

1. Кашина О., Балінський І. Ефективність енергетичного розділення стиснутих природного газу і повітря // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Теплоенергетика, інженерія доквілля. Автоматизація." – 2001. – №432. – С.106 – 109. 2. Кашина О., Балінський І. Підвищення ефективності процесів нагрівання при будівництві газових мереж // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Теорія і практика будівництва". – 2002. – № 462. – С. 66–68. 3. Мартынов А.В., Бродянский В.М. Что такое вихревая труба? – М.: Энергия, 1976. – 152 с. 4. Меркулов А.П. Вихревой эффект и его применение в технике. – М.: Машиностроение, 1969. – 184 с. 5. Експлуатація газонафтового комплексу: Довідник. / В.В. Розгонюк, Л.А. Хачикян, М.А. Григіль та ін. – К.: Росток, 1998. – 368 с. 6. Kashyna O., Balinsky I. Experimental investigation of energy separation of the compressed gases // VII. Vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou. Kosicko-L'vovsko-Rzeszowska, 22–24. mája 2002. Zborník prednášok. – Kosice: Slovakia, 2002. – S.125–128.

УДК 666.942

М.А. Саницький, С.Я. Хруник, О.Т. Мазурак*, І.І. Кіракевич
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра автомобільних шляхів,
*Львівський державний аграрний університет

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СПАЛЮВАННЯ ВТОРИННИХ ПАЛИВНИХ МАТЕРІАЛІВ У ЦЕМЕНТНИХ ПЕЧАХ

© Саницький М.А., Хруник С.Я., Мазурак О.Т., Кіракевич І.І., 2007

Досліджено економічні вигоди та екологічні наслідки від використання вторинних паливних матеріалів в цементній промисловості. Проаналізовано технологічні процеси виробництва цементу, хімізм яких може бути пов'язаний з утворенням небажаних побічних продуктів, таких як діоксини і фурані.

Our research focused on the economical profits and ecological consequences from the use of the secondary fuel materials in cement industry. The technological processes of cement production, which can cause formation of unintentionally by-products of chemical reactions, such as dioxins and furans, were analyzed.

Робота виконана згідно з проектом "EUREKA" (E/3723-AFP-CEMIND) (договір M/136-2007).

Вступ. Розвиток сучасних будівельних технологій в усіх технічно розвинутих країнах спрямований на розробку ефективних матеріалів, використання яких є економічно доцільним, дає змогу скоротити енергетичні затрати та витрату сировинних ресурсів. Скорочення запасів природних ресурсів у світі спонукало до розробки нової, соціально орієнтованої стратегії розвитку суспільства – стратегії сталого розвитку, яка спрямовує на збереження природного середовища, формування умов для відновлення біосфери та її локальних екосистем за орієнтації на зниження рівня антропогенного впливу на довкілля й гармонізацію розвитку людини і природи.

У практиці більшості розвинутих країн світу існує системний підхід до утилізації відходів: спалювання їх на сміттєспалювальних заводах; перетворення на альтернативне паливо (вторинні паливні матеріали) з подальшим застосуванням; захоронення небезпечних і непридатних до вживання відходів; рекультивация полігонів твердих побутових відходів і виключення можливості їх негативного впливу на довкілля. В країнах Євросоюзу на полігони твердих побутових відходів потрапляють лише ті відходи, з яких попередньо вилучено усю потенційну вторинну сировину.

Прагнення України прямувати шляхом сталого розвитку вимагає дотримання положень Міжнародних угод з охорони довкілля та раціонального використання природних ресурсів. Разом з тим під час спалювання відходів на окремих сміттєспалювальних установках відбувається забруднення довкілля викидами газів, важких металів та хлоровуглеводнів, зокрема такими канцерогенними речовинами, як діоксини і фурани.

Постановка проблеми. Одним з найважливіших показників екологічності виробництва будівельних матеріалів є енергетичний показник. Тому проблема зниження енергомосткості виробництва цементу є важливим завданням сучасної цементної промисловості, яка є одним з найбільших споживачів як природної сировини, так і енергії.

Процес виробництва цементу є високоенергомостким, близько 50 % коштів виробництва цементу становлять паливо і електроенергія [1]. Тому однією з основних тенденцій світової цементної промисловості є розробка малоенергомостких цементів. Особливу актуальність такі цементи мають для України, оскільки витрата умовного палива на всіх заводах досягла в 2003 році близько 223 кг/т клінкеру, в той час, як на сучасних закордонних заводах вона становить 100–110 кг. Постійне зростання цін на основні енергоносії веде до розробки шляхів впровадження альтернативних видів палива у цементній промисловості. Досвід економічно розвинутих країн ЄС показує, що для раціонального та безпечного використання відходів як вторинних паливних матеріалів необхідне детальне дослідження їх хімічного складу з попереднім нормованим сортуванням. Однією з важливих переваг спалення вторинних паливних матеріалів у цементних печах є те, що емісія газів до атмосфери у цьому випадку є меншою, ніж у разі окремого спалення відходів та палива.

Низка проблем, пов'язаних з негативним впливом відходів на усі компоненти довкілля, спонукає до комплексного розгляду цієї проблеми. З [1, 2] відомо, що діоксини та фурани за температури нижче ніж 1000 °С згорають не повністю і за відсутності якісного контролю процесу спалювання можуть додатково синтезуватися внаслідок так званої реакції de-novo в будь-якому процесі термічної переробки відходів. Тому розгляд умов утворення цих надтоксичних речовин у процесі виробництва цементу і шляхів їх надходження у довкілля є важливими з точки зору екологізації виробничого процесу.

Аналіз останніх джерел і публікацій. У Європі цементна промисловість вживає 6 млн. т альтернативного палива з відходів, що відповідає заміні 17 % потреби теплової енергії [3]. Європейською асоціацією цементу (CEMBUREAU) визначено такий перелік видів відходів, які можна використовувати як альтернативне паливо в цементних печах: вживані шини, відпрацьовані мастила, осади стічних вод, гума, відходи деревини, пластики, паперові відходи, осади з виробництва паперу, тваринна їжа, використані розчинники [4].

В Україні широке використання вторинних паливних матеріалів у печах планується розпочати на цементних заводах, які належать до концернів „Lafarge” (ВАТ „Миколаївцемент”), „HeidelbergCement” (ВАТ “Дніпроцемент”, ВАТ “Кривий Рігцемент”) та ін. У ВАТ “Івано-Франківськцемент” у 2002 році введено в експлуатацію комплекс з підготовки вугілля, що одночасно створює можливість спалювати побутові відходи в обертових печах.

На більшості цементних заводів Європи використовується сухий процес виробництва цементу [4, 5]. Обертові цементні печі мають значні переваги (порівняно з класичними обертовими печами для спалювання відходів): сировина та утворювані гази рухаються у різних напрямках, що приводить до ретельного перемішування; забезпечується стала висока температура спалювання (понад 1450 °С) і тривалий час перебування матеріалу в таких умовах (5–7 с); усі органічні забруднювачі, внесені разом з паливом, руйнуються; важкі метали (крім ртуті, кадмію і талію) і тверді залишки (зола) з відходів входять до структури клінкеру.

Дослідження, проведені в США, свідчать про підвищення емісії діоксинів і фуранів для деяких печей, де спалювали небезпечні відходи. Досліджено [6], що за високотемпературного згорання основними факторами утворення діоксинів і фуранів є температура пилловловлювача в

системі очищення газів, високий рівень органічного матеріалу в сировині і мокрий процес виробництва цементу. Підприємства, оснащені низькотемпературними електростатичними фільтрами, забезпечують добрий контроль емісії діоксинів і фуранів як під час додавання відходів у паливо, так і без нього.

Мета роботи – дослідження раціональності та безпеки використання вторинних паливних матеріалів, оптимальних умов під час спалювання їх у цементних печах, а також оцінка середньорічної емісії канцерогенних діоксинів і фуранів у довкілля від процесу виробництва продукції з мінеральної сировини у Львівській області.

Методи досліджень і матеріали. Львівська область має багату мінерально-сировинну базу, на основі якої працюють регіональні підприємства-виробники продукції з мінеральної сировини. До найбільших належить ВАТ “Миколаївцемент”, на базі якого проводили дослідження.

У дослідженнях використано розрахункову методику „Standardized toolkit” [6]. Згідно з рівнянням річна інтенсивність джерела викиду:

$$E = E_F \times A_R,$$

де E – річна емісія діоксинів і фуранів, г ТЕ/рік; E_F – фактор емісії; A_R – продуктивність джерела.

Щорічні емісії діоксинів і фуранів (грам токсичних еквівалентів (ТЕ) за рік) розраховуються перемноженням викидів діоксинів і фуранів (наприклад, в мкг ТЕ) стосовно одиниці завантажуваної для переробки сировини або виробленого продукту (наприклад, тонн чи літрів), що визначається як фактор емісії (E_F) на кількість переробленої сировини або виробленого продукту (тонни або літри за рік), що визначається як продуктивність. Фактори емісії, розраховані в результаті багаточисленних наукових досліджень [2, 5, 6] і є середнім узагальненим коефіцієнтом для визначення емісії під час використання різних продуктивних циклів. Продуктивність (активність джерела викиду) – це статистичні дані Державного комітету статистики України, а також дані про виробничу діяльність окремих підприємств і організацій Львівської області.

Діоксини і фурани (спільна назва поліхлорованих дібензо-*p*-діоксинів і поліхлорованих дібензофуранів) визнані Міжнародною агенцією з вивчення раку (IARC) в Ліоні за канцероген типу А (рис. 1). Діоксини є тотальними ультратоксинами, оскільки виявляють свою токсичну дію на організми з різним рівнем організації (від бактерій до людини) за надзвичайно малих концентрацій (ГПК тетрахлордибензо-*p*-діоксину (ТХДД – найтоксичнішого з діоксинів) у питній воді становить $0,05 \cdot 10^{-12}$ г/дм³, в атмосферному повітрі – $0,04 \cdot 10^{-12}$ г/м³, а летальна доза для людини – 70 мкг/кг ваги тіла).

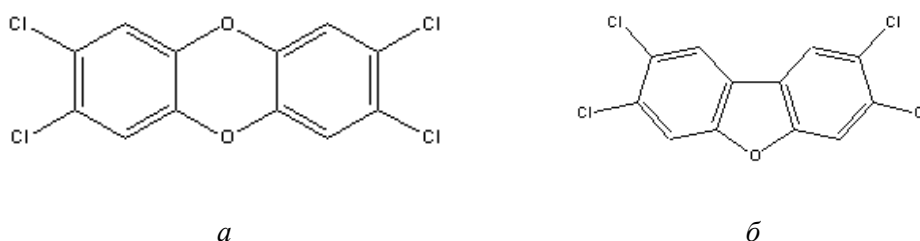


Рис. 1. Хімічна структура 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-діоксину (*a*) і 2,3,7,8-тетрахлордибензофурану (*б*)

Діоксини і фурани можуть перебувати у виробничих процесах як сировинні матеріали, а також утворюватись під час багатьох виробничих процесів як неочікувані побічні продукти хімічних реакцій. У довкіллі діоксини і фурани виявляють надзвичайно високу стійкість. Період напіврозпаду 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-діоксину у ґрунті становить близько 10 років, у воді і донних відкладах – 2 роки, а в організмі людини залишається протягом 30 років. Найбільша загроза діоксинів у їх потенційній здатності накопичуватися в жирових тканинах організмів і викликати у майбутньому безпліддя, порушення перебігу вагітності, онкологічні захворювання, порушення функцій ендокринної системи тощо.

Результати досліджень. Використовуючи фактори емісії, наведені в табл. 1, статистичні дані Державного Комітету статистики України [7, 8], а також дані про виробничу діяльність окремих підприємств і організацій Львівської області, проведено визначення річної емісії діоксинів і фуранів у Львівській області (станом на 2003 рік).

Емісія у повітря діоксинів і фуранів співвідноситься з одиницею продукції і залежить від концентрації діоксинів і фуранів у газоподібних продуктах згоряння й від кількості газів, що утворюються на одиницю продукції. Основним залишком, що підлягає видаленню, є пил цементних печей (ПЦП), який вловлюється системами контролю забруднення. Для первинної оцінки надходження діоксинів і фуранів у ПЦП взято середню продуктивність – 0,4 млн. т. ПЦП на 13,5 млн. т. виробництва клінкеру, тобто приблизно 30 кг ПЦП на тонну клінкеру (0,3 % від виробництва клінкеру). Значення концентрацій діоксинів і фуранів у ПЦП змінюються. Для проведення первинної оцінки надходження зазначених речовин в ПЦП запропоновано [6] застосовувати три класи факторів емісії, які наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Фактори емісії для виробництва цементу

| Класифікація | Фактори емісії – мкг ТЕ/т цементу | |
|--|-----------------------------------|---------|
| | повітря | залишки |
| 1. Випалювальні печі, що працюють за мокрим процесом, електрофільтри, $t > 300$ °C | 5,0 | 1,0 |
| 2. Випалювальні печі, що працюють за мокрим процесом, електрофільтри, тканинні фільтри, $t = 200-300$ °C | 0,6 | 0,1 |
| 3. Випалювальні печі, що працюють за мокрим процесом, електрофільтри, $t < 200$ °C / за сухим процесом, з контролем забруднення повітря (всі типи) | 0,15 | 0,003 |

Результати розрахунків емісії діоксинів і фуранів підприємствами галузі будівельних матеріалів Львівської області за 2003 рік наведено у стандартній формі згідно з вимогами „Standardized toolkit” [6] у табл. 2.

Таблиця 2

Виробництво деяких видів продукції будівельних матеріалів з мінеральної сировини та емісія діоксинів і фуранів у Львівській області (2003 рік)

| Категорія джерел | Продукція, т | Емісія г ТЕ/рік | | |
|----------------------------------|--------------|-----------------|---------|----------|
| | | повітря | залишки | Σ |
| Виробництво цементу | 829200 | 0,1244 | 0,0025 | 0,1269 |
| Виробництво вапна | 30400 | 0,3040 | - | 0,3040 |
| Виробництво цегли | 491100 | 0,0982 | - | 0,0982 |
| Виробництво скла | 28929 | 0,0058 | - | 0,0058 |
| Виробництво кераміки | 14263 | 0,0029 | - | 0,0029 |
| Приготування асфальтових сумішей | 45100 | 0,0032 | - | 0,0032 |

Основною продукцією з мінеральної сировини у Львівській області є цемент і цегла, а вапна, скла, кераміки та асфальтобетонних сумішей виробляється значно менше. Як бачимо з рис. 2, найвищі показники емісії діоксинів і фуранів у цій категорії джерел спостерігаються під час виробництва вапна, що пояснюється поганими умовами контролю викидів у повітря або його відсутністю. Те саме стосується і виробництва цегли.

Доведено [9], що загальна емісія діоксинів і фуранів від виробництва продуктів з мінеральної сировини дорівнює 0,538 г ТЕ/рік (рис. 3). На вміст діоксинів і фуранів у газопилових відходах істотно впливає температура пиловловлювальних пристроїв. Так, за низьких температур ($T < 200$ °C) концентрації речовин будуть нижчими за 0,1 нг ТЕ/м³, а за температур понад 300 °C збільшується ймовірність виявлення підвищених емісій. Тому середні типові значення становлять 0,3 нг ТЕ/м³ і вище [5, 6], що пов'язано з підвищеними температурами пилозбірника, високим вмістом органічної речовини в сировині, а також з використанням деяких видів відходів за невідповідних умов [2].

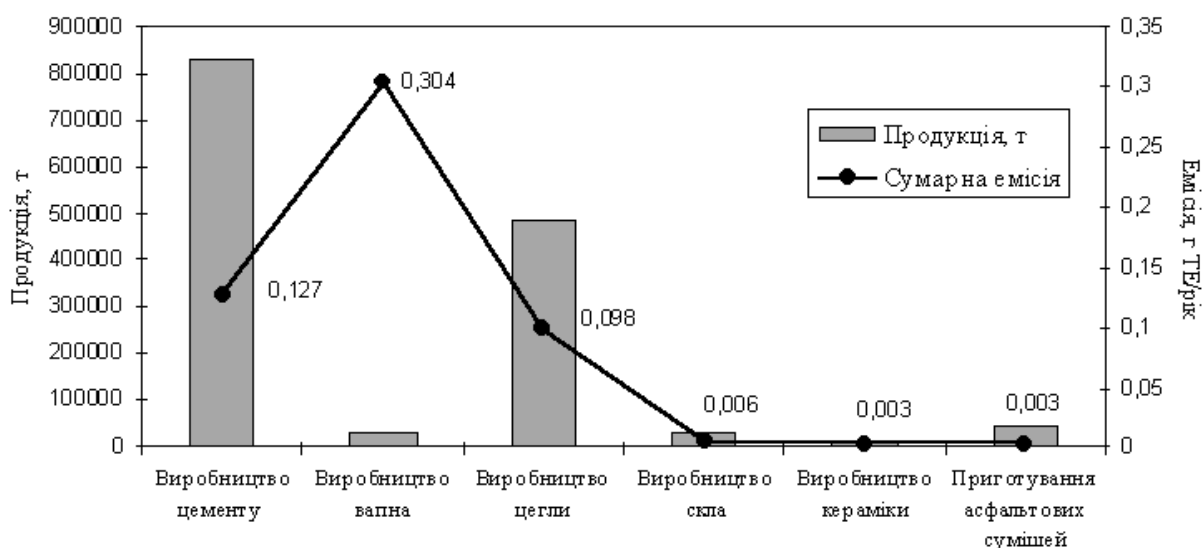


Рис. 2. Порівняльний графік/діаграма продукції з мінеральної сировини та емісія діоксинів і фуранів у Львівській області

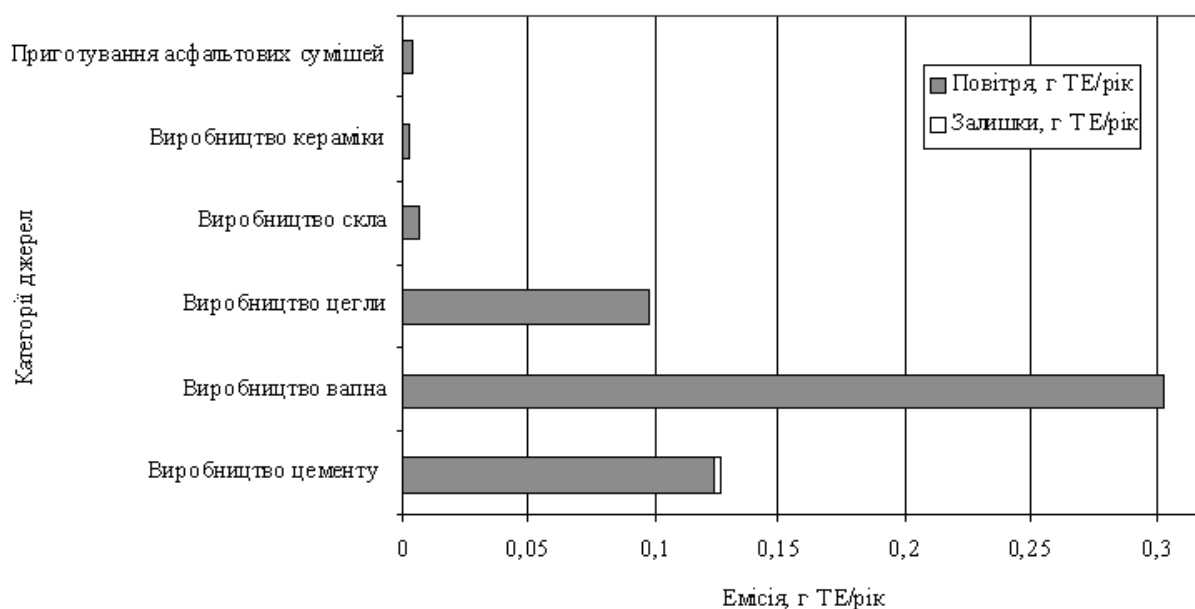


Рис. 3. Сумарна емісія діоксинів і фуранів від виробництва продукції з мінеральної сировини у Львівській області

Доволі низькі концентрації діоксинів і фуранів у цементній промисловості порівняно з продукцією в цій галузі в Львівській області можна пояснити встановленням високоякісної системи очищення газів на найбільшому підприємстві-виробнику цементу ВАТ “Миколаївцемент”. Для руйнування діоксинів і фуранів необхідне виконання таких умов під час спалювання відходів: температура спалювання в межах 850–1100 °С, час перебування спалюваного матеріалу за такої температури не менше 2 с, вміст кисню – 10–11 %, а також ретельне перемішування матеріалу. Вимірювання, що показали підвищені емісії діоксинів і фуранів, пояснюються або високою їх концентрацією в сировині й/або паливі, або умовами горіння, нижче оптимальних, що підкреслює важливість контролю матеріалу, який завантажується в піч, а також необхідність підтримки стабільної роботи печі.

Висновки. Діоксини і фурани можуть потрапляти із завантажуваними відходами, утворюватися під час горіння або за охолодження димових газів. Підвищені емісії діоксинів і

фуранів пов'язані з поганими умовами горіння (завантаження відходів партіями, високий вміст СО тощо) і роботою пиловловлювачів, які функціонують за підвищених температур.

На прикладі типових цементних печей ВАТ „Миколаївцемент”, в яких забезпечується надлишок повітря під час спалювання, температура газів досягає 2000 °С, а спалюваного матеріалу – 1450 °С; час його перебування за температури, вищої ніж 850 °С, становить більше 10 с; постійне обертання цементної печі забезпечує достатнє перемішування, що в комплексі створює несприятливі умови для утворення діоксинів і фуранів.

Отже, цементна промисловість, виконуючи усі вищезазначені умови, має істотні переваги перед сміттєспалювальними заводами і здатна позбавити довкілля від більшості відходів, зменшити вживання викопного палива та знизити викиди парникових газів і токсичних хлорорганічних сполук в атмосферу.

1. *„Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production”*. – Brussels: CEMBUREAU – The European Cement Association. – 1999. – 25 p. 2. Grochowalski A. *Nowoczesne metody termiczne jako jedyny, skuteczny sposób utylizacji odpadów niebezpiecznych w tym weterynaryjnych i szpitalnych* // *Mat. VI Konf. Nauk. „Dioksyny w przemyśle i środowisku”* (Kraków - Tomaszowice 26–27.09.2002). – Kraków: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej. – 2002. – S. 1–13. 3. Willem van Loo. *Dioxin/Furan formation and release in the Cement Industry* // *Proc. IV PCB Workshop “Recent Advances in the Environmental Toxicology and Health Effects of PCBs”* (Zakopane, Poland 6–10.09.2006). – Katowice: Uniwersytet Śląski, – 2006. 4. *“Best Available Techniques” For The Cement Industry*. – Brussels: CEMBUREAU – The European Cement Association. – 1999. – P. 204–212. 5. *Inwentaryzacja emisji do powietrza SO₂, NO₂, NH₃, CO, pyłu zawieszzonego, metali ciężkich, niemetanowych lotnych związków organicznych i trwałych zanieczyszczeń organicznych w Polsce za rok 2000*. – Warszawa: Instytut Ochrony Środowiska, 2002. 6. *Toolkit (2001): Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases Draft*. – Geneva: UNEP/UNEP Chemicals, 2001. – 210 p. 7. *Промисловість Львівщини: Статистичний збірник*. – Л.: Вид-во Державного Комітету статистики України. – 2003. – 182 с. 8. *Основні показники роботи газового і водопровідного господарства, опалювальних котелень і теплових мереж Львівської області: Статистичний збірник*. – Л.: Вид-во Державного Комітету статистики України. – 2003. – 38 с. 9. Khrunyk S. *Rozpoznanie i ocena ilościowa źródeł emisji dioksyn i furanów od przemysłu regionu Lwowskiego* // *Mat. VIII Konf. Nauk. „Dioksyny w przemyśle i środowisku”* (Kraków–Tomaszowice 16–17 czerwca 2005). – Kraków: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej, 2005. – S. 87–99.