скоростта на адсорбция на диоксини и фурани е много важна при ИАВ технологията, тъй като времето на контакт е ограничено. Ефективността на улавяне на диоксините и фурани се ограничава от скоростта им на придвижване до микропорите. Улавянето зависи от: достъпната повърхност на активния въглен, параметрите на микропорите и температурата на газа. Практически основните параметри, от които зависи улавянето на диоксините и фураните са повърхността на частиците активен въглен и времето на контакт. Параметрите на активния въглен използван за улавяне на диоксини и фурани са обобщени в Таблица IV-7. Важно е да се отбележи, че параметрите на активния въглен подходящи за улавяне на диоксини и фурани са подобни като за улавяне на живак.

Таблица IV-7. Основни параметри на използвания активен въглен

Свойства	Стойности
Обща площ, m ² /g	60-1500
Разпределение на обема на порите, ml/g	1-1.5
< 20Å	0.1-0.3
20-50Å	0.1-0.4
50-100Å	0.1-0.3
100-500Å	0.2-0.45
> 500Å	0.15-0.3
Среден радиус на порите, Å	23-30
Обемна плътност, g/cm ³	0.26-0.32
Размер на частиците, % през 100 mesh	95-99%
Размер на частиците, % през 325 mesh	70%

Характеристика на ИАВ инсталация

При ИАВ се използва фино смлян активен въглен, който се съхранява в силиози. От там необходимото количество се дозира към дюзите за впръскване в газовия поток. Веднъж диспергиран в газовия поток, молекулите на диоксините и фураните дифундират до повърхността и мигрират до микропорите на частиците активен въглен.

ИАВ технологията изисква минимални капитални разходи, което се дължи на малкото допълнително оборудване необходимо за провеждане на процеса.

Силозът използван за складиране на активния въглен е необходимо да бъде с достатъчен обем за складиране на необходимото количество за 4 седмици. На базата на газов поток от $254,900 \text{ Nm}^3/\text{h}$ и използвано количество от $400 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ активен въглен (Japanese Advanced Equipment, 2002; Ullrich and others, 1996) необходимия складов обем е $7-70 \text{ m}^3$. Склада трябва да включва алармена система, противопожарна аларма и оборудване.

Активния въглен се взима от дъното на силиоза и се транспортира чрез пневмо поток. Една или повече дюзи се използват за диспергиране на активния въглен в газовия поток. Най-важния фактор за ефективността на системата е да се постигне висока степен на диспергиране и контакт между активния въглен и газовия поток. Активния въглен остава суспендиран в газовия поток за период от 1-3 секунди и след това се улавя от филтъра.

Температурата на газа в зоната на инжектиране и зоната на смесване трябва да е около 200°C . По-високи температури от това подтискат масообмена и могат да доведат до възпламеняване на събраният в ръкавния филтър твърд отпадък или твърдите частици в самата система. Възпламеняването е възможно при съдържание на кислород в отпадъчния газов поток над 10%. Адсорбента, след отделянето му от газовия поток продължава да съдържа диоксини и фурани. Всъщност афинитета на активния въглен към диоксините и фураните е голям и следователно те не могат лесно да бъдат отстранени. Твърдата фаза съдържаща диоксините и фураните трябва да се третира като опасен отпадък и да бъдат или депонирани или изгаряни.

Widico описва друга система на ИАВ, която включва използване на реактор Вентури за осигуряване на контакт с газовия поток. Прахообразния активен въглен и калциев хидроокис се подават от към дъното на вертикално разположения вентури реактор. Киселите

газове, живака, диоксините и фураните се адсорбират от смесените адсорбционни материали. Използвания активен въглен и другите твърди частици след това се улавят в ръкавен филтър.

Възможна е адсорбция и десорбция на диоксини и фурани отложени по стените на газохода. Това е забелязано през първата година от експлоатацията на ИАВ системата. По-високи стойности от очакваните на диоксини и фурани в отпадъчния газов поток след пречистването се дължат на тези отложения. Това е наречено ефект на „паметта“. Очистването на тези отложения е препоръчително, за да се предотврати този начин на емитиране на диоксини и фурани.

3.2.2. Ефективност

ИАВ системата постига голяма степен на ефективност на очистване на диоксини и фурани при инсинераторите за битови или болнични отпадъци. Например Maziuk описва ИАВ система въведена в Consumat (двукамерен инсинератор за битови отпадъци). Тази система работи с активен въглен в концентрация от 418 до 581 mg/Nm³ и температура на напускащите газове от 130 до 135°C.

Емисиите на диоксини и фурани се намаляват от 17 ng/Nm³ на вход до 0,40 ng/Nm³ на изход. При 7% съдържание на кислород. Активния въглен е смесен с натриев бикарбонат или вар. Не се дава характеристика на самия активен въглен.

Riley и колектив описват конвенционална ИАВ система. Тази система използва 10-25% активен въглен примесен с инертен материал за намаляване на риска от запалване. Те докладват за ефективност на очистване на диоксини и фурани над 96% при голям брой от въведените в практиката такива ИАВ инсталации.

Feltd представя резултати от ИАВ система за улавяне на диоксини и фурани инсталирана на инсинератор на опасни отпадъци в Sakab. ИАВ системата при този инсинератор е инсталирана след полусух скрубер и преди ръкавен филтър използващ Gore-Tex® мембранни торби. Ръкавният филтър работи при температура от 145°C и налягане от 140 mm. Активния въглен се подава в количество от 9 до 13 kg/h към газовия поток с дебит от 65 000 Nm³/h до максимум 75 000 Nm³/h. Активния въглен има повърхнина от 1000 m²/g, но няма информация за размера на порите. Ефективността на улавяне на диоксините и фураните по време на теста

е в диапазона 97-99,9%. Нивото на подавания активен въглен по време на тестовете и било доста високо (Таблица IV-8). Ниската температурата от 145°C повишава ефективността на улавяне на диоксините и фураните.

Chang и Lin описват ИАВ система на инсинератор за битови отпадъци в Тайван. При тази система за достигане на ефективност от над 97% се добавя активен въглен в концентрация от 40-57 ng/Nm³. Съдържанието на диоксини и фурани във входящият газов поток е 34-51 ng/Nm³.

Основният проблем касаещ ИАВ системите е техният потенциал да образуват диоксини и фурани след като органичните вещества се адсорбират върху повърхността им.

Chang and Lin са направили проучване, според което общото количество диоксини и фурани е било 2,4 пъти повече от количеството им на вход. Подобни резултати са получени и от Schreiber. В този случай диоксините и фураните в твърдата фаза са били 0,10 до 34,53 пъти повече от тези в отпадъчните газове преди пречистване.

Таблица IV-8. Ефективност на почистване на отпадъчни газове от инсинератор за опасни отпадъци

Дата	Концентрация на активния въглен mg/Am ³	Концентрация на ПХДД/Ф на вход ng/m ³	Концентрация на ПХДД/Ф на изход ng/m ³	Ефективност %
9/26/90	8308	2.7	0.06	97.8
9/28/90	8308	2.2	0.06	97.3
10/4/90	12 000	1.0	0.03	97.0
10/5/90	12 000	1.8	0.02	98.9
2/91	6923	1.7	0.004	99.8
2/91	6923	3.3	0.008	99.8
2/91	4154	2.0	0.003	99.9

3.3. Адсорбция с активен въглен – фиксиран и подвижен слой

Системите използващи подвижен или фиксиран слой се използват в Европа за пречистване на отпадъчни газови потоци от различни източници. И при двата типа системи отпадъчния газов поток преминава през слой от гранулиран активен въглен.

Системите използващи подвижен или фиксиран слой са комерсиално въведени в практиката. Най-малко 5 системи с филтър от активен въглен са инсталирани на европейски ТЕЦ, основно за очис-

тване на серен двуокис. Най-малко 16 инсталации са инсталирани на инсинератори за битови или опасни отпадъци. За почистване на отпадъчните газови потоци от органични вещества, живак или кисели емисии.

3.3.1. Принцип на работа

Американската агенция по околна среда, Pitts и Griffith са описали филтърна система използваща активен въглен с пресичащи се потоци, която включва две паралелни легла от активен въглен. Отпадъчния газов поток се движи хоризонтално през тях. Активния въглен се подава от към върха на слоя и се отнема от към дъното. Слойът е с размери приблизително: 1 м височина, разделен с перфорирани метални пластини на три отделни легла, високи, съответно: 100-150мм; 700-800мм; и 100-500мм. Първият слой е с цел да улавя прахови частици, живак, органични вещества и серен двуокис. Вторият слой, който е по-широк е за улавяне на солна киселина и третият слой се използва за резервен адсорбер. Статичното налягане между отделните слоеве е 150-190мм, а от фланг до фланг налягането е до 305 mm. Използваният активен въглен е на основата на лигнитни въглища.

При описан от Riley и колектив адсорбер с подвижен слой, активният въглен от лигнитни въглища се подава в система от фунии монтирани паралелно в горната част на адсорбционния съд. Материала от тези фунии непрекъснато попълва активния въглен в слоя. Конгенерите на диоксините и фураните се адсорбират върху активния въглен в слоя. Част от активния въглен се отнема от дъното на реактора, а нов се подава от горе. Тази система има способността за едновременно почистване на диоксини, фурани, живак, серен двуокис и метали.

3.3.2. Ефективност

Количеството активен въглен, което се добавя зависи основно от нивото на статичното налягане, дължащо се на улавянето на частиците. Адсорбента не може да се използва повторно. Възможностите за третиране на отработения активен въглен включват депониране и изгаряне в инсинератори за опасни отпадъци. Работната температура от 146°C се постига чрез индиректно нагряване.

Riley и колектив са описали и друга противоточна инсталация

с подвижен слой на адсорбента, която се използва за почистване на поток от $2000 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ в пилотна инсталация монтирана на инсинератор за изгаряне на битови отпадъци. Отпадъчния газ преминава вертикално през слоя активен въглен направен от лигнитни въглища, който се подава от върха и се отнема от дъното. Тази пилотна инсталация постига степен на почистване от 96-99% когато концентрацията на диоксини и фурани във входящият поток е около $2,8 \text{ ng/m}^3$.

3.4. Адсорбция със сухо и мокро впръскване на адсорбента

Адсорберите със сухо и мокро впръскване на адсорбента, използващи пулп от калциев хидроокис са в практиката повече от 20 години за контрол на серния диоксид и HCl при инсинераторите за битови отпадъци и топлосилови централи. Способността на тези системи за улавяне на диоксини и фурани се проучва и използва повече от 10 години.

Провеждани са много лабораторни опити. Има и много въведени и в практиката адсорбционни технологии за почистване на различни замърсители, вкл. и УОЗ.

3.4.1. Принцип на работа

Адсорбция с мокро впръскване на адсорбента

При този адсорбер пулпа съдържащ от 5 до 15 тегл.% калциев хидроокис се инжектира в голям открит съд. Пулпа се атомизира чрез използването или на високооборотен ротационен атомизатор или чрез впръскване през дюзи под високо налягане. Времето на престой на газа в камерата е обикновено от 6 до 20 сек. Капчиците пулп адсорбират киселите газове и се изпаряват докато остане само сухата фаза. Изсушената твърда фаза с хемисорбираните кисели газове се улавя чрез ръкавен филтър. Високи нива на калциев хидроокис се добавят, за да се постигне необходимата степен на улавяне на кисели газове. Необходимото стехиометрично количество обикновено е 1,1-1,5 пъти над теоретичния минимум калкулиран на базата на входящите кисели газове.

Високи стехиометрични нива на хранящия материал са необходими, когато температурата на изходящия газов поток се по-

вишава, за да се избегне задръстването на филтъра. При използването на този метод се постига висока степен на почистване на HCl и Cl_2 .

Очистването на газовите потоци от тези химични съединения преди формирането на диоксини и фурани е един от вероятните механизми допринасящ за намаляването на емисиите на диоксини и фурани. Бързото намаляване на температурата на газовия поток също спомага за по-малкото количество диоксини и фурани отложени върху праховите частици. В някои системи за сухо прахово почистване на газове почистването на диоксини и фурани се подпомага и чрез допълнително впръскване на активен въглен. Активният въглен е ефективен адсорбент за конгенерите на диоксините и фураните при работната температура на този метод. Активният въглен също така се натрупва и в ръкавния филтър, където продължава да адсорбира диоксините и фураните от отпадъчния газов поток.

Адсорбция със сухо впръскване на адсорбента

При сухата адсорбция фино смленият калциев хидроокис се подава към газовия поток преди ръкавен филтър. Калциевият хидроокис обикновено се добавя в количества от 3 до 3,5 пъти повече от необходимото стехиометрично количество за улавяне на киселите газове, но за улавяне на диоксини и фурани, необходимото количество е доста по-малко.

HCl и Cl_2 се адсорбират на повърхността на частиците от калциевият хидроокис, които след това се улавят от ръкавен филтър. Улавянето на HCl и Cl_2 в повечето случаи подтиква образуването на диоксини и фурани.

3.4.2. Ефективност

Правени са много тестове, които дават надеждна информация за ефективността на метода на суха адсорбция при улавянето на диоксини и фурани. Everaert и колеktiv представят данни за инсинератори за битови отпадъци използващи системи за почистване на отпадъчните газове чрез адсорбция с прахообразен активен въглен. Всички инсталации използват калциев хидроокис в количество от 2 до 254 g/Nm^3 . Нивото на подавания активен въглен е от 50 до 80 mg/Nm^3 , а това на лигнитния адсорбент от 200 до 400 mg/Nm^3 . За ула-

вяне на твърдите частици се използва ръкавен филтър, а работната температура на входящият газ е 140-160°C. Времето на престой на подадения адсорбент от точката на подаване до ръкавния филтър е 0,8-7 секунди, средно около 2,6сек. Ефективността на почистване на диоксините и фураните е от 93,3 до 99,4%.

Sam-Swan и колектив представят данни за ефективност на почистване на диоксини и фурани от 99,7% до 98,9% за оборудване инсталирано на инсинератор за битови отпадъци.

Концентрацията на диоксини и фурани на входящият газов поток е от 1,2 до 29,6 ng/Nm³ и се редуцира до 0,029 – 0,434 ng/Nm³ на изход. За постигане на тази ефективност към активния въглен се добавя вар. Количеството, което се добавя към газовия поток е 2,5–5 kg/h.

Mahoney и колектив представят данни за инсталация в Рочестър, Масачузет, която постига ефективност на почистване на диоксини и фурани над 99,8%. За тази комбинирана между двата разглеждани метода система са дадени само основни характеристики.

Nielsen and Møller представят данни (Таблица IV-9) за параметрите на инсинератор за битови отпадъци използващ мокро-суха адсорбция и електрофилтър. Адсорбента, който се използва при тази инсталация е прахообразен активен въглен.

Информацията представена от Nielsen and Møller показва, че комбинираната SDA-PAC система постига висока ефективност на улавяне на диоксини и фурани за всички хомоложни групи. Както се очаква, ефективността на улавяне на по-летливите тетра- и пентахомоложни групи е малко по-ниска от колкото отколкото ефективността при улавянето на хекса-, хепта- и окта хомоложните групи.

Ullrich and others представят информация за проведени опити на инсталация за изгаряне на опасни отпадъци оборудване със сух спрей адсорбер, ръкавен филтър, сух скрубер и мокър скрубер. Активният въглен се добавя в количество от 88 до 356 mg/Nm³ в зонните преди и след ръкавния филтър, преди сухия и след мокрия скрубер. Резултатите от теста са доста различни, но във всички случаи емисиите на диоксини и фурани са редуцирани до нива от 1,2 до 3 ng/Nm³. Ефективността на сухата адсорбционна система не може да се оцени в такава степен, както системата за мокро-суха адсорбция.

Таблица IV-9. Очистване на диоксини и фурани с използването на система с мокро впръскване на адсорбента

	Unit #1				Unit #2
	Тест 1	Тест 2	Тест 3	Тест 4	Тест 1
Температура, °C	120	120	140	140	150-160
Добавка, kg/hour	0	5	0	1.5	0
	Ефективност				
TCDD	63	> 99	75	84	48
PeCDD	82	> 99	83	86	51
HxCDD	84	> 99	85	> 96	73
HpCDD	n/a	n/a	n/a	n/a	83
OCDD	n/a	n/a	n/a	n/a	83
TCDF	75	97	72	81	65
PeCDF	72	98	75	86	64
HxCDF	76	97	72	89	82
HpCDF	n/a	n/a	n/a	n/a	83
OCDF	n/a	n/a	n/a	n/a	85

3.5. Използване на мокър скрубер

Мокрите скрубери не са комерсиално доказана технология за контрол на УОЗ. Много е малка вероятността мокрите скрубери да бъдат използвани в бъдеще с тази цел. Тестовите проведени с мокри скрубери за улавяне на диоксини и фурани показват много ниска ефективност, освен ако не се добавя активен въглен към течността на скрубера.

3.5.1. Принципи на работа

Мокрите скрубери за контрол на серен диоксид използват алкална течност за абсорбция. Газовия поток контактува с абсорбента в отворена спрей кула. Поради едновременния топлинен и масов поток в кулата, температурата на газа пада до температура на адиабатно насищане, обикновено 60–70 °C.

3.5.2. Ефективност

Информацията за ефективността на улавяне на диоксини и фурани на мокрите скрубери е доста ограничена. Информация, представена от Kreis and others и Hunsinger and others по отношение на инсинератора за битови отпадъци Тамара показва, че материалите използвани при изграждането на техния мокър скрубер могат да служат като абсорбатор или като източник на диоксини и фурани в зависимост от температурата на газовия поток. Това индиректно показва, че мокрите скрубери не са ефективна система за очистване на диоксини и фурани. Проучването открива, че използваните при

изграждането на мокрия скруббер материали като полипропилен и/или други материали могат да адсорбират значителни количества диоксини и фурани. Обогащаването на газовия поток на диоксини и фурани може да се случи по всяко време. Температурни минимума от порядъка на 30 °C могат да доведат до значителна десорбция на диоксини и фурани. Като заключение може да се каже, че използването на мокър скруббер може да генерира допълнителни емисии на диоксини и фурани.

По данни на американската агенция по околна среда улавянето на диоксини и фурани по този начин може да доведе до частично дехалогениране на някои диоксините и фураните. Това може да доведе до преразпределение на конгенерите и увеличаване на количеството на по-токсичните от тях. Ефективността на улавяне на диоксини и фурани чрез мокър скруббер е изключително ниска. Даже, Sam-Swan и колектив са провели изследване чрез което са доказали, че използването на мокър скруббер без активен въглен е източник на емисии на диоксини и фурани. Това вероятно се дължи на ниската разтворимост на диоксините и фураните във водни и разтвори.

3.6. Адсорбция върху полимери

Този метод за контрол на УОЗ е разработен с цел, улавянето на диоксини и фурани при ниски температури на отпадъчния газов поток.

Изследване проведено от Kreisz и колектив за възможностите за контрол на диоксини и фурани чрез адсорбция и десорбция от пластмаси, като напр. полипропилен, показва, че голямо количество от уловените в мокър скруббер диоксини и фурани се задържат по компонентите на скруббера. Системата е тествана при лабораторни условия. Няма публикувани данни за пилотна или промишлено въведена инсталация.

3.6.1. Принцип на работа

Kreisz и колектив са разгледали двуслойна система за контрол на диоксини и фурани в промишлеността. Единият слой работи при 60-80 °C и адсорбира. Вторият слой е регенериращ и използва малък газов поток при температура от 130 °C, като десорбираните диоксини и фурани се окисляват термично.

3.6.2. Ефективност

Kreisz и колектив описват адсорбционна система използваща пластмасови материали като селективен адсорбент за диоксини и фурани. Те са провели опити с полипропилен, полиетилен, поливинилдифлуорид и поливинилфлуоретилен с размери 10×10 мм. Изследването е проведено при температура от 60 до 100 °C. Ефективността на почистване на фурани при използването на полипропилен и полиетилен е била около 95% при температура от 60 °C и е намаляла до около 82%, когато температурата е увеличена до 100°C. Ефективността на почистване на диоксини е била около 95% при температура от 60 °C и е намаляла до около 90%, когато температурата е увеличена до 100°C. При всички тези тестове ефективността на почистване на хекса-, хепта- и окта конгенерите е значително по-високо от колкото тетра конгенерите. Ефективността при използването на поливинилдифлуорида и поливинилфлуоретилена е значително по-ниска отколкото при полиетилена и полипропилена. Проведените тестове за десорбция, показват че при температури над 130 °C са необходими за пълна десорбция.

3.7. Нискотемпературна филтрация

Същността на метода се състои в охлаждане на газовия поток преди филтрирането му с цел конгенерите на диоксините и фураните да се адсорбират върху повърхността на частици, които могат да бъдат уловени.

До момента няма изградени промишлени инсталации увеличаващи адсорбирането на диоксини и фурани върху частици. Има проведени само няколко лабораторни опити на базата на този метод.

3.7.1. Принцип на работа

Повечето диоксини и фурани се намират в газообразната фаза при температура от 160°C до 300°C. Някои от по-силно хлорираните конгенери като хепта- и окта- могат още от начало да бъдат адсорбирани върху повърхността на частиците. Отделянето на диоксините и фураните в твърда фаза може да бъде усилено чрез охлаждане на газовия поток под 200°C. Степента на охлаждане се ограничава до около 100 — 120 °C от аерозолите киселина и влага в газовия поток.

3.7.2. Ефективност

На основата на изчисления на масовия трансфер, Matzing и колектив са направили заключението, че адсорбцията на диоксини и фурани върху прахови частици е достатъчно бърза, за да позволи използването на този метод при определени условия. Те също така са се опитали да определят количеството на адсорбираните 1,2,3,4,6,9 хексахлор-р-диоксини върху праховите частици при температура от 25°C to 135°C. Получените резултати показват, че газообразната фаза доминира при температура над 100°C. Това означава, че филтрацията не е ефективен метод за контрол на диоксини и фурани. Предвид работата на Matzing и колектив по отношение на контрола на диоксини и фурани чрез филтрация е важно да се отбележи, че хекса конгенерите са по-малко летливи от тетра и пента конгенерите, което е важно за приложимостта на метода, особено в циментовата индустрия.

4. Методи за деструкция на диоксини и фурани

4.1. Каталитично филтруване

Системата за каталитично филтруване за разрушаване на УОЗ в емисии е разработена в средата на деветдесетте и е промишлено въведена през 1996 г. Емисиите на УОЗ се контролират непрекъснато чрез система за улавяне на праховите частици.

Каталитичната филтрация е промишлено въведена при много инсинератори за отпадъци. Системата е въведена в:

1. Инсинератор за битови отпадъци Thonon-les-Bains;
2. Инсинератор за битови отпадъци IVRO в Roeselare, Belgium;
3. Инсинератор за битови отпадъци в Harelbeke, Belgium;
4. Инсинератор за болнични отпадъци в Балтимор, САЩ.

4.1.1. Принцип на работа

Каталитичния филтър е изграден от специален материал покрит с политетрафлуоретилен от едната страна. Филтърният слой съдържа субстрат от титаниев диоксид и ванадиев пентаоксид-вольфрамов оксид ($V_2O_5-WO_3$) катализатор. Катализатора използван в каталитичния филтър е изграден от своите основни компоненти, както и катализатора използван при селективната каталитична ре-

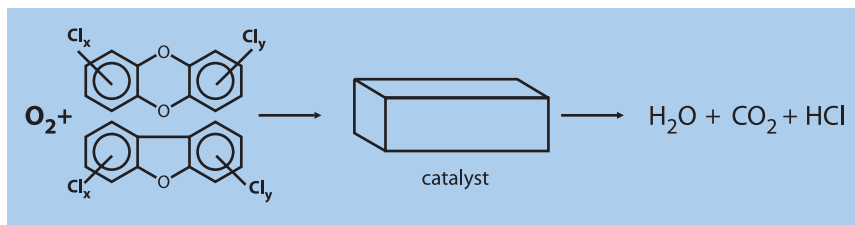
дукция. Каталитичните филтри се продават под търговското име Remedia®. Udron и колектив, както и Matatov-Meytal и Sheituch са описали и други потенциални материали, които могат да се използват за катализатори. Каталитичните съединения, използвани за направата на филтъра имат склонност да се отравят и запушват, което се дължи на алкалните метали като калий и калций, които се съдържат в газовия поток. Арсена също така може да доведе до запушване на филтъра.

Каталитичните материали се намират от „чистата“ страна на филтъра и следователно частиците от газовия поток, които се улавят от филтъра не контактуват в катализатора. В някои случаи е възможно кондензиране на някои вещества от „чистата“ страна на филтъра и замърсяват катализатора.

Режимът на работа на каталитичния филтър е пулсиращ. Платнените филтри работят при дебит от 0,8 до 1,4 m³/s/m². Този дебит е типичен за пулсиращи филтри, използвани за улавянето на относително малки прахови частици. Повечето каталитични филтри се използват при големи газови потоци и ниско налягане.

Работната температура на каталитичния филтър е от 180°C до 260°C, като обикновено е над 200 °C при инсинераторите за битови отпадъци с цел да се минимизира възможността за киселинно генериране. Проблемът свързан с образуването на киселинни капчици се очаква да е по-малък при циментовите пещи.

Разрушаване на диоксини и фурани с ZERONOX D катализатор. Образуваните при различни горивни процеси диоксини и фурани могат да бъдат разрушени чрез използването на ZERONOX D хексагонален катализатор.



Фигура IV-14. Действие на Zeronox D катализатор

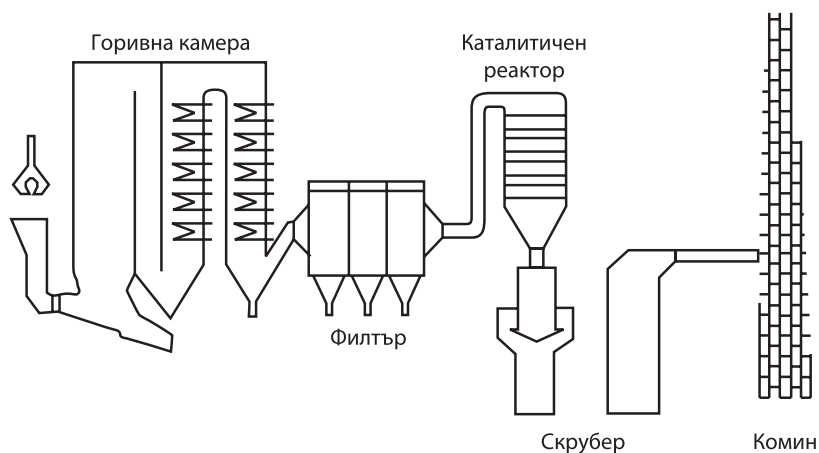
При разработването на технологията заедно с лабораторните те-

стове е въведена и като пилотна инсталация. Резултатите от измерванията направени на отпадъчните газови емисии от инсинератори доказват, че този метод може да се прилага в практиката.

В температурния диапазон между 200-340°C, при който са проведени опитите се постига разрушаване на 99% от диоксините и фураните.

ZERONOX D катализатора може успешно да се прилага към отпадъчни потоци с ниско съдържание на прах или заедно с други пречиствателни съоръжения.

При използването на ZERONOX D катализатора заедно с други пречиствателни съоръжения, той се монтира веднага след прахоуловителната система. Температурата на газовия поток е достатъчна за протичане на каталитичните реакции без да е необходимо допълнително затопляне на газа.



Фигура IV-15. Обща схема за приложение на каталитичен реактор на основата на Zeronox D катализатор

Когато за очистване се използва скрубер и катализатора се разположи след него обикновено температурата на газа е по-ниска, отколкото, ако катализаторът е разположен след филтър. В този случай газовия поток се затопля за достигане на оптимална температура. В този случай живота на катализатора е значително по дълъг отколкото при използването на прахоуловител, което се дължи на по-чистия газов поток, който постъпва в него.

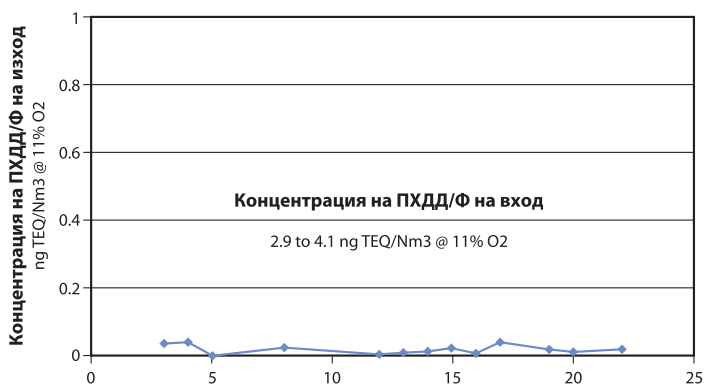
По-голям икономически ефект от прилагането на този катализатор се постига, когато едновременно с деструкцията на диоксините и фураните се постига и намаляване на азотните оксиди в т.н. комби реактор.

4.1.2. Ефективност

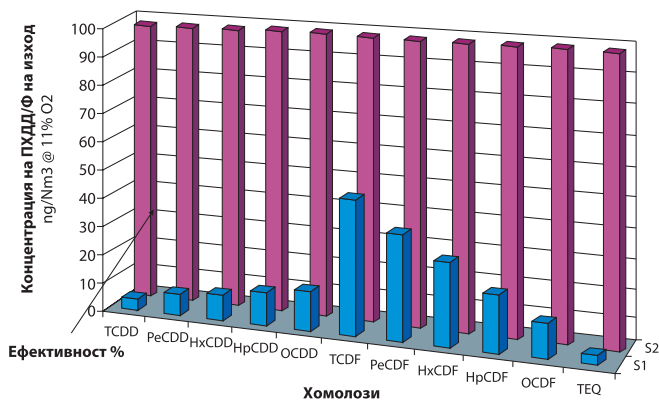
W.L Gore твърди, че се постига ниво от 0,1 ng TEQ/Nm³ при 11% O₂, което е приетият стандарт за инсинератори за отпадъци. Имайки предвид, че входната концентрация при повечето инсинератори е от 2 до 5 ng TEQ/Nm³ @ 11%, получената концентрация на изхода показва ефективност надхвърляща 99%. W.L Gore е представил данни (Фигура IV-16), които показват, че тази ефективност е постоянна за дълъг период от време. Ефективността зависи, най-вече от температурата. При температура под 180°C каталитичните реакции протичат много бавно. Над 260°C при филтъра започват процеси на деградация. Нивото на деструкция на диоксините и фураните също така донякъде зависи и от характеристиката на конгенерите. Високата степен на хлориране (окта, хепта) се адсорбират силно и е необходимо по-дълго време на престой върху каталитичната повърхност. Ефекта на адсорбция частично се компенсира от по-бавната каталитична реакция при по-силно хлорираните конгенери. Общият резултат от тези два противоположни фактора се изразява в ефективност на деструкция показана на Фигура IV-17, Тетра и пента конгенерите се разрушават малко по-слабо от другите. Основните две предимства на Remedia® филтъра са, че не се новообразуват диоксини и фурани по време на адсорбция и че в уловените от ръкавания филтър прахови частици има адсорбирани минимални количества диоксини и фурани. Тъй като повечето диоксини и фурани се съдържат в газообразната фаза на газовия поток те лесно преминават през филтъра и достигат до катализатора. Съгласно данните представени от W.L.Gore, оличеството на диоксините и фураните задържано в твърдата фаза е почти същото, което е било при навлизането на праховите частици в газовия поток.

Каталитични филтри от този тип се използват от 1997 г., което не позволява да се направят изводи за продължителността на живота му. W.L Gore предоставя информация, която показва че повечето инсталации с монтирани каталитични филтри работят над 3 години, а някои дори и над 5 без да бъде намалена деструктивната способност на филтъра. Трябва също така да отбележим, че тези данни са за филтри монтирани на инсинератори за отпадъци, с ниско прахово

съдържание в отпадъчните газове и следователно по-малка нужда от почистване на филтъра.



Фигура IV-16. Ефективност на деструкция на диоксини и фурани за дълъг период от време.



Фигура IV-17. Ефективност на деструкция на отделните конгенери на диоксини и фурани при използване на каталитичен филтър.

4.2. Селективна каталитична редукция

Селективната каталитична редукция се прилага в практиката от 1980 г. и днес широко се използва в инсинератори за отпадъци, ТЕЦ и др. в Япония, Европа и Съединените щати. Всички системи за селективна каталитична редукция (СКР) използват V_2O_5 , W_2O катализатор разположен върху подложка от титаниев диоксид или зеолити

за преобразуването на азотни окиси до атомен азот, което се дължи на протичащата каталитична реакция при впръскване на амоняк в газовия поток преди самия катализатор. В Япония и Европа много СКР системи са адаптирани за разрушаване и на УОЗ. При СКР системите редуцията на азотни окиси е в границите 50-95% и на диоксини и фурани до 90%.

В момента съществуват над 200 СКР системи за деструкция на азотни окиси и няколко модифицирани за контрол, както на азотни окиси така и за УОЗ. Много от инсталациите за контрол на азотните окиси са в експлоатация над 10 години. СКР е приета за основен метод за разрушаване на азотни окиси. Способността на съществуващите инсталации да разрушават УОЗ заедно с азотните окиси се разработва през последните години.

4.2.1. Принцип на работа

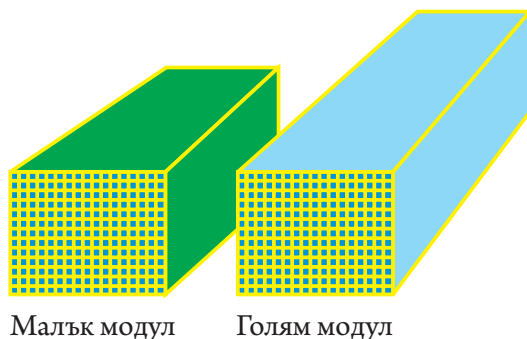
Принципа на работа на СКР инсталациите за намаляване на азотните окиси е описан в много публикации. В тази точка ще представим описание на системата само по отношение на контрола върху диоксините и фураните.

Намаляване на диоксини и фурани. Протичащите химични реакции за разрушаване на диоксините и фураните при СКР са неизвестни. Вероятно диоксините и фураните се адсорбират на повърхността на катализатора и се дехлорират и окисляват. За разлика от реакциите протичащи при деструкцията на азотните окиси за деструкция на диоксини и фурани не е необходимо добавянето на амоняк. Температурния диапазон, при който обикновено протича разрушаването на азотните окиси (300°C to 420°C) е подходяща и за бързото протичане на реакциите за разрушаване на диоксини и фурани.

СКР катализатор за азотни окиси, диоксини и фурани. Обикновено за катализатори се използват V_2O_5 , TiO_2 , благородни метали, WO_3 . Обикновено TiO_2 се използва за подложен материал с V_2O_5 като активен катализатор. Катализатора може да бъде изготвен като хомогенна или хетерогенна смес.

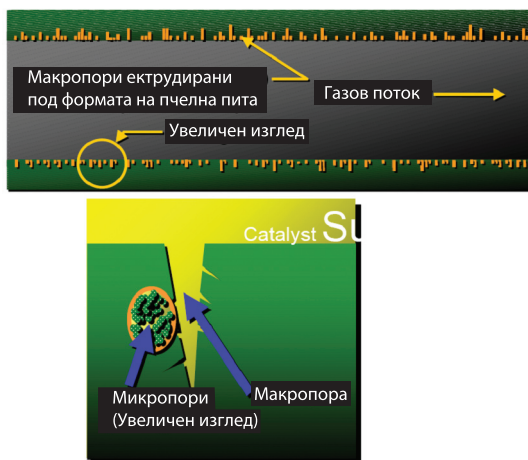
Хомогенните катализатори се образуват чрез смесването на активните съставки (V_2O_5 и WO_3) и подложния материал. По този начин активните съставки са разположени по целия материал. Хомогенните катализатори се екструдират във формата на пчелна пита (Фигура IV-18). При хомогенните катализатори активната област остава в кон-

такт със замърсения газов поток дори когато корозира външният му слой. Хетерогенните катализатори са изградени от подложен материал с нанесен върху него активен слой. Физичната структура на хетерогенните катализатори може да бъде или пчелна пита или гладка.



Фигура IV-18. Катализатор тип пчелна пита

Окислението на диоксините и фураните протича върху малки области на повърхността на катализатора при пореста структура. Макропори или микропори на повърхността на катализатора увеличават активната повърхност на катализатора и водят до по-висока ефективност. На Фигура IV-19 е представена структурата на повърхността на катализатора.



Фигура IV-19. Пореста структура при катализатор тип „пчелна пита“

Структурата показана на Фигура IV-19 е най-често срещаната структура при катализаторите използвани за разрушаване на азотни окиси. Подобен дизайн вероятно ще е подходящ и за комбинирани каталитични системи за разрушаване на азотни окиси, диоксини и фурани. Обикновено катализатора тип „пчелна пита“ се монтира хоризонтално при газови потоци с високо съдържание на прах, като например на пещи използващи въглища, за да се намали отлагането на прахови частици. Основните предимства на такъв тип структура на катализатора са нисък пад на налягането, кратко време за нагриване, минимално износване от голямата скорост на газовия поток и минимален риск от запушване. Обикновено се използват два или три отделни катализатора в серия, които се заменят през определен период. Обема на катализатора се определя на базата на необходимата степен на превръщане на диоксините и фураните, на работната температура и позволената степен на окисление на серният двуокис.

Катализаторът, тип „пчелна пита“, който е възможно да бъде използван при висока концентрация на прах трябва да е с големи клетки, позволяващи преминаването на частиците, без да се отлагат върху него. Размера на клетките се изразява като „pitch“, а определящият при проектирането параметър е разстоянието между центровете на клетките. Повечето катализатори, монтирани на инсталации използващи въглища са с разстояние между центровете на клетките от 3,7 до 7,4 мм. Използването на катализатора при чисти газове позволява това разстояние да е по-малко от 3,7мм. Това позволява много по компактна конструкция на самия катализатор. Активната повърхност на катализатора зависи пряко от разстоянията между центровете на клетките. Катализатора с големи разстояния между центровете на клетките има активна повърхност от 400-500м²/м³, докато този с малки около 1000 м²/м³. Катализатора трябва да бъде така изработен, че да минимизира окислението на серен двуокис до серен триокис. Повечето СКР катализатори ограничават образуването на серен триокис при висока степен на преобразуване на азотните окиси. WO₃ се добавя за да инхибира окислението на серния двуокис и увеличи термичната стабилност. Големите катализатори, направени за разрушаване на големи количества азотни окиси са склонни и към високи нива на окисление на серен двуокис до серен триокис. Серният триокис много бързо реагира с водните пари и образува аеро-

золи на сярна киселина, които от своя страна също бързо реагират с налични амониак и образуват амониев сулфат и амониев бисулфат.

Всеки катализатор има относително малък температурен диапазон ($\pm 28^{\circ}\text{C}$). При по-големи отклонения от оптималната температура се намалява ефективността на разрушаване на азотните окиси. Зеолитите могат да работят и при температури от 593°C .

Правени са опити да се направи катализатор способен да работи при температури под 288°C , но за момента такива катализатори не са намерили практическо приложение. Проблемите при ниска температура са свързани основно с формирането на амониев сулфат и амониев бисулфат. Дебита на входящият в катализатора газ е ограничен до около $6\text{ м}^3/\text{с}$ при газови потоци с високо съдържание на прахови частици. СКР катализатора трябва да е покрит с ерозионно устойчиво покритие за да е устойчив на износване. Често за почистване на натрупаните твърди частици по катализатора се използва въздушна струя. Пада на налягане зависи от конструкцията на катализатора, скоростта на входящият газов поток и замърсеността на повърхността на катализатора. При някои стари, реконструирани инсталации, с конструкция на катализатора позволяваща висока скорост на газовия поток пада на налягането може да стигне до 254 мм . Поради голямото статично налягане на газовия поток е необходимо да се монтира допълнителен вентилатор за да се увеличи устойчивостта на газовия поток.

Проведени са опити за постигане на висока ефективност на улавяне на азотни окиси при по-ниски температури (170°C to 260°C) за да се избегне необходимостта от допълнително загряване на газовия поток до 300°C – 420°C . Тези катализатори (работещи при ниски температури) обикновено съдържат 3–5% V_2O_5 , което е много повече отколкото конвенционалните СКР катализатори съдържащи 0,4–0,8%. Високото съдържание на ванадий може да увеличи преобразуването на серният диоксид до серен триоксид до 3–4%.

За изработване на подходяща катализаторна система за разрушаване на диоксини и фурани трябва да се вземат предвид много фактори:

1. Желана концентрация на диоксини и фурани в изходящият поток;
2. Съдържанието на диоксини и фурани във входящият поток;

3. Позволеното количество на изпускан амоняк;
4. Статичния пад на налягане;
5. Съдържанието на прахови частици във входящият поток;

Размера на катализатора се определя от обемна скорост. Това е „количеството“ катализатор необходимо да постигне заложената степен на разрушаване на азотните окиси. Обемната скорост се определя по уравнението:

Обемна скорост ($1/ч$) = газовия поток ($м^3/ч$)/ обема на катализатора ($м^3$)

Обемната скорост има пряка връзка с размера, цената и ефективността на системата. Обикновено катализаторите използвани за разрушаване на азотни оксиди, диоксини и фурани са с обемна скорост от 2000 до 12 000 $ч^{-1}$. Размера на катализатора е обратно пропорционален на обемната скорост, съгласно даденото по-горе уравнение.

Каталитичните системи много често се правят с достатъчно място за два или три отделни модула в серия. Първоначално два или три модула могат да са достатъчни за постигане на необходимата ефективност на деструкция на диоксини и фурани. С течение на времето ефективността на катализатора намалява и е необходимо монтирането на трети модул. Продължителността на живот на катализатора зависи от много фактори, между които и: 1. Съдържанието на прах във входящият газов поток; 2. Типът на катализатора (хомогенен или хетерогенен); 3. Разстоянието между центровете на клетките на катализатора; 4. Дизайна на катализатора; 5. Запушване и увреждане на катализатора.

Отравяне, спичане, маскиране, блокиране и запушване на катализатора. Веществата отравящи катализатора като натрий, фосфор, олово и арсен необратимо въздействат на активността на катализатора чрез намаляване на ефективната повърхност на катализатора от ванадиев пентаоксид. Катализатора не може да бъде очистен *in-situ* от тези вещества. Отравянето на катализатора от натрия и калия обикновено се дължи на концентрирането им в отпадъчните газове. При производството на цимент, концентрацията на алкални елементи е значително по-висока, отколкото при изгаряне на въглища, което влияе значително върху ефективността на катализаторите и техния живот. Бързото и необратимо отравяне на СКР катализатора от натрия и калия, е важен въпрос, който затруднява

и дори прави невъзможно въвеждането на СКР катализатор за контрол на диоксини и фурани особено при производство на цимент. При високи температури, повърхността на катализатора може да се спече и следователно да се затрудни достъпа на замърсителите до микро и макро порите. Спичането започва от 385°C до 432°C при СКР катализаторите за контрол на диоксини и фурани. Neck е описал бързо протичане на процеса на спичане при температури над 538°C. Stöhr и колектив са описали термични увреждания на катализатора при температури надхвърлящи 700°C. Отклонението на температурата на газа и превишаването на 538°C може да се причини от проблеми при подаването на суровина на вход или други случайни обстоятелства. Отклонения на температурата при инсинератори за отпадъци и ТЕЦ не са наблюдавани, те са характерни за циментови пещи. Податливостта на спичане е вторият по важност фактор ограничаващ използването на СКР катализатора за улавяне на диоксини и фурани, особено при производството на цимент. Маскирането и блокирането на катализатора се получава, когато повърхността на катализатора се покрие с външни субстанции. Катализатора може да бъде маскиран от прахови частици или химични вещества адсорбирани на повърхността му. По този начин се създава бариера между активната повърхност и отпадъчния газ. В някои случаи макропорите са частично или изцяло блокирани. Съединенията, които могат да доведат до маскиране или блокиране на катализатора са: натриев сулфат, натриево алуминиев сулфат, калиево алуминиев сулфат, амониев бисулфат и амониев сулфат.

Запушването на катализатора представлява физическо запушване на порите на катализатора. То се причинява от по-тежки частици намиращи се в отпадъчния газов поток, като прах, амониев сулфат или амониев бисулфат. Катализаторите монтирани на циментови пещи са много повече застрашени от запушване, дължащо се на голямото съдържание на прахови частици в газовия поток. Въпреки това има няколко инсталации с концентрация на прах в отпадъчния поток от 10 000 до 30 000 mg/Nm³, в които успешно е приложен СКР катализатор. Предпазване на катализатора от запушване може да бъде постигнато чрез правилно оразмеряване на клетките на катализатора за всеки конкретен случай.

Маскирането, блокирането и запушването на катализатора са обратими. Инсталация за продухване на катализатора с въздух или пара

намалява тези проблеми.

Пад на статичното налягане. Има данни за нивото на пада на статичното налягане за някои каталитични инсталации за контрол на диоксини и фурани. От „край до край“ (flange-to-flange) пада на статичното налягане е в диапазона от 102 до 203 мм. Този пад не включва загубите при движението на газовия поток. Заради големия пад на статично налягане всмукателния вентилатор може да бъде заменен с вентилатори, монтирани в серия по газохода.

4.2.2. Ефективност

Weber и колектив са направили измервания при въведени в практиката СКР катализатор показващи ефективност на редукция на диоксини и фурани над 95% при температура в диапазона от 150°C до 310°C. При температура от 150°C или по-ниска около 75% от диоксините и фурани се адсорбират върху катализатора но не реагират с него. Goemans е провел изследвания на емисии на диоксини и фурани от инсинератор отпадъци, контролирани с адсорбер със сухо впръскване, инжектиране на активен въглен, ръкавен филтър, едностъпален скубер и СКР катализатор. Входната концентрация на диоксини и фурани е 0,05-0,09 ng TEQ/Nm³, а концентрацията на изход е под 0.003 ng TEQ/Nm³. Тези резултати са получени от двуседмично измерване.

Weber и Sakurai са открили, че адсорбиралите се ПХБ на повърхността на V₂O₅/WO₃/TiO₂ катализатор могат да се преобразуват до фурани при температура от 150°C до 200°C. Получените фурани остават на повърхността на катализатора, където след това се окисляват. Следователно този процес не влияе на емисиите на фурани от системата.

Съдържанието на амоняк в отпадъчния газов поток след катализатора е по-ниско от 3-5ppm. Когато подаването на амоняк не е съобразено със съдържанието на азотни окиси или когато температурата на газа е твърде ниска е възможно концентрацията на амоняк на изход от СКР катализатора да е над 10 ppm. Трябва да се отбележи, че количеството на добавения амоняк трябва да е строго обвързано с количеството на азотните окиси и спазване на стехиометричното съотношение.

4.3. Фотохимични технологии

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

Фотохимичния метод все още не е въведен в практиката. На основата на изследвания и много лабораторни опити осигуряващи съществена проектанска информация е предложено изграждането на демонстрационна инсталация използваща този метод.

4.3.1. Принцип на работа

Ултравиолетовите лъчи се използват, за да иницират образуването на свободни радикали в отпадъчния газов поток, съдържащ азотни окиси, въглероден окис, водни пари и ниски концентрации на органични вещества. Реакцията протичаща между свободните радикали, диоксините и фураните води до дехлориране и пълна оксидация. Тази система може да бъде приложена преди или след високоефективен филтър за улавяне на прах и частици. Когато се монтира преди филтъра, лампата на системата трябва да бъде така монтирана, че да бъде защитена от корозивните газове. В този случай необходимата енергия е повече, за да се компенсира по-голямото разсейване на светлината. Когато системата се монтира след филтъра, очистеният газов поток е достатъчно студен за да предпазва оптичната повърхност и да се намали количеството на използваната енергия.

Фотохимичните реакции протичат в една степен или в димоотвода или във филтърната секция. Поради бързата скорост, с която протичат реакциите не е необходимо монтирането на допълнителен реактор. Протичането на фотохимичните реакции не зависи от температурата. Те протичат в температурния диапазон от 38°C до 370°C. Този механизъм също така е ефективен при стартирането и спирането на инсталацията или при определени условия, когато не е възможно поддържането на постоянна температура.

При метода не се наблюдава преобразуване на серния двуокис, следователно при фотохимичното окисление няма опасност от проблемите свързани с образуването на амониев сулфат и амониев бисулфат.

4.3.2. Ефективност

Air Control Techniques, P.C., които са провели изследването докладват ефективност от 30 до 85% при пилотните тестове. Не е наблюдавано образуването на странични продукти освен минимални количества азотен оксид и азотен диоксид.

4.4. Фотокаталитични технологии

Фотокатализата като реакция между съединения от течна и твърда фаза е открита през 1972 г. 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. Относително по-големи инсталации се използват за третиране на отпадъчни вентилационни газове.

4.4.1. Принцип на работа

Основният принцип на фотокатализата при използване на титаниев оксид включва фотохимично иницирирана конверсия на органичните молекули адсорбирани на повърхността на катализатора. Протичащите реакции са класифицирани в две категории:

1. каталитични фотореакции;
2. светочувствителни фотореакции.

При фотохимичните катализатори се използват два типа титаниев диоксид: на основата на минерала рутил или анатаз. Ibusuki и колектив са описали фотокаталитичен процес за окисление на хлор съдържащи летливи органични съединения. Това е един от многото фотокаталитични процеси потенциално приложими за разрушаване на диоксини и фурани или за третиране на органичните съединения, които участват в реакциите на формиране на диоксини и фурани. Описания процес включва използването на катализатор от титаниев диоксид. Катализатора се излага на UV облъчване при дължина на вълната от 400 нанометра. Изследванията показва, че дължина на вълната в диапазона 300-400nm е достатъчна да възбуди фотокатали-

тични реакции. Светлина с такава дължина може да се генерира от широк набор въведени в практиката UV лампи.

Продуктите, получени при фотокаталитичното окисление са основно въглероден диоксид, вода, хлороводород и хлорен газ. Също така се образуват и малки количества фосген и въглероден тетрахлорид. Предлага се монтирането на скруберна система след фотокалитичния реактор за контрол на тези замърсители, но засега не е напълно ясно как скрубера ще улавя въглеродния тетрахлорид.

Fujii е описал фотокаталитична система за контрол на органичните съединения в стаен въздух. При тази система се използва катализатор от титаниев диоксин обогатен с някой от слендите елементи: Pt, Ag, Pd, RuO₂, or Co₃O₄. Контактния реактор и източника на светлина не са адаптирани за приложение в промишлеността.

Gonzalez-Margin и колектив описват дву(течно-твърдо) и три фазна (газ-течно-твърдо) фотокаталитична система с катализатор от титаниев двуокис. При тази система се използва озон за окислител в комбинация с катализатора. UV лъчите, които се използват са с дължина от 220 до 285 нанометра.

Raupp и колектив са описали употребата на катализатор от титаниев диоксид за окисление на органични съединения. Използваните UV лъчи са били с дължина от 600nm, близо до видимия спектър, което значително намалява консумацията на енергия.

Kittrell описва няколко различни фотокаталитични системи за контрол на органични съединения. Едната от тях включва двустепенен процес, който включва инициране на директна фотолиза и последваща фотокаталитична реакция. Той показва, че процеса може да бъде извършен и при ниски температури на газа и съответно такива системи могат да бъдат използвани след филтър за улавяне на праха. Много от разгледаните въпроси при СКР катализатора се отнасят и за фотокалитичните системи. Фотокаталитичната система трябва да бъде проектирана, така че да се намали експозицията на силиций, фосфор и кондензирани киселини. Също така е важно да се минимизира: 1. кондензацията върху фотокаталитичната повърхност; 2. образуването на нагар. При неизпълнението на което и да е от тези условия се намалява каталитичната активност. Възможно е малка част от постъпващият серен двуокис да бъде каталитично окислен до серен триокис и образуването на сярна киселина. Сярната киселина е възможно да реагира с амониевите съединения и да се получи амониев бисулфат и амониев

сулфат по начин идентичен и при СКР каталитичните системи. Отлагането на калциев оксид върху макро и микро порите върху каталитичната повърхност също може да доведе до образуването на калциев сулфат. Тези нелетливи материали могат да доведат до блокиране на достъпа до порите и следователно намаляване на каталитичната ефективност.

4.4.2. Ефективност

Ibusuki и колектив докладват за ефективност на деструкция на трихлороетилен и тетрахлоретилен в рамките на 60-90%. Това са резултати получени при експериментални условия и период на изследването около 100 часа. Няма данни от промишлено въведени инсталации. Няма и данни за ефективността на деструкция на диоксини и фурани. Въпреки това се предполага, че ефективността на деструкция на ниско летливите диоксини и фурани може да надхвърля 90%. Няма информация за разликата при деструкцията на различните конгенери. На базата на летливостта и химическата характеристика на отделните конгенери на диоксините и фураните се допуска, че ефективността на деструкция на хепта и окта конгенерите е по-висока отколкото при тетра и хекса конгенерите.

4.5. Фототермични технологии

Graham и колектив и Dellinger и колектив са описали фототермичен процес за разрушаване на УОЗ 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.

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

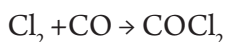
4.5.1. Принцип на работа

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 усили адсорбцията на UV лъчите от органичните съединения и следователно да подобри енергийната ефективност на процеса.

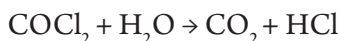
4.5.2. Ефективност

Graham и колектив докладват за постигната ефективност на деструкция на диоксини и фурани над 99%, когато температурата на газа надхвърля 700°C и интензитета на светлината е над 5 вата/см² при използването на конвенционална ксенонова, живачна или ксеноно-живачна лампа и мощност над 0,1 ват/см² за пулсиращ или постоянен лазер.

Проведените лабораторни опити показват, че се образуват ограничени количества фосген по следната реакция:



Предполага се, че при въвеждане в промишлеността на фототермична инсталация фосгенът ще се конвертира до хлороводород по следната реакция:



Могат да протекат и други реакции, които да подтиснат образуването на фосген, но се предполага, че по-горната реакция е основната.

Системата изисква работна температура не по-ниска от 200°C като за предпочитане е да е над 400°C. Най-ефективно процеса на фототермична реакция протича при температура от 400°C до 700°C. Температури над 400°C при които процесите на фототермична деструкция на диоксини и фурани са най-ефективни могат да бъдат постигнати само преди праховия филтър. Следователно процеса на фототермична деструкция ще бъде провеждан в среда с високо съдържание на прахови частици, което ще повиши консумацията на енергия. Системата трябва да бъде проектирана, така че да може да се охлажда лампата и да се защити отпичната повърхност. При лабораторните тестове са използвани няколко реактора разположени в серия. При въвеждането на системата в промишлеността тя трябва да бъде препроектирана и да използва само един реактор. Също така системата може да бъде проектирана, така че светлината да се подава на различни места в димохода и по този начин да се елиминира необходимостта от отделен реактор.

4.6. 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 УОЗ, вкл. диоксини и фурани в промишлени отпадъчни газове.

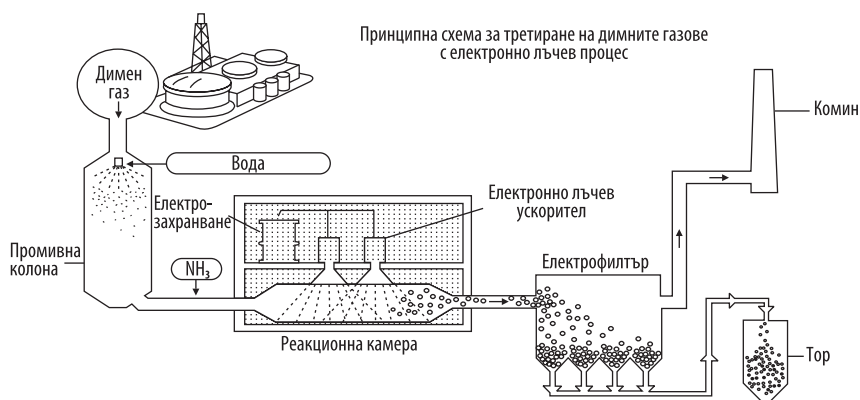
Има публикувани доклади, съдържащи информация за възможността за комерсиално приложение на електронно лъчевата технология. Електронно лъчевата технология за контрол на УОЗ е в процес на разработване като в момента съществуват определен брой пилотни инсталации. Японския институт за атомна енергия (ЯИАЕ) е изградил такава пилотна инсталация за отпадъчни газове от инсинератор за битови отпадъци в Такахама, Япония. Опитите са провеждани с пилотна инсталация изградена 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.

4.6.1. Принцип на работа

Електронно лъчевата инсталация работи чрез облъчване на отпадъчния газов поток и образуване на свободни ОН и О радикали. Свободните радикали намаляват молекулното тегло на диоксините и фураните чрез разрушаване на бензолното ядро и освобождаване на хлорни молекули. Електронно лъчевата технология може да се използва при различни газови потоци и не води до образуването на

вторични отпадъци. Системата не се влияе от температурата, размера на частиците или влагата. Персонала трябва да бъде екипиран с облекло, защитаващо го радиационното лъчение по време на процеса. Областта на облъчване трябва да бъде обезопасена с подходящ бетонов щит и със забранен достъп. При електронно лъчевия процес се използва газови потоци, съдържащи амониак и серен диоксид, което може да доведе до проблеми свързани с образуването и отлагането на амониев сулфат и амониев бисулфат.

Пилотна инсталация AGATE-M. Forschungszentrum Карлсруе и Института за повърхностна модификация (Лайпциг) са разработили мобилна инсталация за почистване на отпадъчни газови потоци AGATE-M. Тя е оборудвана с 200 keV / 150 mA ускорител на електрони за третиране на отпадъчни газови потоци от 1000 до 11130 Nm³/h. Принципно технологична схема на инсталацията монтирана на инсинератора TAMARA е представена на Фигура IV-20.



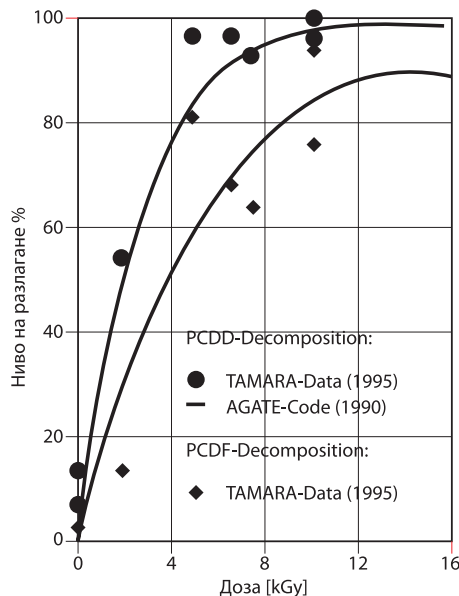
Фигура IV-20. Принципно технологична схема на пилотна инсталация AGATE-M

За провеждане на експеримента инсталацията е оборудвана с нагревател за затопляне на отпадъчния газов поток до 85°C и точка на оросяване 65–70°C. Екранът на ускорителя е загрят за да се избегне кондензацията и корозията. Експеримента е проведен при различни нива на облъчване от 0-40 mA и 190 kV. Концентрацията на озон е сравнена с теоретичните стойности и изчислена като функция от дозата на използваната радиация по кинетичен модел. Получените

резултати са на базата на две измервания пордължили по осем дни всяко едно като са взети по 18 проби.

Концентрацията на диоксини и фурани в отпадъчния газов поток преди зоната на облъчване е била 21–110 ng/Nm³. По време на измерването се е наблюдавало намаляване на концентрацията на диоксини и фурани във входящия газов поток, като след четвъртия ден са се установили едни относително постоянни нива, което се обяснява с процесите на адсорбция и десорбция.

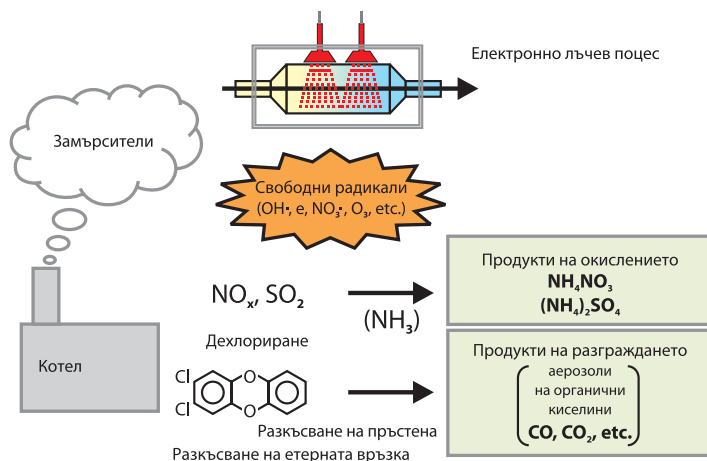
Независимо от променливата концентрация на диоксини и фурани, ефективността на процеса на разграждането им е била добре контролирана чрез дозата на облъчване. На Фигура IV-21 са показани нивата на деструкция на диоксини и фурани в зависимост от дозата на облъчване. Ефективността на разрушаване при облъчване с 5–10 kGy е 95–99%. При тези входни нива е необходима доза от 10–15 kGy за да се постигне 90% ефективност на разрушаване на диоксини и фурани. За контрол на емисии на диоксини и фурани от съвременни инсинератори, където концентрацията на диоксини и фурани е 1–2 ng/Nm³ доза от 7±1 kGy е достатъчна на достигане на стандарта от 0,1 ng/Nm³.



Фигура IV-21. Разрушаване на диоксини и фурани като функция от дозата на облъчване и сравнение с теоретични данни

На Фигура IV-22 е представен процесът на деструкция и дехлориране на УОЗ в емисии чрез облъчване с ускорен поток от електрони.

Целевият продукт $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, е един от най-добре проучените инхибитори на вторичното образуване на диоксини и фури.



Фигура IV-22. Принципна схема на разлагането на УОЗ

4.6.2. Ефективност

Raur и колектив представят данни за намаляване на съдържанието на диоксини и фури до под $0,1 \text{ ng/m}^3$ при използване на електронно лъчев процес за почистване на отпадъчни газове от инсинератор за отпадъци. Опитът е проведен при дебит на газа от $1000 \text{ m}^3/\text{h}$, които са били облъчени с 200 keV електронен ускорител. При доза от 5 до 10 kGy се получава ефективност от 95–99% деструкция на диоксини и 90% за фури. ЯИАЕ представя данни за постигната ефективност от 90% редуция на диоксини и фури от пилотната инсталация монтирана на инсинератора за изгаряне на битови отпадъци Такахама. Съдържанието на 1 ng/m^3 диоксини и фури в отпадъчния газов поток е била редуцирана до под $0,1 \text{ ng/m}^3$. Tіraz предоставя данни за постигната ефективност от 99% за почистване на диоксини и 98% за фури с използването на PureFlue® система, но за момента резултатите от проведения тест не са достъпни.

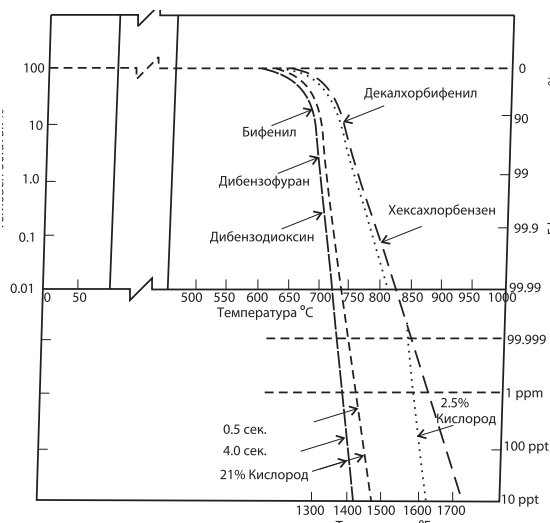
4.7. Технология за термична оксидация

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.

4.7.1. Принцип на работа

При висока температура РТО системата успешно разрушава диоксините и фураните в отпадъчни газове. Газовият поток, съдържащ диоксини и фурани се нагрява до температура по-висока с няколко градуса от температурата му на самозапалване. Крива на зависимостта между температурата и ефективността на деструкция е представена на Фигура IV-21. Тази крива показва ефективност на деструкция на диоксини и фурани над 99% при температура над 732°C. Няма данни за ефективността на деструкция на отделните конгенери. При РТО технологията диоксини и фураните се преобразуват до въглероден диоксид, хлороводород и вода.



Фигура IV-23. Термична деструкция на диоксини и фурани

РТО системите използват две или повече статични керамични легла или ротационни зеолитни легла за поддържане на температурна ефективност в диапазона 90-95%. Концентрацията на прахови частици над 1 микрометър трябва да се поддържа на много ниски нива за да се избегне запушването и натрупването на входа на леглата. Акумулирането на твърди частици може да доведе до пад на налягането и следователно нежелани и скъпоструващи прекъсвания на работата. Поради това РТО системите обикновено се монтират след прахоуловители. Температурата след филтъра обикновено е ниска и вероятно е необходимо допълнително нагряване на газа за да достигне температури от 732°C до 816°C, при които ефективността на диоксини и фурани е ниска.

Не е констатирано протичането на странични реакции и образуването на нежелани продукти по време на оксидирането.

4.7.2. Ефективност

През 1994 г. Е монтирана трислойна РТО инсталация на инсинератора за битови отпадъци Hatfield Township. Това е мултислоен инсинератор използващ вентури скруббер за очистиране на едрите частици и ударен трей скруббер (impingement tray scrubber) за кондензиране на влагата и мокър електростатичен филтър за контрол на праховите частици. Използването на многостепенна прахова очистка е важно за намаляване на количеството на праховите частици над 1 микрометър, които биха довели до запушване на входната зона. Системата за контрол на диоксини и фурани в инсинератора Hatfield постига концентрации по-ниски от 0.068 ng TEQ/Nm³ @ 7%O₂. Няма данни за концентрацията на диоксини и фурани на вход, но вероятно те са над 2.3 ng TEQ/Nm³ @ 7% O₂, които са нормални емисии за такъв тип инсинератор. Не са получени данни и за съдържанието на летливи органични съединения, но вероятно и те са високи. Съдържанието на високи нива на летливи органични съединения води до намаляване на консумацията на енергия на РТО системата.

4.8. 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 проведе-

ни през последните 15 години, за момента няма въведена в практиката инсталация за контрол на УОЗ, използваща електрически заряд.

4.8.1. Принцип на работа

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.

4.8.2. Ефективност

Проведени са изследвания на пилотна инсталация в Швейцария монтирана за третиране на отпадъчните газове от комбинирано горене на пропан и течно гориво. Концентрацията на диоксини и фурани преди третирането на отпадъчните газове е 1828 ng/m^3 и $3,3 \text{ ng/m}^3$ 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 очистване на отпадъчни газове от негоривни източници.

4.9. Каталитично окисление

Няма данни за прилагането на каталитичната оксидация в промишлеността или за изградена пилотна инсталация. Няма данни и за нивото на развитие на технологията.

4.9.1. Принцип на работа

Каталитичното окисление е метод за разграждане на диоксини и фурани адсорбирани върху катализатор. След като се адсорбират върху катализатора, към адсорбираните диоксини и фурани се подават озон и водна пара при стайна температура. Като краен продукт се получава въглероден двуокис.

4.9.2. Ефективност

Експериментални данни от обработен зеолитен катализатор монтиран на инсинератор за опасни отпадъци показват ефективност на деструкция от 90% 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.

V. Използвана литература

1. UNEP, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), Printed in France, October 2001.
2. UNEP, Preparation of a national environmentally sound management plan for PCBs and PCB-contaminated equipment in the context of the implementation of the Basel Convention, www.chemicals.unep.ch, Jan2001.
3. UNEP, PCB transformers and capacitors. From management to reclassification and disposal, UNEP chemicals, May2002.
4. UNEP, Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs, UNEP chemicals, August 1999.
5. Заповед №РД-299/2000 г. Методика за изчисляване по балансови методи на емисиите на вредни вещества, изпускани в атмосферния въздух/ДВ 45/1996 г.; 85/1997 г.; 27/2000 г./.
6. Munnecke, D. M., 70 Residue Rev. 1-26 (1979).
7. Ehart, O. R., 1985 National Workshop on Pesticide Waste Disposal Proceedings EPA/600/9-85/030, pages 2 to 11).
8. Honeycutt, R. C., 1985 National Workshop on Pesticide Waste Disposal Proceedings, cited above, pages 72 to 85).
9. Ferguson, T. L., and Wilkinson, R. R., in Krueger, R. F., and Seiber, J. N., eds., Treatment and Disposal of Pesticide Wastes, ACS, 1984, chapter 11, pages 181 to 191).
10. Bailin, L. J., и др., 12 Environ. Sci. Technol. 673-679 (1978).
11. Nye, J. C., 1985 National Workshop on Pesticide Waste Disposal Proceedings, cited above, pages 43 to 480).
12. EP0118858.
13. US4585753.
14. Schmidt, C., 1986 National Workshop on Pesticide Waste Disposal Proceedings, EPA/600/9-87/001, pages 45 to 52.
15. Johnson, L. M., and Talbot, H. W., 39 Experimentia 1236-1246 (1983).
16. EP1048327.
17. US4337368.
18. EP60089.
19. US4353793.
20. US5143710.
21. US6207073.
22. US4194973,
23. US3737384,
24. US3640821,
25. US4382865,
26. US5093011,
27. US5266213,
28. US5362394,
29. US5362404,
30. US5447639,
31. US5480579,
32. US5575927,
33. US5578210,
34. US5618427.
35. Biernat, R. J. et. al., „High-Temperature Potential/pH Diagrams for the Iron-Water and Iron Water-Sulphur Systems,” Electro. Acta, vol. 17, pp. 1261-1283, Peramon Press (1972).
36. Gillham, Robert W. и др., „Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron“, Ground Water, vol. 32, No. 6, pp. 959-967, Nov.-Dec. 1994.
37. Gillham, Robert W. и др., „Metal-Catalysed Abiotic Degradation of Halogenated Organic Compounds“, IAH Conference, pp. 1-10, May 1992.
38. Kriegman-King, Michelle R. и др., „Transformation of Carbon Tetrachloride by Pyrite in Aqueous Solution“, Environ. Sci. Tech., vol. 28, No. 4, pp. 692-700, 1994.
39. „Aqueous Oxidation of Pyrite by Molecular Oxygen“, Chemical Review, vol. 82, No. 5,

- Oct. 1982.
40. Matheson, Leah J. и др., „Reduction Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal“, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, No. 12, pp. 2045-2053, 1994.
 41. O'Hannesin, Stephanie F. и др., „A Permeable Reaction Wall for in Situ Degradation of Halogenated Organic Compounds“, *Papers Presented 45th Canadian Geotechnical Society Conference*, Oct. 1992.
 42. The Environmental Process, „Metal-Enhanced Abiotic Degradation of Chlorinated Organic Compounds“, pp. 1-4.
 43. Robinson, Robert и др., „Chemistry, Biology and Toxicology as Related to Environmental Problems“ *Chemosphere*, vol. 29, No. 8, Nov. 1994.
 44. Senzaki, T. и др., „Removal of Organochloro Compounds in Wastewater by Reductive Treatment: Reductive Degradation of 1,1,2,2-Tetrachloroethane with Iron Powder“, *Nat. Aeron. and Space Adm., NASA TT-21250*, pp. 1-17, Dec. 1992.
 45. Senzaki, T. и др., „Removal of Organic Chlorine Chemical Compounds by Use of Some Reduction Processes (The 2nd Report)-Processing Trichloroethylene with Iron Powder“, *Nat. Aeron. and Space Adm., NASA TT-21249*, pp. 1-20, Dec. 1992.
 46. „Environmental Successes in the Chemical Industry“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers* vol. 33, No. 1, Mar.-Apr. 1993.
 47. Gillham, Robert W., „Resurgence in Research Concerning Organic Transformation Enhanced by Zero-Valent Metals and Potential Application in Remediation of Contaminated Groundwater“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 691-698, Apr. 1995.
 48. Johnson, Timothy L. и др., „Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Iron Metal: The Role of Competing Corrosion Reactions“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 699-701, Apr. 1995.
 49. Weber, Eric J., „Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigations of Reaction Mechanism“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 702-706, Apr. 1995.
 50. Totten, Lisa A., „Investigating Electron Transfer Pathways during Reductive Dehalogenation Reactions Promoted by Zero-Valent Metals“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 706-710, Apr. 1995.
 51. Festa, Kara D. и др., „Kinetics and Free Energy Change During the Reductive Dehalogenation of Carbon Tetrachloride by Elemental Iron“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 711-715, Apr. 1995.
 52. Klausen, J.W. и др., „Reduction of Substituted Nitrobenzenes by Fe(II) in Aqueous Suspensions of Mineral Oxides“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 716-719, Apr. 1995.
 53. Agrawal, Abinash и др., „Processes Affecting Nitro Reduction by Iron Metal: Mineralogical Consequences of Precipitation in Aqueous Carbonate Environment“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 720-723, Apr. 1995.
 54. Hardy Leslie I. и др., „Formation of Hydrocarbons from the Reduction of Aqueous CO.sub.2 by Zero-Valent Iron“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 724-727, Apr. 1995.
 55. Liang L. и др., „ORNL/MMES Research into Remedial Applications of Zero-Valence Metals: 1: Laboratory Analysis of Reductive Dechlorination of Trichloroethene“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 728-731, Apr. 1995.
 56. Helland, B.R. и др., „Oxygen Controlled Product Formation in CCl4 Dechlorination Using Zero-Valent Iron“, 205th ACS National Meeting, *Preprints of Papers*, vol. 35, No. 1, pp. 732-734, Apr. 1995.

57. Hassan, Sayed M. и др., „Reaction Mechanisms Involved in the Reduction of Halogenated Hydrocarbons with Sulfated Iron“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 735-738, Apr. 1995.
58. Ravary C. и др., „Abiotic Aspects of Zero-Valent Induced Degradation of Aqueous Pentachlorophenol“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 738-739, Apr. 1995.
59. Focht, Robert M. и др., „Dechlorination of 1,2,3-Trichloropropane by Zero-Valent Iron“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 741-744, Apr. 1995.
60. Slanter, Darsa P. и др., „Transformation of the Pesticide 1,2-Dibromo-3-Chloropropane (DBCP) and Nitrate by Iron Powder and by H.sub.2 Pd/Al.sub.2 O.sub.3 „, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 745-748, Apr. 1995.
61. Schreier, Cindy G. и др., „Catalytic Dehydrohalogenation and Hydrogenation using H₂ and Supported Palladium as a Method for the Removal of Tetrachloroethylene from Water“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 749-751, Apr. 1995.
62. Korte, Nic и др., „ORNL/MMES Research into Remedial Applications of Zero-Valence Metals 2: Bimetallic Enhancements“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 752-754, Apr. 1995.
63. Clausen, Jay L. и др., „ORNL/MMES Research into Remedial Applications of Zero-Valence Metals: 3) Removal of TCE, CTS-1,2-DCE, Vinyl Chloride, and Technetium“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 755-758, Apr. 1995.
64. Boronina, Tatyana и др., „Destruction of Organohalides in Water Using Metal Particles, Carbon Tetrachloride/Water Reactions with Magnesium, Tin and Zinc“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 759-762, Apr. 1995.
65. Tundo, Pietro и др., „Hydrodehalogenation of Polyhalogenated Aromatics under Multiphase Conditions“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 763-766, Apr. 1995.
66. Pulgarin, C. и др., „Abiotic Degradation of Atrazine on Zero-Valent Iron Activated by Visible Light“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 767-770, Apr. 1995.
67. Chuang, Fei-Wen и др., „Zero-Valent Iron-Promoted Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs)“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 771-774, Apr. 1995.
68. Campbell, Timothy J. и др., „Sorption of PCE in a Reactive Zero-Valent Iron System“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 775-777, Apr. 1995.
69. Holser, R.A. и др., „Mass Transfer Effects on the Dehalogenation of Trichloroethene by Iron/Pyrite Mixtures“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 778-779, Apr. 1995.
70. Blowes, D.W. и др., „In-Situ Remediation of Chromium Contaminated Groundwater Using Zero-Valent Iron“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 780-783, Apr. 1995.
71. Powell, Robert M. и др., „Corrosive and Geochemical Mechanisms Influencing in Situ Chromate Reduction by Metallic Iron“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 784-787, Apr. 1995.
72. Puls, Robert W. и др., „In Situ Remediation of Ground Water Contaminated with Chromate and Chlorinated Solvents Using Zero-Valent Iron: A Field Study“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers,

- vol. 35, No. 1, pp. 788-791, Apr. 1995.
73. Yamane, C.L. и др., „Installation of a Sub-surface Groundwater Treatment Wall Composed of Granular Zero-Valent Iron“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 792-795, Apr. 1995.
 74. Mackenzle, Patricia D. и др., „Pilot-Scale Demonstration of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes by Iron Metal“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 796-799, Apr. 1995.
 75. Vogan, J.L. и др., „Site Specific Degradation of Vocs in Groundwater Using Zero Valent Iron“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 800-805, Apr. 1995.
 76. Scherer, Michelle M. и др., „Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Iron Metal: Effect of Reactant Concentrations“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 805-806, Apr. 1995.
 77. Haitko, Deborah A. и др., „Enhanced Trichloroethylene Dechlorination by Fe(0)“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 807-808, Apr. 1995.
 78. Assaf-Anid, Nada и др., „Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride and Hexachlorobenzene by Zero-Valent Metals“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 809-811, Apr. 1995.
 79. Cipollone, Mark G. и др., „Kinetic Studies on the Use of Metallic Iron to Reduce Organic Compounds in Water Under Environment Conditions“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 812-814, Apr. 1995.
 80. Orth, W. Scott и др., „Chloride and Carbon Mass Balance for Iron-Enhanced Degradation of Trichloroethene“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 815-817, Apr. 1995.
 81. Eykholt, Gerald R. и др., „Conservative Flow Tracers for Iron Column Studies“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 818-821, Apr. 1995.
 82. Milburn, R. и др., „Iron (Fe) Induced Dehalogenation of Polychlorinated Aliphatic Compounds“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 822-824, Apr. 1995.
 83. Harms, S. и др., „Degradation of Carbon Tetrachloride in the Presence of Iron and Sulphur Containing Compounds“, 205th ACS National Meeting, Preprints of Papers, vol. 35, No. 1, pp. 825-828, Apr. 1995.
 84. Senzaki, T. and Yasuo, K., „Removal of organochloro compounds in water by reductive treatment: Reductive degradation of 1,1,2,2 tetrachloroethane with iron powder“, *Kogyo Yosiu*, 357:2-7 (1988);
 85. Senzaki, T. and Yasuo, K., „Removal of Organic Chlorine Chemical Compounds by Use of Some Reduction Processes: Processing Trichloroethylene with iron powder“, *Kogyo Yosiu*, 369:19-25 (1989)
 86. (Matheson, L. J. and Tratnyek, P. G., „Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal“, *Environ. Sci. Toxicol.* 28:2045 (1994)
 87. (Gillham, R.W., Book of Abstracts, 209th ACS National Meeting, Vol. 35:691-693, Apr. 2-7, 1995.
 88. US3640821.
 89. US3737384.
 90. US3767782.
 91. US3767783.
 92. US3871906.
 93. US3873346.
 94. US4382865. 89a. US5266213
 95. US3640821. 90a. US3737384
 96. US5460792.
 97. US3453073
 98. US3989806.
 99. US3989807.
 100. US4040990.
 101. US4059677.

102. US4093703.
103. US4689054.
104. US4839331.
105. US5149342.
106. EP3317335.
107. EP525974.
108. DE280395.
109. Technical Notes, Ambersorb Carbonaceous Adsorbents, Oct. 1990.
110. Grunewald и др. J. Mol. Cat. 60 (1990) pp. 239-253.
111. Grunewald и др. J. Mol. Cat. 58 (1990) pp. 227-233.
112. Chemical Engineering, vol. 99(8), p. 19 (Aug. 1992).
113. Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies, Lewis Publishers, by Ram, и др., p. 57 (1990).
114. Petroleum Derived Carbons, ACS Symposium Series, vol. 303, by O'Grady, и др., pp. 302-309 (1986).
115. US4689054.
116. US3453073.
117. US3989806.
118. US3989807.
119. US5344630.
120. US3376113.
121. US3437703.
122. US3453073.
123. US3647910.
124. US3832306.
125. US3859375.
126. US3892679.
127. US3989806.
128. US3989807.
129. US4040990.
130. US4053557.
131. US4059677.
132. US4065543.
133. US4082694.
134. US4301126.
135. US4423024.
136. US4478954.
137. US4499201.
138. US4587116.
139. US4652690.
140. US4677237.
141. US4816609.
142. US4827066.
143. US4839331.
144. US4948910.
145. US4950309.
146. US5021383.
147. EP0317335.
148. DE4003668
149. Organic Polymers, Correlation between Their Structure and Catalytic Activity in Heterogeneous Systems. II. Models for Dehydrogenation Catalysts, J. Manassen and Sh. Khalif, Journal of the American Chemical Society, 88:9, May 5, 1966.
150. The Nature and Catalytic Influence of Coke Formed on Alumina Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene, R. Fiedorow, W. Przysztajko, M. Sopa and I. G. Dalla Lana, Journal of Catalysis, 68, 33-41 (1981).
151. Catalytic Oxidation of CH₃Cl by Cr₂O₃, J. Weldon and S. M. Senkan, Combust. Sci. and Tech. 1986, vol. 47, pp. 229-237.
152. Pyrolysed Polyacrylonitrile (PPAN)-A Novel and Highly Selective Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Butene to Butadiene, B. Ademodi, Stanley R. A. Macaulay and M. V. Cattaneo, Journ. Chem. Tech. Biotechnol. 1987, 40, 11-18.
153. Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, James J. Spivey, Ind. eng. Chem. Res. 1987, vol. 26, 2165-2180.
154. Oxydehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene over Metal Pyrophosphates I. Catalyst Composition and Reaction Variables, G. Edwin Vrieland, Journal of Catalysis 111, 1-13 (1988).
155. Variations in Activity and Selectivity for Supported KCl/CuO and KCl/CuCl₂ Catalysts, Atulya Saraf, Howard L. Greene, Michael S. Kosusko, Sundar Narayanan, Journal of Catalysis, 120, 478-483 (1989).
156. Decomposition of 1,2-Dichloroethane on

- TiO.sub.2 /SiO.sub.2, Seichiro Imamura, Hiroyuki Tarumoto, Shingo Ishida, Ind. Eng. Chem. Res., 1989, vol. 28, 1449-1452, No. 10, 1989.
157. Decomposition of Chlorofluorocarbons by the Reaction with Water Vapor Catalyzed by Iron Oxide Supported on Activated Carbon, Susumu Okazaki, Akito Kurosaki, Chemistry Letters, pp. 1901-1904 1989.
158. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene To Styrene Over Carbon-Based Catalysts, G. C. Grunewald, R. S. Drago, Journal of Molecular Catalysis, 58 (1990) 227-233.
159. Preparation, Characterization, and Reactivity of a Novel Heterogeneous Catalyst for the Reduction of CO and CO.sub.2, Gerald C. Grunewald, Russell S. Drago, Jeffrey L. Clark, Ann B. Livesey, Journal of Molecular Catalysis, 60 (1990) 239-253.
160. Ambersorb Carbonaceous Adsorbents, Technical Notes, Rohm and Haas, Philadelphia, Pa. 19105.
161. Nature of Active Coke in the Oxydehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene, Luis E. Cadus, Osvaldo F. Gorriz, Juan B. Rivarola, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 29, No. 7, 1990.
162. Oxidative Catalysis of Chlorinated Hydrocarbons by Metal-Loaded Acid Catalysts, Sougato Chatterjee, Howard L. Greene, Journal of Catalysis, 130, 76-85 (1991).
163. US5196617.
164. US2725405.
165. US2822617.
166. US2949491.
167. US4351978.
168. US4618686.
169. EP55196.
170. Melody, M., „On the . . . Liability Encourages PCB Elimination in Transformers“, Hazmat World, Feb. 1992, pp. 62-64.
171. Rodensky, R., и др., „Regulatory and Technological Trends in PCB Treatment and Disposal“, Hazmat World, Feb. 1992, pp. 56-60.
172. Rylander, P., „Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals“, Academic Press 1967, pp. 405-431.
173. Baltzly, и др., „The Catalytic Hydrogenation of Halogen Compounds“, pp. 261-365, 1946.
174. Coq, и др., „Conversion of Chlorobenzene over Palladium and Rhodium Catalysts“, J. of Catalysts 101, 434-45 (1986).
175. Kawakami, и др., „Selectivity in Consecutive Hydrogenation of Chlorobenzene in Liquid Phase“ 1975.
176. Mathe, и др., „Active Environment Protection: Hydrodehalogenation of Polychlorinated Compounds“, Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment, ed. by P. Abbou 1988, pp. 1615-1619.
177. Peeling, и др., „Effect of Amines on the Catalytic Hydrogenation of Chlorobenzene“, Chemistry and Industry, 1958, pp. 362-363.
178. Kammerer, H., и др. „The Hydrogenation-Dehalogenation of Aromatic Hologen Compounds . . .“, Chem. Ber., 91, 1376-1379 (1958).
179. Chem. Abstracts, No. CA89(3): 23376d (1978).
180. Chem. Abstracts, No. CA87(3): 16747(f) (1977).
181. Chem. Abstracts, No. CA114(13): 121572u (1990).
182. Chem. Abstracts, No. CA114(12): 108253 ww (1990).
183. US5130031.
184. US2717874
185. US3672823.
186. US4008136.
187. US4013552.
188. US4076617.
189. US4477357.
190. US4751005.
191. US4764278.
192. US4849114.
193. US4857204.
194. US4861484.

195. US4863608.
196. US4892712.
197. US4906387.
198. US4990260.
199. US5026484.
200. AUPH7074.
201. Barbeni, Massimo, и др., „Photodegradation of 4-Chlorophenol Catalyzed by Titanium Dioxide Particles“, *Nouveau journal De Chimie*, vol. 8, 1984, pp. 547-550.
202. D'Oliveira, Jean-Christophe, и др., „Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ sub.2 Aqueous Suspensions“, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, No. 7, 1990, pp. 990-996.
203. Ollis, David F., „Contaminant Degradation in Water“, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, No. 6, 1985, pp. 480-484.
204. Sierka, Raymond A., и др., „Catalytic Effects of Ultraviolet Light and/or Ultrasound on the Ozone Oxidation of Humic Acid and Trihalomethane Precursors“, *Ozone Science & Engineering*, vol. 7, 1985, pp. 47-62.
205. Zepp, Richard G., „Factors Affecting the Photochemical Treatment of Hazardous Waste“, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, No. 3, 1988, pp. 256-257.
206. US5093011.
207. US4327027.
208. US4337368.
209. US4349380.
210. US4351978.
211. US4353793.
212. US4387018.
213. US4400552.
214. US4104220.
215. US4417977.
216. US4430208.
217. US4447541.
218. US4460797.
219. US4471143.
220. US4483716.
221. US4523043.
222. US4602994.
223. US4632742.
224. US4662948.
225. US4663027.
226. US4748292.
227. US4764256.
228. US4776947.
229. GB618189.
230. Oshawa and Oishi, J. *Inclusion Phenomena* 2: 185-194 (1984).
231. Oshawa and Oishi, *Tetrahedron Letters* 22: 2583-2586 (1981).
232. Gokel, и др., *J. Org. Chem.* 48: 2837-2842 (1983).
233. Mariani, и др., *J. Chem. Research (S)* (1978), p. 392.
234. Litvak and Shein, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* 12: 1723-1727 (1976).
235. Hiratani и др., *Israel Journal of Chemistry* 18: 208-213 (1979).
236. US4327027.
237. US2755307.
238. US2843601.
239. US3011940.
240. US3251859.
241. US3399215.
242. US3909365.
243. US4142943.
244. US4228309.
245. DE2814126.
246. SU401659.
247. Chem. Abstracts 75:108800y D. G. Crosby и др.;
248. Chem. Abstracts 76:12879a D. T. Williams и др.;
249. Chem. Abstracts 79:18728j John Joseph Ford.
250. US4351978.
251. US5064526.
252. US4246255.
253. US4327027.
254. US4337368.
255. US4349380.
256. US4351718.
257. US4353793.
258. US4400552.

259. US4417977.
260. US4430208.
261. US4447541.
262. US4460797.
263. US4471143.
264. US4483716.
265. US4523043.
266. US4574013.
267. US4602994.
268. US4631183.
269. US4663027.
270. US4675464.
271. US4685220.
272. US4761221.
273. US4792407.
274. US4793937.
275. US4801384.
276. US4841998.
277. US4869825.
278. EP118858.
279. Chemical Abstracts, vol. 82, No. 139620p (1975).
280. Kornel и др., Journal of Hazardous Materials, 12 (1985), pp. 161-176.
281. US4447541.
282. US4574013.
283. US5051030.
284. US3595931.
285. US4144152.
286. US4319060.
287. US4387246.
288. US4410737.
289. US4410738.
290. US4410739.
291. US4418213.
292. US4469661.
293. US4495368.
294. US4532350.
295. US4540834.
296. US4632742.
297. US4647700.
298. US4659443.
299. US4749817.
300. US4810365.
301. US4839042.
302. US4869825.
303. US5608132.
304. US4931167.
305. US4957717.
306. Tetrahedron Letters, 4699-4650 (1973).
307. J. Chromatogr., 318 (1985) 211-219.
308. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1990. 51, 407-417.
309. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1991, 51, 419-431.
310. J. Mol. Cat. 57 (1989) 23-28.
311. J. Org. Chem., 46, 3909-3911 (1981).
312. J. Org. Chem., 54, 5138-5141 (1989).
313. Tetrahedron Letters, 3951-3954 (1977).
314. Tetrahedron Letters, 2727-2730 (1991).
315. US5387738.
316. US5196617.
317. Tabaei и др., „Dehalogenation of Organic Compounds“ Tetra. Let. 32(24) pp. 2727-30 (Sept. 1991);
318. M. Uhlir и др., „Recovery of Biphenyl by Catalytic Hydrogenolysis of Chlorinated Biphenyls“ Chem. Abstr. 114 (23): 228496Z;
319. N. Surprenant и др., „Halogenated-Organic Containing Wastes“ pp. 224-231 Noyes Data Corp. (1988)].
320. US4144152.
321. US4623464.
322. Sandra L. Johnson in „Unit Operations for Treatment of Hazardous Wastes“ (1978), pg. 168-217 published by Noyes Data Corporation
323. US6555728.
324. CA2316409.
325. US3640821.
326. US3640821.
327. US3737384.
328. US5197823.
329. Butler и др. (J Environ Sci Health Part B Pestic Food Contam Agric Wastes 16, 95, (1998).
330. US5276250.
331. US3705010.
332. US3845191.

333. US3892818.
334. US3972979.
335. US3989806.
336. US3989807.
337. US4039623.
338. US4059675.
339. US4059676.
340. US4059677.
341. US4059683.
342. US4065543.
343. US4151262.
344. US4423024.
345. US4485081.
346. US4526677.
347. US4587116.
348. US4654203.
349. US4670634.
350. US4699721.
351. US4700638.
352. US5276250.
353. EP 0044991.
354. EP 0065865.
355. EP 0159366.
356. EP 0170714.
357. EP 0184342.
358. EP 184342.
359. EP 0204910.
360. FR 2172904.
361. FR 2292440.
362. DE 3447337.
363. DE 3623492.
364. JP 52-57149
365. Chem. Abstracts, vol. 85, 82963h (1976).
366. Eiceman и др., Chemosphere, 11, 6, 569-576, 1982.
367. Eiceman и др., Environ. Sci. Technol., 16, 53-56, 1982.
368. Chem. Abstract, vol., 98, Abstract No. 77540g (1983).
369. Verbrennung dioxinhaltiger Abfälle aus Seveso; Schlu Bericht der Expertenkommission, 7 (1986).
370. Vogg и др., Chemosphere, 15, 9-12, 1373-1378 (1986).
371. Chem. Abstracts, vol. 106, Abstract No. 22610f (1987).
372. Rghe, et al Absorption and Thermal Reactions of 1,234 Tetra-Chloro Dibenzo-p-Dioxins on Fly Asm From a Municipal Incinerator Chemo Sphere vol. 11 No. 6 pp. 569-576 1982.
373. Vogg et al, Thermal Behavior of PCDD/PCDP in Fl Asm From Municipal Incinerators, Chemosphere 1986 15 (1972) pp. 1373-1378.
374. Verbrennung dioxin haltiger abfau aus seveso May 1986.
375. Eiceman et al Products From Laboratory Chlorination of Fly Asm From a Municipal Incinerator Environmental Science Technology vol. 16 No. 1 1982 pp. 53-56.
376. EP-A-O 184 342.
377. US4541907.
378. US1508451.
379. US2910140.
380. US4039647.
381. US4105752.
382. US4435379.
383. DE 2817686.
384. JP 47-40960.
385. JP 47-46673.
386. US3640821.
387. US6585863.
388. Japanese Patent Application Laid-Open No. 3-38297.
389. Japanese Patent Application Laid-Open No. 60-261590.
390. US 5611642.
391. US5582741.
392. Japanese Patent Application Laid-Open No. 7-144137.
393. H. Ichikawa и др., Japanese Patent Application Laid Open No. 6-31135.
394. H. Seki et al, „Contaminated Groundwater and Soil: Present Condition and Countermeasure“, ed. by Kansai Branch of Japan Water Environment Society and Environmental Technology Research Institute, 1995;
395. Japanese Patent Application Laid-Open

- No. 8-243351).
396. Japanese Patent Publication No. 52-47459.
 397. Japanese Patent No. 919505
 398. Japanese Patent Applications Laid-Open Nos. 49-45027 and 57-166175.
 399. Japanese Patent Application Laid-Open No. 7-000819.
 400. Japanese Patent Application Laid-Open No. 8-000759.
 401. US PA20030165358 от 04.09.2003.
 402. US4980039.
 403. US4345983.
 404. US4632742.
 405. EP257170.
 406. US4432344.
 407. US4549528.
 408. US4276179.
 409. US5064526.
 410. Rappe, C., Analysis of polychlorinated dioxins and furans, *Environ. Sci. Technol.* 1984. 18:78A-90A.
 411. US4764278.
 412. Barbeni и др., in „Photodegradation of 4-Chlorophenol Catalyzed by Titanium Dioxide Particles“, *Nouveau Journal de Chimie*, Vol. 8, (1984), pp. 547-550.
 413. D'Oliveira и др., in „Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ sub.2 Aqueous Suspensions“, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 7, (1990), pp. 990-996.
 414. in „Factors Affecting the Photochemical Treatment of Hazardous Waste“, *Environ Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 3, (1988), pp. 256-257.
 415. US4477357.
 416. US5130031.
 417. US5078868.
 418. Австралийски патент 80053/87.
 419. US4509434.
 420. US4715965.
 421. US4765257.
 422. US4770109.
 423. Zabik, M. J. и др., Photochemistry of Bioactive compounds: a Review of Pesticide Photochemistry, *Annu. Rev. Entomol.* 1976. 21:61-79.
 424. Kong, H.-L., Saylor, G. S., Degradation and Total Mineralization of Monohalogenated Biphenyls in Natural Sediment and Mixed Bacterial Culture, *Appl. Environ. Microbiol.*, 46:666-672 1983.
 425. Baxter, R. M. and Sutherland, D. A., Biochemical and Photochemical Processes in the Degradation of Chlorinated Biphenyls *Environ. Sci. Technol.* 1984. 18:608-610.
 426. Kearney P. C., и др. Oxidative Pretreatment accelerates TNT Metabolism in soils, *Chemosphere*, 1983. 12:1583-1597.
 427. US4919819.
 428. US4661256.
 429. US5035784.
 430. US4859367.
 431. Wei-chi Ying and Walter J. Weber, Jr. entitled „Bio-physiochemical Adsorption Systems Model“, *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 51, pg. 2661-2677 (1979);
 432. C. G. Grieves, L. W. Crame, D. G. Vernardo and Wei-chi Ying, entitled „Powdered Versus Granular Carbon for Oil Refinery Wastewater Treatment“--*Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 52, pg. 483-497 (1980).
 433. US6613197.
 434. US6492572.
 435. US3640821.
 436. US3737383.
 437. US4209335.
 438. US4337368.
 439. US4351718.
 440. US4382865.
 441. US4400552.
 442. US4447541.
 443. US4483716.
 444. US4601817.
 445. US4615809.
 446. US4747937.
 447. US4776409.
 448. US4844839.
 449. US4855083.

450. US5064526
451. US5114497.
452. US5197823.
453. US5234485.
454. US5266213.
455. US5347077.
456. US5413616.
457. US5431823.
458. US5480524.
459. US5591116.
460. US5616253.
461. US5618427.
462. US5676845.
463. US5689798.
464. US5789649.
465. US5931773.
466. US6083394.
467. US6207073.
468. CA2079282.
469. DE3810707.
470. EP0012162.
471. EP052600.
472. EP0502460.
473. EP535758.
474. EP0595441.
475. GB2255087.
476. GB9714656.
477. NTIS: Chemical Dehalogenation Treatment Base-Catalyzed Decomposition Process (BCDP), Report No. PB93-182939, U.S. Naval Energy and Environmental Support Activity, Port Hueneme, CA, 1992, pp. 1-7.
478. Evans, и др., „Influence of Industrial Wastes on the Geotechnical Properties of Soil,“ Process of the 15th Mid-Atlantic Ind. Waste, pp. 557-568, No Date Given.
479. EPA Method 8260 (USEPA SW 834, Method No. 8260), Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Volatile Organics, Capillary Column Technique, Revision 0, Dec. 1987, Purge and Trap Cleanup, pp. 1-52.
480. Vogel, T, и др., Environ. Sci. Technol. 21, 722 (1987).
481. Biswas, N., и др., Water Environ. Res. 64, 170, 10, 1 (1992).
482. Hutter, G.M., и др., Water Environ. Res. 64, 69 (1992).
483. Metheson, и др., Environ. Sci. Technol., 28, 2045 (1994).
484. Degani, R., Chemical and Engineering News, 21, Jun. 24, 1991.
485. Butler, и др., J Environ Sci Health Part B Pestic Food Contam Agric Wastes, 16, 95 (1998).
486. US4144152.
487. US6616815.
488. US3649493.
489. US4009099.
490. US4236992.
491. US4361471.
492. US4555323.
493. US4761208.
494. US4927621.
495. US5039383.
496. US5260036.
497. US5308507.
498. US5340555.
499. US5370740.
500. US5393394.
501. US5460792.
502. US5494574.
503. US5525008.
504. US5582741.
505. US5611642.
506. US5616234.
507. US5714665.
508. US5832361.
509. US5980727
510. 43 30518DE.
511. 44 00308DE.
512. WO 94/02423.
513. EP, 0 841 305
514. EP, 49-45027
515. JP, 49045027
516. JP, 51023467
517. JP, 52-47459
518. JP, 57-166175
519. JP, 60-261590
520. JP, 62-191095
521. JP, 63-218293

522. JP, 1-180293
523. JP, 2-243338
524. JP, 3-38297
525. JP, 3-074507
526. JP, 5-115722
527. JP, 5-149127
528. JP, 6-31135
529. JP, 6-182151
530. JP, 6-246133
531. JP, 6-277442
532. JP, 7-000819
533. JP, 7-51675
534. JP, 7-144137
535. JP, 8-000759
536. JP, 8-104665
537. JP, 8-141367
538. JP, 8-243351
539. JP, 8-257570
540. JP, 8-281271
541. JP, 9-10554
542. JP, 9-19505
543. JP, 9-234338P
544. WO 94/03399.
545. G. Huybrechts и др., „Gas-Phase Chlorine-Photosynthesized Oxidation of Trichloroethylene,“ 62 Trans. Faraday Soc., 2191-2199 (1962).
546. K.L. Muller и др., „Die Photochemische Durch Chlor Sensibilisierte Oxydation von Trichlorethylen zu Dichloracetylchlorid,“ B37, H.Z. Phys. Chem. 365-373 (1937).
547. Ute Heinz, „Biodegradation of Dichloroacetic Acid by Entrapped and Absorptive Immobilized Xanobacter Autotrophicus GJ10,“ 40 Appl. Microbial. Biotechnol. 158-164 (1993).
548. Nakanishi, „Present Status of Groundwater/Soil Contamination and Their Management“ Research Institute of Environment Technology, 1995 (pp. 220-227) and translation.
549. Patent Abstracts of Japan, vol. 018, No. 043 (C-1156), Jan. 24, 1994 (JP 05 269374A).
550. Database WPI, Section Ch, Week 197615, Derwent, Class E37, AN 1976-27312X (JP51023467A).
551. Water Processing Technology, vol. 37, No. 5 (1996).
552. Chinese Office Action dated Sep. 27, 2002 (with English translation).
553. (NZ510522/2003-02-28)
554. NZ504341 / 2003-01-31
555. NZ510522,
556. NZ504341
557. (US5648591)
558. US PA20030068484
559. US PA20030118823 от 26.07.2003
560. US PA20030029792 от 13.02.2003.
561. US PA 20030175401 от 18.09.2003
562. JP2002-028370
563. JP2002-028371
564. US4405448
565. US4430208
566. (US4497782)
567. (US4612404)
568. US4632742
569. US4639309
570. US4379752
571. US4379746
572. US4340471
573. US4447667
574. US4417977
575. US4430208
576. US4764256
577. US4819571
578. US4950833
579. US4379746
580. US4340471
581. US4377471
582. US4416767.
583. US 4999300
584. US5050511
585. US4819570
586. US5102510
587. US4707230
588. US4775450
589. US5118429
590. US4345983
591. US4632742
592. US4432344

593. US4549528
594. US5152844
595. Adrian Selinger, Christian Steiner, Waste Gasification In Practice: Twinrec Fluidized Bed Gasification And Ash Melting – Review Of Four Years Of Commercial Plant Operation, 2004;
596. Beth Kümmling, Gas-Phase Chemical Reduction for the Treatment of Pesticides and Other Persistent Organic Pollutants, ELI Eco Logic International Inc., October 31, 2000.
597. Carl-Johan LoËthgren*, Bert van Bavel, Dioxin emissions after installation of a polishing wet scrubber in a hazardous waste incineration facility, 2003;
598. CMPS&F — Environment Australia, Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes, Review Report Number 4, November 1997
599. Dr.Wolfgang Schüttenhelm and Reinhard Holste, New Trends In Flue Gas Cleaning Technologies For European And Asian Waste Incineration Facilities, 2000;
600. Environmental Security Technology Certification Program, U.S. Department of Defense, ESTCP Cost and Performance Report (CP-9509) — Plasma Arc Destruction of DoD Hazardous Waste, June 2003.
601. H.-r. Paur, w. Baumann, h. M., tzing und k. Jay, electron beam induced decomposition of chlorinated aromatic compounds in waste incinerator offgas
602. IHPA, 6th International HCH and Pesticides Forum 20-22 March 2001 Poznan, Poland, International HCH and Pesticides Association, November 2001.
603. J. Lehner, A. Friedacher, L. Gould, W. Finngerhut, Low-Cost Solutions for the Removal of Dioxin from EAF Offgas;
604. J. M. Aislabie, N.K.Richards, H.L.Boul, Microbial degradation of DDT and its residues—a review, New Zealand Journal of Agricultural Research, 1997.
605. John Richards, Non-Thermal Control Techniques for Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzo-furans, 2004;
606. K. Everaert, J. Baeyens, and J. Degre' ve, Removal of PCDD/F from Incinerator Flue Gases by Entrained-Phase Adsorption, 2002
607. Keith J. Fritsky, John H. Kumm, Michael Wilken, Combined PCDD/F Destruction and Particulate Control in a Baghouse: Experience with a Catalytic Filter System at a Medical Waste Incineration Plant, 2001;
608. Marcel Goemans, Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation, 2004;
609. Martyn Adamson, Lawrence Livermore National Laboratory, Organic Waste Processing using Molten Salt Oxidation (MSO), Livermore, CA 94550, USA
610. Mihaela Taralunga, Jérôme Mijoin, Patrick Magnoux, Remedation Methods and control Techniques — Catalytic oxidation of chlorobenzene, a model compound for dioxins, over Pt/zeolite catalysts, 2004.
611. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency – Cincinnati, Terra-Kleen Response Group, Inc., Solvent Extraction Technology — Innovative Technology Evaluation Report, September 1998.
612. Norvell Nelson, Thomas Neustedter, Steve Oberg and Juan Varela, G. Anthony Steward & Wendell Pells, The CerOx Process: New Technology for Organic Hazardous Waste Destruction, CerOx Corporation and Environmental Health & Safety University of Nevada at Reno, May 2000
613. P. Samaras, m. Blumenstock, d. Lenoir, k.-w. Schramm, and a. Kettrup, pcdd/f Prevention by Novel Inhibitors: m Addition of Inorganic S- and N-Compounds in the Fuel before Combustion, 2000;
614. Päivi Ruokojärvi, Arja Asikainen, and Juha-ni Ruuskanen, Urea as a PCDD/F Inhibitor

- in Municipal Waste Incineration, 2001;
615. Prof. Dr.-Ing. Klaus Göerner, European State of the Art and New Developments, July 2003;
616. R. W. Beck, Inc., City of Honolulu Review of Plasma Arc Gasification and Vitrification Tehnology for Waste Disposal, January 23, 2003.
617. Remedia, Catalytic Filtration: Dioxin/Furan Destruction in the Baghouse;
618. Risk Reduction Engineering Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Eco Logic International Gas-Phase Chemical Reduction Process—The Reactor System Applications Analysis Report, EPA/540/AR-93/522, September 1994.
619. Sergei Zinovyev, Assessment of alternative technologies for destruction of stockpiles of persistent organic pollutants, ICS UNIDO, 14 April — ICS Seminar Series.
620. SolarPaces, Environmental Collection and Recycling of Pesticide Plastic Bottles Using an Advanced Oxidation Process Driven by Solar Energy, 2005
621. Sources of dioxins and furans in australia, revised edition, may 2002;
622. Sven Andersson, Siegfried Kreisz and Hans Hunsinger, Innovative Material Technology Removes Dioxins from Flue Gases;
623. Terra-Kleen Response Group, Inc., Terra-Kleen Solvent Extraction Technology, United States Environmental Protection Agency, September 1994.
624. The Scientific and Technical Advisory Panel of the GEF, Review of Emerging, Innovative Technologies for the Destruction and Decontamination of POPs and the Identification of Promising Technologies for use in Developing Countries, United Nations Environment Programme, Final – GF/8000-02-02-2205, 2004.
625. Unido, Ics Proceedings POPs and Pesticides Contaminaion: Remediation Technologies, Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs, UNIDO, May 2000.
626. Zevenhoven & Kilpinen, Cross Effects, Total System Lay-Out, 2001

