

УДК 628.54

А. М. Демків, нач. наук. від.

В. Л. Сидоренко, к. т. н., доц., проф. каф.

Інститут державного управління у сфері цивільного захисту
вул. Вишгородська, 21, м. Київ, Україна, 04074

С. І. Азаров, д. т. н., ст. наук. співр., провід. наук. співр.

Інститут ядерних досліджень НАН України
пр. Науки, 47, м. Київ, Україна, 03680

ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКИДІВ ТОКСИЧНИХ СПОЛУК В ПРОЦЕСІ ЗГОРЯННЯ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

Приведено оцінку лабораторних досліджень кількісних та якісних показників токсичних сполук в процесі згоряння твердих побутових відходів. Надано принципову схему установки для аналізу проб продуктів згоряння при спалюванні зразків твердих побутових відходів. Зроблено висновки про те, що достовірна оцінка небезпечних ситуацій у разі пожеж на полігонах твердих побутових відходів та прогнозування їх розвитку можуть бути забезпечені у разі використання експериментальних лабораторних досліджень для отримання достовірних даних. Запропоновані методи визначення пожежно-технічних характеристик горючих матеріалів твердих побутових відходів під час пожеж, відповідних методик виконання вимірювань та сучасного аналітичного обладнання дозволили одержати високоточні вихідні дані, що характеризують концентрацію та склад димових частинок, дисперсний склад як функцію розподілу за розміром аерозолів та аеродинамічним діаметром. За проведеними розрахунками побудовано графіки емісії важких металів в атмосферу та їх вміст в золі при спалюванні брикетів твердих побутових відходів, а також швидкості випадіння у повітрі димових частинок з різною густиною.

Ключові слова: тверді побутові відходи, продукти згоряння, токсичні сполуки, лабораторні дослідження.

Постановка проблеми. Одною з актуальних проблем є контроль за викидами продуктів згоряння в атмосферу під час пожежі на полігоні твердих побутових відходів (ТПВ). Димові гази являють собою складну багатокомпонентну суміш, у складі якої ідентифіковано і кількісно визначено 27 інгредієнтів [1]. Особливо небезпечні пожежі на звалищах, де токсичні сполуки переносяться в навколишнє середовище взагалі без газоочищення, а птахи переносять отруєні продукти розкладання. Цим, мабуть, і пояснюється розповсюдження захворювань в Україні. При згорянні 1 т ТПВ утворюється 4–8 тис. м³ димових газів, що містять оксиди азоту і сірки, хлороводень та поліароматичні вуглеводні, хлорбензоли і важкі метали (ртуть, вісмут, свинець, кадмій, мідь та ін.). Крім того, залишається 25...40 % шлаку і золи, що містять ті ж самі токсичні речовини. Димові гази, що викидаються в атмосферу, є складною багатокомпонентною сумішшю, в склад якої входять оксиди сірки, азоту, вуглецю, альдегіди, кетони, граничні вуглеводні парафінового ряду, циклопарафіни, циклічні ароматичні вуглеводні, в тому числі канцерогенні, а також важкі метали. За даними [2, 3], при згоранні ТПВ в газоподібний стан переходять 72...95 % ртуті, 85 % хлору, 75 % миш'яку, 38 % фтору, 5...33 % свинцю, 4...27 % цинку, 1...7 % міді, 7 % нікелю, 6 % хрому і 0,02 % заліза, що містяться в спалюваних відходах. Згоряння ТПВ у разі наявності в них хлороорганічних сполук (пластмас) супроводжується утворенням і викидом в атмосферу великої кількості високо-токсичних сполук з групи діоксинів та фуранів (від

~11 до ~20 мас. % від їх загальної кількості) [4]. Викиди токсичних сполук несприятливо впливають на атмосферне середовище в зоні радіусом 500...1000 м. Згоряння органічних фракцій при нестачі кисню призводить до утворення канцерогенних поліароматичних вуглеводнів та інших небезпечних речовин (аміак, діоксини, фенол, бензол, органо-мінеральних з'єднання тощо), концентрації деяких з них в атмосферному повітрі значно перевищують ГДК: метан – у 8500 разів, метилбензол – у 1025, кумол – у 2285, хлороформ – в 66, хлоретан – в 1320, діхлоретан – в 98, тетрахлоретан – в 2367, сірководень – в 25 тис. разів [4]. В продуктах згоряння відходів, вміст важких металів в деяких випадках в тисячі разів більше, ніж в «звичайному» вигляді. При цьому, важкі метали як і тверді залишки горіння, можуть зберігатися довгі роки, накопичуючись в донних відкладеннях, в ґрунтах і з пилом потрапляти в організм людини.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Загальні теоретично-методичні питання щодо поводження з ТПВ розроблялися в роботах І. Л. Абалкіна, Б. Б. Бобовича, В. Н. Виниченка, А. С. Гриніна, П. В. Даруліса, В. В. Девяткіна, В. Б. Жуковицького, В. М. Новікова, С. Юфіта та багатьох інших.

Переважаюча частина досліджень спрямовано на визначення доцільних, безпечних та економічно вигідних способів і методів сортування, обробки, переробки, утилізації, знешкодження, очищення або захоронення ТПВ, а також попередження виникнення пожеж на полігонах ТПВ, але проблематикою забруднення повітря та його

впливом на довкілля у разі пожежі на сховищі ТПВ приділяється недостатньо уваги. Так, наприклад, наразі в нашій державі відсутні дані щодо лабораторних досліджень на сучасних високоточних установках складу викидів токсичних сполук у процесі згоряння ТПВ з метою отримання їх кількісних та якісних показників.

Постановка завдання та його вирішення.

Актуальною є задача оцінки кількісних та якісних показників токсичних сполук в процесі згоряння ТПВ.

За морфологічною ознакою відходи поділяються на компоненти: папір, картон, харчові відходи, дерево, метал (чорний і кольоровий), текстиль, кістки, скло, шкіру, гуму, камені, полімерні матеріали, інші (не класифікуються фракції), відсів (менш 15 мм). Середній склад вітчизняного побутового сміття, як показав аналіз, має деяку відмінність від складу сміття інших країн. Так, в ньому великий вміст будівельного сміття (~10 %) і підвищена частка харчових відходів. Зустрічається на міському звалищі і промислове сміття. Склад сміття, зрозуміло, має значні сезонні і локальні коливання, але в середньому він складається з наступних компонентів (таблиця 1).

Аналіз вмісту важких металів у ТПВ проводили за допомогою приладу «ИТ-118» за стандартними методиками. Умови і результати досліджень надано у таблиці 2.

Таблиця 1 – Морфологічний усереднений склад ТПВ (вміст в % маси)

Компонент	Мас. %
Харчові відходи	35...45
Папір, картон	33...40
Чорний метал	3,0...4,9
Кольоровий метал	0,5...1,6
Текстиль	3,3...5,7
Кістки	0,5...1
Скло	2,6...4,9
Шкіра, гума	0,5...1,5
Пластмаси	4,1...6,7
Дерево	1,0...5,5
Каміння, штукатурка	0,5...1,0
Інше	1,5...2,0
Відсів (менш 15 мм)	5,0...7,0

Таблиця 2 – Вміст важких металів в ТПВ

Компонет	Вміст метала, мг/кг						
	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn	Hg	Co
ТБО	500	150	200	1300	2400	1,0	3,0

Нами досліджені властивості паливних брикетів на основі ТПВ та продукти їх спалювання. Брикети масою 10 г отримували пресуванням. Спалювання проб здійснювали в діапазоні від 1000 до 23000 К на лабораторній установці, що складається з печі, реакційної судини, термоду, збірки конденсату і збірки газів, що відходять (рисунк 1).

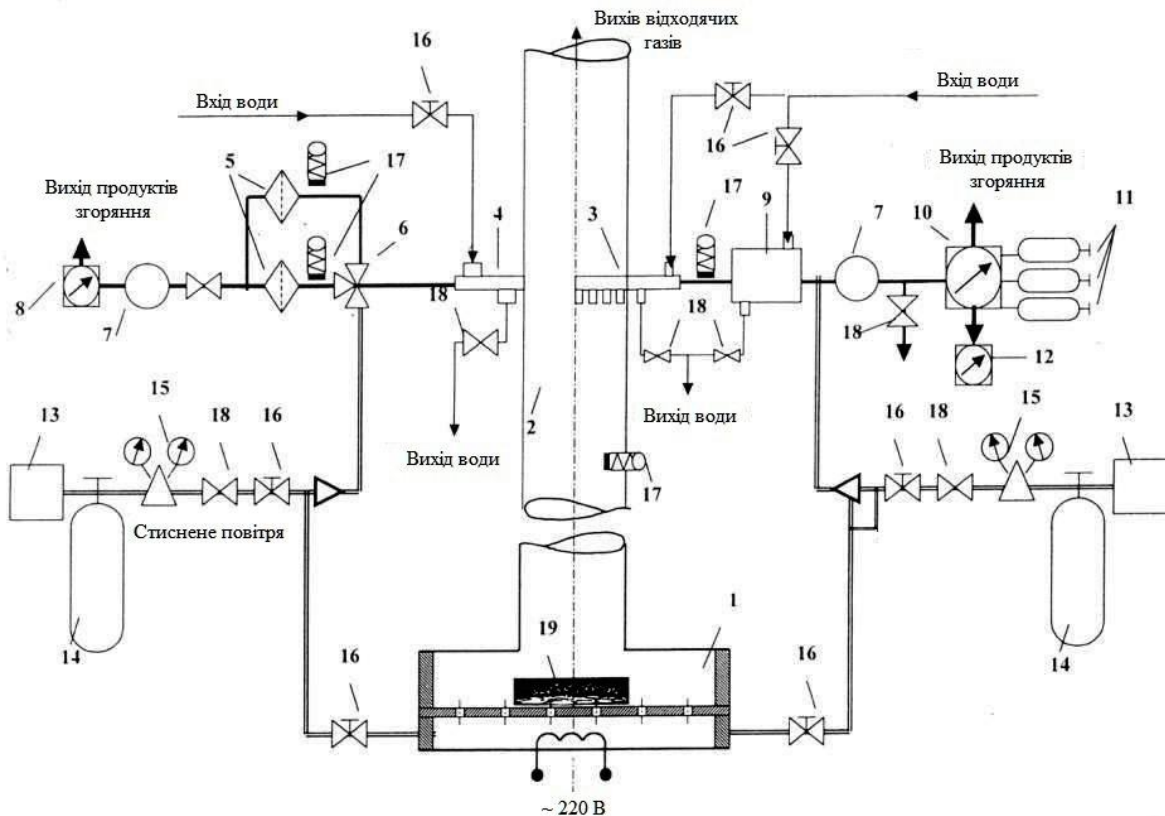


Рисунок 1 – Принципова схема установки для аналізу проб продуктів згоряння при спалюванні зразків ТПВ

Установка складалася з печі для спалювання зразків ТПВ (1), випускної труби (2), інтегрального газовідбірника (3) і газовідбірника аерозолів (4), фільтроутримувача (5), трипозиційного крана (6), насоса спонукача відхідних газів (7), лічильника відхідних газів (8), водяного холодильника конденсатозбірника в магістралі подачі проб вихідного газу (9), газоаналітичного вимірювального комплексу (10), балонів з повірочними газовими сумішами (11), балона з нульовим газом (12), повітряного компресора (13), балона зі стисненим повітрям (14), манометра (15), вентиля регулюючого (16), термометри опору (17), клапана (18) і спалюваного зразка ТПВ (19).

Установка дозволяла проводити вимірювання у двох режимах: відбору та аналізу продуктів згорання (вимірювальний стенд, розташований праворуч), а також для відбору та аналізу масової концентрації твердих частинок – (вимірювальний стенд, розташований зліва).

Основний спосіб відбирання проб з досліджуваних продуктів згорання – пропускання їх через сорбційний пристрій (фільтр) за допомогою спонукача витрати з певною температурою і швидкістю, яку реєструють термометр опору і витратомірний пристрій (ротаметр).

Аналіз газових проб виконували інфрачервоним

багатоканалним газоаналізатором 325ФА01 (похибка вимірювань $\pm 10\%$), за допомогою якого вимірювалася концентрація CO (0...0,5%), CO₂ (0...15%), CH₄ (0...2,0 г/м³). Особливістю газоаналізатора 325ФА01 є оригінальна оптична схема із застосуванням оптичного нульового (реперного) каналу, а також багатоканалний інфрачервоний газоаналізатор «СПЕКР-4» (похибка вимірювання $\pm 20\%$), в якому реалізована багато-канална кювета для одночасного вимірювання концентрації H₂S (0...0,5 г/м³), NO (0...5,0 г/м³), NO₂ (0...0,5 г/м³), SO₂ (0...0,5 г/м³ та ін.) [5].

В процесі проведення випробувань температура проб у системі відбору газів (перед фільтротримачем і вимірювальним комплексом) підтримувалася на рівні 325 К або нижче, за умови відсутності конденсації пари води. Як сита використовувалися фільтри Петрянова типу АФА-РМЛ-2.

Для зважування фільтрів (до проведення випробувань і після фільтрації твердих частинок) використовувалися ваги. Зважування фільтрів (після їх витримки в ексикаторі) проводилося при температурі повітря 293–305 К і відносній вологості 35...55%. Похибка вимірювання об'єму відхідних газів, що пропускаються через фільтр, складала $\pm 2,5\%$. Типовий склад компонентів при спалюванні ТПВ наведено в таблиці 3 і 4.

Таблиця 3 – Емісія газів при спалюванні паливних брикетів ТПВ

Температура спалювання, К	Концентрація компонента в газових викидах, мг/м ³								
	CO	CO ₂	SO ₂	H ₂ S	C ₆ H ₅ OH	NO ₂	HCL	HCN	CH ₂ O
1000	680	203000	8,79	13,67	5,78	41	0,38	0,27	19,8
1300	430	319000	12,06	6,34	3,35	98	0,26	0,18	10,2
1800	210	743000	16,52	2,71	1,94	182	0,14	0,12	5,3
2100	50	896000	19,74	0,2	0,3	234	0,02	0,01	0,8

Таблиця 4 – Склад компонентів при спалюванні ТПВ

Компонент	Концентрація, г/м ³		Індекс токсичності, $T=C/(ПДК_{м,р})$	
	середня	максимальна	середній	максимальний
Оксид вуглецю	0,31	2,94	120	560
Оксид азоту	0,15	0,18	1650	1880
Діоксид сірки	0,02	0,09	40	190
Бензол	1,38	3,26	880	2000
Толуол	1,83	6,73	3100	6000
Ацетон	0,93	1,87	2000	2290
Тверді частинки	–	0,09	–	370
Хлормісткі (НСІ)	0,39	0,67	1930	3220
Фтормісткі (HF)	0,004	0,01	190	250

Концентрації речовин, які виявлені у викидах (див. таблицю 4), перевищують відповідні нормативи для атмосферного повітря: по зважених речовинах – в 2,2...3,2 рази, по хлористому водню – в 2,7...3,0 рази, по фтористому водню – в 1,9...4,8 рази, по формальдегіду – в 1,7 рази, по бензапірену – в 7 разів, по двоокису азоту – в 1,5 рази [1].

Експериментально було встановлено, що ТПВ мають низьку теплопровідність. Питома теплота згорання їх становила 1480 ккал/кг.

На рисунку 2 наведено дані щодо емісії важких металів (ВМ) в атмосферу (А) та їх вміст в золі при спалюванні брикетів ТПВ (Б).

В процесі проведення досліджень було вивчено вплив супутніх компонентів, обрані оптимальні умови аналізу, встановлена правильність визначення методом стандартних добавок, проведена метрологічна атестація.

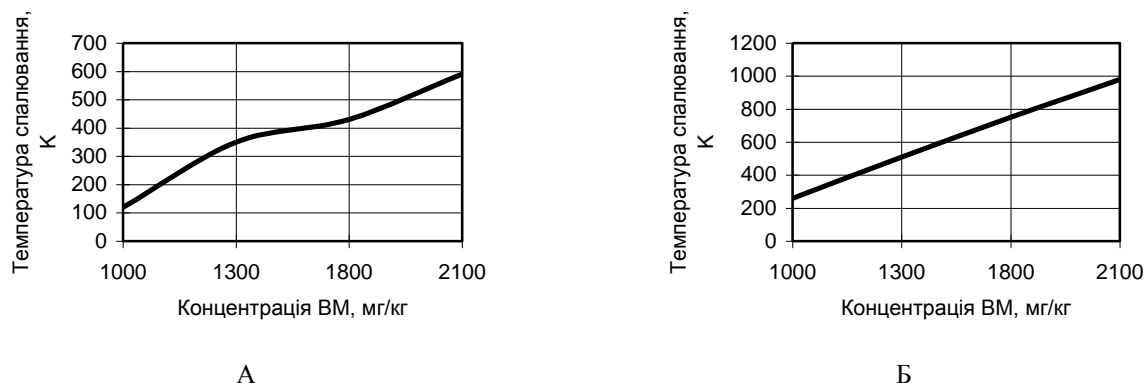


Рисунок 2 – Емісія важких металів в атмосферу (А) та їх вміст в золі (Б) при спалюванні брикетів ТПВ

Процес вигорання зразків описували рівнянням:

$$\frac{dm}{dt} = -K_B F, \quad (1)$$

де m – маса зразка, кг; K_B – коефіцієнт масової швидкості вигорання, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{хв})$; F – поверхня зразка, м^2 ; τ – час, хв. Тут $F=6(m/\rho_0)^{2/3}$, де ρ_0 – густина зразка, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Інтегруючи рівняння (1), визначали час згорання зразка:

$$\tau = \frac{m_0^{1/3}}{6K_B \rho^{2/3}} [1 - b(\tau)_{1/3}]^3, \quad (2)$$

де $b(\tau) = m(\tau)/m_0$; m_0 – початкова маса зразка, кг; $m(\tau)$ – маса зразка через проміжок часу τ , кг.

У таблиці 5 представлені піротехнічні характеристики зразків ТПВ для вологості 30...40 % та різної кількості горючого матеріалу.

Таблиця 5 – Піротехнічні характеристики зразків ТПВ для різної кількості горючого матеріалу

Кількість горючого матеріалу, $\text{г}/\text{см}^3$	Коефіцієнт масової швидкості вигорання (K_B), $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{хв.})$	Тривалість горіння, τ , хв.	Максимальна температура, T_{max} , К
2,0...0,01	0,81	30	1150
5,0...0,2	0,85	62	1170
10,0...1,0	0,89	130	1270
15,0...1,5	0,93	142	1370

Після спалювання зразків проводили дисперсійний аналіз зольного залишку шляхом осадження твердодисперсної фази. Фракції золи виділяли методом седиментографічного аналізу з використанням лабораторних центрифуг.

У таблиці 6 наведено розподіл тяжких металів у зольному залишку залежно від дисперсності зольних частинок.

Таблиця 6 – Розподіл важких металів в зольному залишку в залежності від їх дисперсності для різного виду паливного матеріалу, %

Діаметр зольних частинок, мкм				
< 2,0	< 4,0	< 6,0	< 8,0	< 10,0
45	30	15	12	8

Отримані дані (див. таблицю 6) дозволили розрахувати швидкість вільного осадження крупних частинок золи розміром <10 мкм за законом Стокса:

$$V_{\text{п.с.}} = \frac{gd_z}{18\eta_e} (\rho_z - \rho_e), \quad (3)$$

де d_z – аеродинамічний еквівалент діаметру частинок золи, мкм; η_e – динамічний коефіцієнт в'язкості повітря, $\text{Па}\cdot\text{с}$; g – прискорення вільного падіння частинки золи, $\text{м}^2/\text{с}$; ρ_z – густина частинки золи, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ_e – густина повітря, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Середня швидкість сухого осадження золи складала 0,008 м/с. Інтенсивність осадження частинок диму з атмосфери на ґрунт визначається в основному двома чинниками: «сухим» гравітаційним турбулентним осадженням і вимиванням опадами. Крім того, осадження частинок диму може здійснюватися за рахунок конденсації вологи і завдяки процесам дифузії. У таблиці 7 наведено розподіл частинок диму в залежності від аеродинамічного еквівалентного діаметра для різного виду ТПВ.

Таблиця 7 – Розподіл розмірів леткої золи для різного виду ТПВ, %

Діаметр леткої золи, мкм					
< 1,0	< 2,0	< 3,0	< 4,0	< 5,0	< 6,0
10	25	38	12	10	5

Коефіцієнт утворення летких частинок (аерозолів) визначали за формулою

$$b_{\text{п.с.}} = \frac{m_0 - m_z}{m_0}, \quad (4)$$

де m_z – маса леткої золи, кг.

Розподіл летких частинок продуктів згорання за розмірами задовільно апроксимувати логнормальною функцією виду

$$n(r) = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi} \cdot \lg \sigma_g} \exp \left[-\frac{\lg(r/r_0)}{2 \lg^2 \sigma_g} \right], \quad (5)$$

де $n(r)$ – число летких частинок продуктів згорання в інтервалі $r, r + dr$; n_0 – інтегральна концентрація летких частинок продуктів згорання, визначена з логнормального розподілу; r_0 – медіанний радіус леткої частинки продуктів згорання, мкм; σ_g – стандартне геометричне відхилення.

Швидкість «сухого» осідання аерозольних частинок різного радіуса ($0,7 \leq r_0 \leq 1,8$ і $13,0 \leq r_0 \leq 2,5\rho$) (мкм) можна визначити за законом Стокса:

$$V = \frac{m_0 g}{6\pi\eta_\beta r_0}, \quad 0,7 \leq r_0 \leq 1,8; \quad (6)$$

$$V = \frac{r_0 g}{36\eta_\beta} (\rho - \rho_0), \quad 13,0 \leq r_0 \leq 2,5\rho; \quad (7)$$

де $\eta_\beta = 1,84 \cdot 10^{-5}$ Па·с – динамічний коефіцієнт в'язкості повітря; $r_0 = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $m_0 = 3,6 \cdot 10^{-25}$ кг – радіус та маса димової частинки; $g = 9,81$ м/с² – прискорення вільного падіння; $\rho_\beta = 1,2193$ кг/м³ – густина повітря.

На рисунку 3 надано розраховану за формулою (7) сухого осадження швидкість випадіння димових частинок для різних густин. З нього видно, що частинки з густиною $1,2 \cdot 10^3$ кг/м³ найбільш стійкі у вільній атмосфері і можуть переноситися на великі відстані від джерела пожежі.

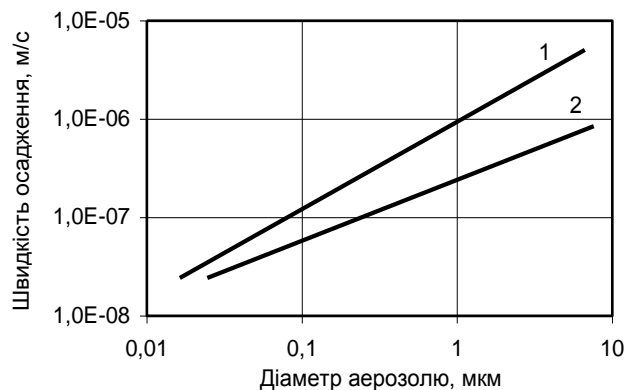


Рисунок 3 – Швидкість випадіння у повітрі димових частинок з різною густиною: 1 – $\rho = 2,5 \cdot 10^3$ кг/м³; 2 – $\rho = 1,2 \cdot 10^3$ кг/м³

Висновки. Таким чином, достовірні оцінки небезпечних ситуацій при пожежах на полігонах ТПВ та прогнозування їх розвитку можуть бути забезпечені у разі використання експериментальних лабораторних досліджень для отримання достовірних даних. Запропоновані методи визначення пожежно-технічних характеристик горючих матеріалів ТПВ під час пожеж, відповідних методик виконання вимірювань та сучасного аналітичного обладнання дозволили одержати високоточні вихідні дані, що характеризують концентрацію та склад димових частинок, дисперсний склад як функцію розподілу за розміром аерозолів, за аеродинамічним діаметром.

Отримані дані дозволяють проводити відповідні заходи та надавати конкретні пропозиції і рекомендації щодо політики вирішення зазначеної проблеми з боку центральних і місцевих органів виконавчої влади.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гигиеническая оценка загрязнения атмосферы выбросами мусоросжигательного производства и предложения по ее оздоровлению / Информационное письмо Республиканского центра научной медицинской информации. – К.: Укрмединформ, 1992. – Вып. 4. – 2 с.
2. Лапицкий, В. Н. Экологические последствия термической переработки твердых бытовых отходов [Текст] / В. Н. Лапицкий, Е. А. Борисовская, В. И. Гончаренко // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист. – К.: Ін-т геохімії навколишнього середовища НАН України, 2010. – Вып. 1. – С. 80–83.
3. Національний план виконання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі / Проект № GF/2732–03–4668. «Забезпечення заходів з розроблення Національного плану щодо впровадження в Україні Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі». – К., 2006. – 200 с.
4. Крылов, А. И. Определение приоритетных органических токсикантов при санитарно-химической и экологической экспертизах: Методологические подходы и методическое обеспечение [Текст] / А. И. Крылов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 2. – С. 54.
5. Мовчан, Н. М. Инструментальный контроль выбросов в атмосферу киевского мусоросжигательного завода «Энергия» [Электронный ресурс] / Н. М. Мовчан, З. Д. Безрук, А. А. Дашковский, В. Ф. Примиский // Web-страница 2-й Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – 9–10 февраля 2005 г. – Х., 2005. – Режим доступа: <http://waste.com.ua/cooperation/2005/theses/movchan.html>.

Стаття надійшла до редакції 01.11.2017 р.

A. Demkiy, V. Sydorenko, S. Azarov

LABORATORY STUDIES OF EMISSIONS OF TOXIC COMPOUNDS IN THE PROCESS OF COMBUSTION OF SOLID HOUSEHOLD WASTES

The estimation of laboratory researches of quantitative and qualitative indicators of toxic compounds in the process of combustion of solid domestic wastes is given. A schematic diagram of an installation for analyzing samples of combustion products during the combustion of solid domestic waste samples is presented. It is concluded that a reliable assessment of hazardous situations in case of fires in solid domestic waste landfills and prediction of their development can be ensured by using experimental laboratory studies to obtain reliable data. The proposed methods for determining the fire and technical characteristics of combustible materials of solid domestic waste during fires, the corresponding measurement procedures and modern analytical equipment have made it possible to obtain high-precision initial data characterizing the concentration and composition of the smoke particles, the dispersed composition as a function of the aerosol size distribution and the aerodynamic diameter. According to the calculations, graphs of emission of heavy metals into the atmosphere and their content in the ash during the burning of briquettes of solid domestic waste, as well as the speed of the emission of smoke particles with different densities in the air were constructed.

Keywords: solid household waste, combustion products, toxic compounds, laboratory tests.

А. М. Демкив, В. Л. Сидоренко, С. И. Азаров

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫБРОСОВ ТОКСИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ СГОРАНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Приведена оценка лабораторных исследований количественных и качественных показателей токсичных соединений в процессе сгорания твердых бытовых отходов. Представлена принципиальная схема установки для анализа проб продуктов сгорания при сжигании образцов твердых бытовых отходов. Сделаны выводы о том, что достоверная оценка опасных ситуаций в случае пожаров на полигонах твердых бытовых отходов и прогнозирования их развития могут быть обеспечены при использовании экспериментальных лабораторных исследований для получения достоверных данных. Предложенные методы определения пожарно-технических характеристик горючих материалов твердых бытовых отходов во время пожаров, соответствующих методик проведения измерений и современного аналитического оборудования позволили получить высокоточные исходные данные, характеризующие концентрацию и состав дымовых частиц, дисперсный состав как функцию распределения по размеру аэрозолей и аэродинамическому диаметру. По проведенным расчетам построены графики эмиссии тяжелых металлов в атмосферу и их содержание в золе при сжигании брикетов твердых бытовых отходов, а также скорости выпадения в воздухе дымовых частиц с разной плотностью.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, продукты сгорания, токсические соединения, лабораторные исследования.