



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59465 (13) C2

(51) 7 F23G5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ЗНИЩЕННЯ ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ

1

(21) 2001053065

(22) 04 05 2001

(24) 15 09 2003

(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р.

(72) Бернштейн Вениамін Леонідович, Крайнов Ігор Павлович

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ НАУКОВО - КОНСАЛТИНГОВА ГРУПА "ЕКОЛОГІЯ"

(56) Патент США №5 086 716

(57) 1 Спосіб знищення твердих відходів, що містить уведення відходів в обортову піч для випалу портландцементного клинкера і термічний розпад в окисному середовищі, який

2

відрізняється тим, що перед подачею в обортову піч тверді відходи піддають примусовому капсулюванню, причому як покривний матеріал, використовують речовину із температурою плавлення 1250-1450°C при її такому співвідношенні з твердими відходами, мас. %

тверді відходи 4-40

покривна речовина 60-96

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що капсулювання здійснюють на першій стадії пиломоелектрофільтрів клинкеровипалювальних печей, а на другій стадії в'язким матеріалом із наступною витримкою гранул у повітряно-вологих умовах

Винахід має відношення до природоохоронної галузі, переважно до засобів знищення шкідливих відходів, таких як заборонені і непридатні до застосування пестициди.

Відомий спосіб знищення твердих відходів за допомогою випалу у барабанних обортових печах (Г.Р. Беспамятнов, К.К. Богушевська, Л.А. Зеленська. Термічні методи знешкодження відходів. Л. Хімія, 1975р., с.37), у якому відходи, що містять токсичні речовини, піддаються термічному розпаду, окислюванню й іншим хімічним перетворенням з утворенням газоподібних речовин і твердих продуктів неповного згорання. Хімією цього способу є потенційна можливість неповного термічного розпаду токсичних речовин відходів у зонах знижених температур пінного агрегату, що веде до утворення в деяких випадках ще більш токсичних продуктів, наприклад, діоксинів. Це обумовлює високу концентрацію токсичних речовин у складі газів, що виходять, і твердих продуктів неповного згорання.

Найбільш близьким за технічною сутністю до способу, що заявляється, є спосіб знищення твердих відходів шляхом поєднання їхньої термічної обробки з випалом портландцементного клинкера в обортових печах цементного виробництва. Відповідно до цього засобу (патент США №5086716 F23G-7/04, НКІ 110/345), прийнятому нами за прототип, тверді відходи вводяться в зону температур вище 950°C, що забезпечує їхній повний розпад і

знешкодження.

У той же час при знищенні високотоксичних речовин навіть незначна кількість вихідного матеріалу, що розпався в неповному ступені, може призвести до викидів в атмосферу отруйних речовин у кількості, що перевищує нормативні. Це зумовлено тим, що при відомих засобах подачі матеріалу усередину обортової клинкеровипалювальної печі, його значна частина потрапляє безпосередньо в тазовий потік. Швидкість газів досягає 10-13м/сек і матеріал, що захоплюється газовим потоком, може за нетривалий період часу (0,2-0,5сек) потрапити в зону низьких температур, недостатніх для повного розпаду токсичних речовин. Крім того, у процесі термічного розпаду більшості твердих відходів, що містять галогени, утворюється хлористий водень HCl, шкідливий для системи очищення газів, що відходять, і спроможний вивести її з ладу.

Поставлено задачу розробити такий спосіб знищення твердих відходів, що за рахунок зміни фізичних властивостей матеріалу, що подається у високотемпературні зони цементної обортової печі, забезпечив би повний термічний розпад токсичних речовин із наступним їхнім окислюванням до простих хімічних сполук, основна частина яких буде поглинатися портландцементним клинкером, пооблікається.

Відповідно до винаходу рішення поставленої

(13) C2

(11) 59465

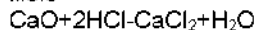
(19) UA

задачі забезпечується тим, що перед подачею в обертову піч тверді відходи піддають примусовому капсулюванню, причому у якості матеріалу, що покриває, використовують речовину із температурою плавлення 1250-1450°C при такому співвідношенні її з твердим відходом, мас % %

тверді відходи	4-40
речовина, що покриває	60-96

Співвідношення твердих відходів і матеріалу, що покриває, вибирається таким чином, щоб виключити вихід речовини відходу на поверхню капсули. Це співвідношення (при встановленні експериментально оптимальної товщини прошарку речовини, що покриває, 1мм) залежить від початкових розмірів твердих відходів, підметів переробки. З 95% рівнем значимості радіус часток токсичних відходів можна прийняти в межах 0,1-3мм. При їхньому радіусі 0,1мм кількість речовини, що покриває, з урахуванням купеподібної форми капсул повинна перевищувати масу відходів у 24 рази, а при радіусі часток 3мм - у 1,5 рази. Цим і обумовлені межі, що заявляються, співвідношень твердих відходів, і речовини, що їх покриває. При інших розмірах часток відходів, співвідношення, що заявляється, забезпечується зміною товщини прошарку, що їх покриває.

З метою запобігання неповного термічного розпаду твердих відходів і виносу з печі токсичних продуктів необхідно доставити капсули без ушкодження в ту зону пічного агрегату, де рівень температур забезпечує повний розпад шкідливих речовин. У зв'язку з цим температура плавлення матеріалу, що покриває капсулу, обирається близько до температури появи рідкої фази в портландцементній сировинній суміші традиційного хімічного складу. У результаті в капсулах, що містять тверді відходи, плавлення починається з більш нагрітої поверхні з утворенням силікатного розплаву. Термічний розпад твердих відходів відбувається в прошарку нагрітого до високої температури і частково розплавленого матеріалу. Останнє забезпечує високу ефективність розпаду токсичних речовин. Продукти розпаду, що утворюються зокрема, хлористий водень HCl , спроможні до взаємодії з оксидом кальцію, що знаходиться в рідкій фазі, з утворенням CaCl_2 за такою схемою



Подібні схеми властиві й іншим можливим продуктам розпаду твердих відходів - сірчистим, фтористим і т.п.

CaCl_2 , що утворюється (або сульфати, фториди й інше) активно взаємодіє з алюмінатними і силікатними фазами портландцементного клінкера, що формуються, і практично цілком входить до складу абсолютно нешкідливих клінкерних мінералів.

Ефективність додаткової операції капсулювання підвищується зі збільшенням щільності прошарку, що покриває, перешкоджаючи ранньому виходу з капсули продуктів термічного розкладання відходів. Важливо в цьому зв'язку, щоб самий верхній прошарок капсул був зацментований в'язкою речовиною, що набрала до моменту подачі капсул у пічний агрегат визначену тривкість і щільність. У той же час речовина внутріш-

нього прошарку, що покриває, повинна добре гранулюватися. Поєднання цієї вимоги з межами температури плавлення речовини, що «покриває», обумовило вибір його складових.

Для внутрішнього прошарку, що наноситься на тверді відходи в процесі першої стадії капсулювання, найбільшою мірою підходить пил електрофільтрів обертової печі для випалу портландцементного клінкера. Природна каолінова глина сприяє гарній грануляції матеріалу і достатній тривкості гранул, спроможних без руйнації витримати другий етап капсулювання. На другій стадії в якості речовини, що покриває капсулу, може бути використаний звичайний цемент або пил рукавних фільтрів цементного млина. Маса зовнішнього (цементного) прошарку складає не більш 10% усієї маси речовини, що покриває капсулу. З огляду на близькість хімічних складів цементу, пилу електрофільтрів (у розрахунок на прожарену речовину) і портландцементного клінкера, введення в пічний агрегат капсул не позначиться негативно на якості і складі основного продукту - клінкера. Приклад здійснення.

Дослідження проводилися в лабораторних умовах із використанням у якості твердого відходу 300г діхлордифенілтрихлорметиліану (ДДТ), який являє собою білий порошок із середнім радіусом часток 1мм і різким запахом. Кількість матеріалу, що покриває капсулу, з урахуванням заданої товщини прошарку 1мм перевищує масу ДДТ у 7 разів, тобто складає 2100г. Таким чином кількість твердого відходу складала 12,5%, а матеріалу, що покриває - 87,5%, тобто їх співвідношення знаходиться в межах, що заявлені. З 2100г матеріалу, що покриває капсулу, 1800г припадає на пил електрофільтрів клінкеровипалювальної печі, відібраної із системи очищення газів печі №2 Балаклійського цементно-шиферного комбінату, а 300г складає рядовий портландцемент марки 500. Рідка фаза в пилу електрофільтрів за даними прямого визначення за допомогою конусів Зегера зафіксована при температурі 1280°C. Температура появи розплаву в цементі 1315°C.

На першій стадії переробки використаний тарілчастий гранулятор, налагоджений на отримання гранул із радіусом 1,8-2,5мм. Вологість гранул підтримується на рівні 12-14%. Процес грануляції ведеться періодично спочатку на гранулятор подається порція ДДТ, а потім поступово разом із водою розрахована (у співвідношенні до твердого відходу 6:1) кількість пилу електрофільтрів. Це дає можливість здійснити початкову присадку пилу безпосередньо на поверхню часток ДДТ. Гранули, що утворюються і збільшуються, згодом практично цілком покриті пилом електрофільтрів. Наявність у її складі глини і до 5% вільного оксиду кальцію CaO забезпечує достатню тривкість гранул.

На другій стадії отримані гранули поміщаються в барабанний гранулятор, куди подається портландцемент. У барабанному грануляторі при мінімальній кількості води відбувається остаточне покриття гранул в'язким матеріалом, у якому на виході з гранулятора починають протікати підраціні явища, що супроводжуються ростом тривкості. Збереження продукту (капсул) у повітряно-вологих умовах сприяє поряд із підвищенням трив-

кості підвищенню монолітності зовнішнього прошарку гранул. Отриманий продукт характеризується повною відсутністю запаху, властивого ДДТ, що свідчить про досягнення заданого ефекту блокування токсичних відходів усередині капсул. Аналіз хімічного складу капсул полягає у визначенні утримання іона хлору.

Випал капсул, що містять ДДТ, відбувався в сілтовій печі в діапазоні температур 1050-1450°C. У сілтовій печі до температури 1050°C опікалася сировинна суміш традиційного хімічного складу з відомою масовою часткою іона хлору. По досягненні зазначеної температури в прошарок забраної з печі сировинної суміші поміщалися капсули, що містять ДДТ. Співвідношення маси сировинної суміші і капсул складало 10:1, що відповідало кількості чистого ДДТ у складі матеріалу, що обпикається, 1,5%. Капсули і частково обпалена сировинна суміш перемішувалися, після чого отриманий матеріал поміщався знову в сілтову піч, де й опікався до температури 1450°C з одержанням

портландцементного клінкера. Таким чином, як за режимом випалу, так і за кількістю ДДТ, що спалюється в печі, експеримент відповідав виробничому режиму.

Контроль повноти термічного розкладання ДДТ здійснювався за даними аналізу складу проб обпаленого матеріалу, відібраних із різних прошарків. Баланс масової частки іонів хлору в системі "сировинна суміш - капсули, що містять ДДТ - клінкер" показав, що 97,0-99,1% хлору засвоюється клінкерними мінералами в процесі клінкероутворення. Інша незначна частина хлору, взаємодіє із CaO і CaCO_3 та перетворюється в хлористий кальцій CaCl_2 .

Таким чином, у результаті проведеного експерименту підтверджено досягнення поставленої мети - повний термічний розпад токсичних відходів і поглинання продуктів термічного розпаду клінкерними мінералами. Це забезпечує повну безпеку процесу знищення твердих відходів, що містять токсичні матеріали.