

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**

На правах рукопису

ХРУНИК СОФІЯ ЯРОСЛАВІВНА

УДК 502.174:658.567.1:628.474

**ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОРИСТАННІ
АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПАЛИВА В ЦЕМЕНТНОМУ ВИРОБНИЦТВІ**

21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

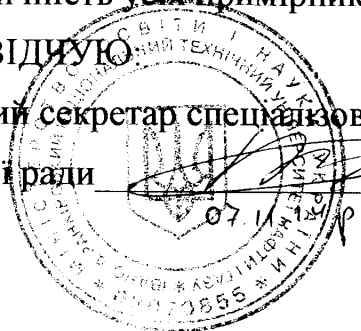
Науковий керівник –
доктор технічних наук, професор
Саницький Мирослав Андрійович

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради



/В. Р. Хомин/

Львів – 2014



d538

d 538

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	13
1.1. Проблема накопичення і утилізації промислових та комунальних відходів.....	13
1.2. Правові аспекти поводження з відходами та їх повторним використанням	15
1.3. Передумови термічної утилізації горючих відходів в обертових випалювальних печах	20
1.3.1. Енергетичне використання горючих відходів як альтернативного палива у цементному виробництві.....	23
1.3.2. Забруднюючі речовини, що утворюються при термічній утилізації відходів, та способи зменшення і запобігання їх викидів.....	27
1.3.3. Місце цементної промисловості у зниженні екологічної загрози утворення діоксинів і фуранів у процесі спалювання відходів.....	31
1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза.....	34
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	36
2.1. Характеристика горючих відходів і кам'яного вугілля.....	36
2.1.1. Відходи оброблення макулатури.....	38
2.1.2. Відходи тари пластикової дрібної використаної.....	40
2.1.3. Тирса деревинна.....	41
2.1.4. Зношені автомобільні шини.....	43
2.1.5. Кам'яне вугілля.....	45
2.2. Методи дослідження.....	47
2.2.1. Методи визначення фізичних параметрів відходів і альтернативного палива на їх основі.....	47
2.2.2. Методи хімічного аналізу горючих відходів та альтернативного	

палива на їх основі.....	49
2.2.3. Лабораторне визначення вмісту діоксинів і фуранів (ПХДД/ПХДФ) у газоповітряних викидах обертових печей.....	52
2.2.4. Метод оцінювання впливу на довкілля заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом	55
2.3. Характеристика обладнання та способів відбирання зразків газоповітряних викидів.....	58
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ТВЕРДОГО АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПАЛИВА ДЛЯ ЦЕМЕНТНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ НА ОСНОВІ ГОРЮЧИХ ВІДХОДІВ.....	62
3.1. Вплив вологості на калорійність горючих відходів.....	62
3.2. Моделювання і оптимізація складу твердого альтернативного палива на основі горючих відходів.....	67
3.3. Дослідження залишку від згорання твердого альтернативного палива.....	70
3.4. Визначення оптимальної кількості співспалювання альтернативного палива в обертовій випалювальній печі.....	75
3.4.1. Розрахунок безпечної кількості співспалюваного альтернативного палива в обертовій випалювальній печі.....	75
3.4.2. Моделювання паливної суміші вугілля і альтернативного палива	78
Висновки до розділу	82
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СПІВСПАЛЮВАННЯ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ І АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПАЛИВА НА ВИКИДИ ОБЕРТОВИХ ВИПАЛЮВАЛЬНИХ ПЕЧЕЙ.....	84
4.1. Розрахунок потенційних викидів забруднюючих речовин від співспалювання кам'яного вугілля і альтернативного палива.....	84
4.2. Розрахунок потенційних викидів діоксинів і фуранів від цементного виробництва.....	90
4.3. Оцінювання потенційного впливу на довкілля заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом.....	93

4.3.1. Оцінювання потенційного негативного впливу спалювання палива на рівні серединних категорій.....	95
4.3.2. Оцінювання потенційного негативного впливу спалювання палива на пошкодження довкілля.....	102
4.4. Польові дослідження вмісту забруднюючих речовин у викидах обертових печей.....	105
4.4.1. Встановлення залежності вмісту забруднюючих речовин у викидах обертових випалювальних печей від використання альтернативного палива з допомогою основних статистичних досліджень.....	107
4.4.2. Встановлення залежності вмісту забруднюючих речовин у викидах обертових випалювальних печей від використання альтернативного палива з допомогою факторного аналізу.....	113
4.4.3. Порівняння викидів обертових випалювальних печей і сміттєспалювальних заводів.....	120
Висновки до розділу	124
РОЗДІЛ 5. ПРОМИСЛОВИЙ ВИПУСК ТА ВПРОВАДЖЕННЯ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПАЛИВА В ЦЕМЕНТНОМУ ВИРОБНИЦТВІ....	127
5.1. Промисловий випуск альтернативного палива для цементної промисловості	127
5.2. Промислове впровадження альтернативного палива у цементному виробництві	131
Висновки до розділу	136
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	138
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	141
ДОДАТКИ.....	162

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГДж – гігаджоуль (1 ГДж = 10^9 Дж)

ЗШ – зношені автомобільні шини

кДж – кілоджоуль (1 кДж = 10^3 Дж)

МГЕЗК (англ. **IPPC**) – Міжурядова група експертів з питань змін клімату (Intergovernmental Panel on Climate Change)

МДж – мегаджоуль (1 МДж = 10^6 Дж)

НДТ (англ. **BAT**) – Найкращі Доступні Технології (Best Available Techniques)

ОСВ – одиниці скорочення викидів

ПАВ – поліненасичені ароматичні вуглеводні

ПЕТ – поліетилентерфталат

ПХДД – поліхлоровані дібензо-пара-діоксини

ПХДФ – поліхлоровані дібензофурани

СЗЗ – санітарно-захисна зона

ССЗ – сміттєспалювальний завод

ТЕ – токсичний еквівалент

T_{кл} – тонна портландцементного клінкеру

ТП (ТП-1, ТП-2, ТП-3) – тверде альтернативне паливо

ТПВ – тверді побутові відходи

ТХДД – 2,3,7,8-тетрахлордібензо-пара-діоксин

% e.e. – відсотки в енергетичному еквіваленті

EURITS (European Union for Responsible Incineration and Treatment of Special Waste) – Європейське об'єднання відповідального спалювання та поводження зі спеціальними відходами

RDF (Rrefuse Derived Fuel) – альтернативне паливо на основі комунальних відходів

ВСТУП

Актуальність роботи. Реалізуючи один з основних принципів стратегії сталого розвитку цементного виробництва – підвищення рівня екологічної безпеки шляхом зменшення споживання невідновного викопного палива (кам'яного вугілля) та скорочення викидів забруднюючих речовин у високоенергоємному процесі випалювання портландцементного клінкеру, поряд з кам'яним вугіллям спалюють широкий спектр горючих відходів. Адже процес згорання кам'яного вугілля в обертових випалювальних печах характеризується підвищеним вмістом забруднюючих речовин, зокрема CO_2 , SO_2 і ртуті, у газоповітряних викидах, що загострює екологічні проблеми цементного виробництва.

Використання альтернативного палива на основі горючих відходів у цементній промисловості, відоме як співспалювання, офіційно визнане Європейською комісією кращою ресурсоефективною практикою, оптимальним способом зменшення залежності від палива і сировини та зниження викидів CO_2 . В Україні поступово налагоджують співспалювання з кам'яним вугіллям горючих відходів у цементній промисловості. Водночас, при впровадженні таких технологій випалювання портландцементного клінкеру важливим є підвищення екологічної безпеки цементного виробництва.

Створення на основі горючих відходів альтернативного палива і його використання в обертових випалювальних печах з урахуванням вимог найкращих доступних технологій (BAT – Best Available Techniques) та висновків оцінювання впливу на довкілля (EIA – Environmental Impact Assessment) як елементу оцінки життєвого циклу відходів і цементу (LCA – Life Cycle Assessment) дозволяє зменшувати використання невідновних природних ресурсів, диверсифікувати джерела енергоресурсів у цементній промисловості та скорочувати обсяги неутилізованих відходів.

У зв'язку з цим актуальними є покращення стану екологічної безпеки

цементного виробництва за рахунок заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом на основі горючих відходів в обертових печах при випалюванні портландцементного клінкеру.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до НДР за темою «Розробка альтернативного палива та його використання в цементній промисловості – проект “AFP-CEMIND” EU 3723» (№ держреєстрації 0107U005048), 2007–2008 рр., НДР за темою «Дослідження впливу використання вугілля та альтернативного палива на викиди діоксиду сірки та органічних сполук вуглецю при роботі обертової печі випалу портландцементного клінкеру нового цементного заводу за сухим методом ВАТ “Миколаївцемент”» (№ держреєстрації 0109U004403), 2009 р., відповідно до дослідницького проекту Міжнародного Вишеградського Фонду за темою «Determination of U-POPs formed during waste utilization processes for the evaluation of their environmental impact in Ukraine», 2009–2010 рр. та НДР за темою «Розроблення малоенерговмісних полікомпонентних цементуючих матеріалів для високофункціональних будівельних розчинів та бетонів» (№ держреєстрації 0113U001370), 2013–2014 рр.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою роботи є покращення стану екологічної безпеки цементного виробництва (попередження негативного впливу відходів і потенційних негативних наслідків їх термічної утилізації для природного довкілля та здоров'я людини) за рахунок співспалювання з кам'яним вугіллям альтернативного палива на основі горючих відходів у процесі випалювання портландцементного клінкеру в обертових печах.

Для досягнення зазначеної мети поставлені такі завдання:

- провести аналіз проблеми термічної утилізації горючих відходів у цементному виробництві та методів оцінювання і зниження впливу на стан екологічної безпеки викидів обертових випалювальних печей;
- дослідити хімічний склад та фізичні властивості горючих відходів (зношені автомобільні шини, відходи оброблення макулатури, тирса деревинна, відходи тари пластикової дрібної використаної) як

компонентів твердого альтернативного палива;

- розробити та оптимізувати склади твердого альтернативного палива на основі горючих відходів, встановити безпечну для довкілля кількість співспалюваного альтернативного палива при випалі портландцементного клінкеру;
- розрахувати кількість забруднюючих речовин, що потенційно утворюються, надходять в обертову випалювальну піч та викидаються в атмосферу від спалювання палива у процесі виробництва портландцементного клінкеру;
- провести польові дослідження вмісту забруднюючих речовин у викидах обертових випалювальних печей та здійснити статистичну обробку одержаних результатів замірів;
- здійснити оцінювання впливу на довкілля використання кам'яного вугілля і альтернативного палива на основі горючих відходів в обертових випалювальних печах та провести промислово-дослідну апробацію результатів роботи.

Об'єкт дослідження – спільне використання з природним паливом в обертових випалювальних печах альтернативного палива на основі горючих відходів.

Предмет дослідження – підвищення екологічної безпеки при використанні альтернативного палива для випалювання портландцементного клінкеру в обертових випалювальних печах.

Методи дослідження. Експериментальні результати одержано із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, зокрема рентгенівської дифрактометрії, флуоресцентної спектрометрії, калориметричного, хроматографічного, диференційно-термічного, атомно-адсорбційного та спектрального аналізів. Для оптимізації складів альтернативного палива використано метод експериментально-статистичного моделювання. Статистичне оброблення результатів експериментальних даних здійснено з використанням програми STATISTICA (основні статистичні функції, факторний аналіз). Для оцінювання впливу на довкілля

згорання палива в обертових випалювальних печах застосовано методики EURITS і IMPACT 2002+ (ver. 2.1).

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше науково обґрунтовано та експериментально доведено безпечність часткової заміни кам'яного вугілля горючими відходами у процесі випалювання портландцементного клінкеру в обертових печах за рахунок використання альтернативного палива на основі горючих відходів, розробленого згідно з вимогами екологічної безпеки;

- вперше науково обґрунтовано оптимальні з точки зору екологічної безпеки співвідношення компонентів у системі «кам'яне вугілля – альтернативне паливо»; введено критерій максимального безпечного заміщення природного палива альтернативним, який, зокрема, для зношених автомобільних шин становить 12–40 мас.%;

- вперше із застосуванням факторного аналізу встановлено закономірності формування складу викидів обертових випалювальних печей і доведена відсутність статистично значущої залежності підвищення концентрації забруднюючих речовин у викидах від частки (9,5–51,6 % в енергетичному еквіваленті (% е.е.)) співспалюваного поряд з природним альтернативного палива на основі горючих відходів;

- подальшого розвитку набули наукові засади створення компонентних складів твердого альтернативного палива для цементної промисловості на основі горючих відходів за критерієм вмісту окремих хімічних елементів та калорійності, використання яких дає можливість зменшити використання невідновних природних палив, скоротити обсяги неутилізованих відходів та викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря.

Практичне значення одержаних результатів:

- запропоновано оптимальні компонентні склади твердого альтернативного палива на основі горючих відходів для цементної промисловості (патент України № 83071), що забезпечують зниження вмісту шкідливих елементів-домішок у складі палива;

- розроблено проекти технічних умов на альтернативне паливо для цементної промисловості: ТУ У 37.2-02071010-122:2007 «Вторинні паливні матеріали для енергетичного використання в цементній промисловості (Сировина вторинна гумова. Зношені автомобільні шини)», ТУ У 37.2-02071010-123:2007 «Вторинні паливні матеріали для енергетичного використання в цементній промисловості (Відходи виробництва целюлози, паперу та виробів паперових)», ТУ У 37.2-02071010-125:2007 «Вторинні паливні матеріали для енергетичного використання в цементній промисловості (Тирса деревинна)», ТУ У 37.2-02071010-126:2007 «Вторинні паливні матеріали для енергетичного використання в цементній промисловості (Тара пластикова дрібна використана)», що визначає технічні передумови екологічно безпечного використання окремих горючих відходів як альтернативного палива у цементній промисловості;

- впроваджено альтернативне паливо на основі горючих відходів (зношені автомобільні шини, тверде альтернативне паливо для цементної промисловості типу ТП-1) на ПАТ «Миколаївцемент», що забезпечує екологічну безпеку використання невідновних природних палив (кам'яне вугілля) шляхом інтенсифікації утилізації відходів як вторинних енергетичних ресурсів та скорочення емісії забруднюючих речовин.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, впровадженні результатів роботи у виробництво. У науковій роботі здобувачем особисто досліджено основні паливні характеристики та хімічний склад твердих горючих відходів, розроблено компонентні склади альтернативного палива на основі горючих відходів для цементної промисловості, проведено розрахунки потенціалу заміни кам'яного вугілля альтернативним паливом та досліджено позитивні ефекти для довкілля від утилізації відходів, проведено математико-статистичну обробку експериментальних даних замірів моніторингу викидів забруднюючих речовин сміттєспалювальних заводів і обертових випалювальних печей, проведено регіональну інвентаризацію та розрахунки

викидів діоксинів і фуранів від виробництва цементу у Львівській області, здійснено оцінювання впливу на довкілля спільного спалювання кам'яного вугілля і альтернативного палива у цементній промисловості.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на конференціях: VIII, IX і X Konferencjach Naukowych «Dioksyny w przemyśle i środowisku» (Краків–Томашовіце, Польща, 2005 р., 2008 р., 2009 р.); Науковій конференції, присвяченій 60-річчю геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка «Проблемні питання геологічної освіти та науки на порозі XXI століття» (Львів, 2005 р.); Jubilee XXXth Symposium «Chromatographic Methods of Investigating the Organic Compounds» (Катовіце–Щирк, Польща, 2006 р.); IV міжнародній науково-практичній конференції «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні» (Львів, 2007 р.); 5-ій міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми економії енергії» (Львів, 2008 р.); IV міжнародній науково-практичній конференції «Новини наукової думки 2008» (Прага, Чехія, 2008 р.); II, III та V міжнародних конференціях молодих вчених GAC: Геодезія, архітектура та будівництво (Львів, 2009 р., 2010 р., 2013 р.); Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених і студентів «Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні» (Київ, 2011 р.); Міжнародній конференції «Поводження з відходами. Цивілізаційні виклики» (Львів, 2012 р.); XX юбилейной международной научно-практической конференции «КАЗАНТИП-ЭКО–2012. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения» (Щелкино, АР Крим, 2012 р.); 2-му міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, 2012 р.); Екологічному форумі «Поводження з відходами. Цивілізаційні виклики» (Львів, 2013 р.); XIV міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми будівництва та інженерії довкілля» «Львів–Кошице–Жешув» (Львів, 2013 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 22 наукові праці, у тому числі 7 статей у фахових виданнях України, 1 стаття у фахових виданнях інших держав, 2 статті у наукових періодичних виданнях інших держав, 1 стаття у виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз, 10 публікацій у матеріалах і тезах доповідей вітчизняних та міжнародних конференцій і семінарів, 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Основна частина дисертаційної роботи викладена на 134 сторінках друкованого тексту і складається із списку умовних позначень, вступу, п'яти розділів і загальних висновків. Повний обсяг дисертації становить 179 сторінок і містить 19 таблиць, 55 рисунків, список використаних джерел із 179 найменувань на 20 сторінках та 12 додатків на 17 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1. Проблема накопичення і утилізації промислових та комунальних відходів

Вичерпання і різке скорочення запасів природних матеріальних і енергетичних ресурсів, збільшення чисельності людей на планеті та пов'язане з цим підвищення потреб у сировині і енергії, а також накопичення значних об'ємів відходів промисловості та життєдіяльності людей, які займають великі території і викликають забруднення довкілля, особливо виділення викидів парникових газів (метану при складуванні відходів на смітєзвалищах і вуглекислого газу, який виділяється при їх спалюванні) є одними з найбільш важливих проблем, з якими зіткнулось людство на початку ХХІ століття.

Згідно з даними Міжнародної фінансової корпорації [1], оптимізація політики управління твердими побутовими відходами (ТПВ) та впровадження сучасних технологій в Україні до 2025 р. забезпечить екологічно безпечну систему управління ТПВ і дозволить повторно використовувати до 40 % відходів. Таким чином, інвестиції у розмірі до 13 млрд євро створять до 2025 р. додаткові 300 млн євро прибутків від повторного використання як вторинної сировини і енергії більше 60 млн т ТПВ, які не відправлять на смітєзвалище.

Україна має надзвичайно високі показники утворення та накопичення відходів виробництва і споживання порівняно з країнами Європейського Союзу. За офіційними даними, в Україні накопичено близько 36 млрд т відходів, або більш як 50 тис. т/км² території, з яких утилізується лише 30 % промислових відходів та 4 % побутових відходів [2]. Висока матеріало- та

енергоємність промислового сектору економіки України вимагає удосконалення механізмів раціонального управління відходами з урахуванням міжнародних стандартів та нормативів. Кількість відходів, які щорічно утворюються в Україні, порівняно з 90-ми роками минулого століття скорочується (в основному через зменшення промислового виробництва), але все ж залишається значною і, вже починаючи з 2003 року, становить приблизно 2,2 млн т/рік. Останні 5 років щорічно утилізується менше 5 мас.% (близько 8 тис. т/рік), утворених у тому ж році відходів. У країнах ЄС на тисячу доларів ВВП нараховується 32 кг відходів, у Польщі – 124 кг, а в Україні – 15 т. Це, в основному, відходи видобувної промисловості, зосереджені на сході України – в Донецькій (20 %) і Дніпропетровській (62 %) областях [3, 4]. Близько 20 мас.% відходів комунальної сфери (папір, картон, текстиль, пластик, деревина), одержаних шляхом відсортування із загальної маси побутового сміття, а також деякі промислові відходи (зношені автомобільні шини, гума, деревина, осадки стічних вод, шлами переробки макулатури, некондиційний пластик тощо) є цінною вторинною енергетичною сировиною [5–14]. У процесі їх згорання виділяється теплова енергія (10–35 МДж/кг залежно від вологості) та утворюється твердий залишок (зола), які доцільно комплексно використовувати як вторинну енергетичну і матеріальну сировину в цементній промисловості [15–31].

Відходи пакування (в основному пластикові) суттєво пришвидшують заповнення сміттєзвалищ та практично не піддаються біохімічному розпаду (40 об'ємних % або 20 мас.% ТПВ) [32]. Значною проблемою є також накопичення понад 180 тис. т/рік зношених шин в Україні, з яких утилізується менше 10 % (близько 14 тис. т/рік) [33]. Зношені шини є джерелом довготривалого забруднення довкілля: не піддаються біологічному розпаду; є вогнебезпечними і у випадку займання погасити їх надзвичайно важко, а при неконтрольованому займанні у повітря виділяються шкідливі продукти згорання, у тому числі канцерогенні речовини (сажа, діоксини і фурані, важкі метали тощо) [34, 35].

Усупереч зростаючій кількості законодавчих ініціатив щодо охорони довкілля, низька вартість складування, а також недостатній контроль виду і кількості відходів призводять до переповнення полігонів ТПВ та складів промислових відходів. На території України з чотирьох сміттєспалювальних заводів (м. Київ, Харків, Севастополь і Дніпропетровськ), обладнання яких застаріле і не відповідає сучасним екологічним вимогам, працюють лише Київський і Дніпропетровський [36]. Горючі промислові і комунальні відходи як альтернативне паливо утилізують на декількох цементних заводах (ПАТ “Миколаївцемент”, ПАТ “Івано-Франківськцемент”, Дніпродзержинський та Криворізький заводи ПАТ “Хайдельберг-Цемент Україна”). В умовах глобальної світової енергетичної кризи та постійного підвищення цін імпортованих в Україну з закордону природного газу та нафти, використання енергетичного потенціалу численних горючих відходів має стратегічне значення для зменшення техногенного впливу відходів на довкілля і для промислового сектору економіки країни, зокрема для високоенергоємної цементної промисловості.

1.2. Правові аспекти утилізації відходів

Альтернативні джерела енергії набули значної популярності у цілому світі. Згідно з Директивою 2009/28/WE від 23 квітня 2009 р. підвищується важливість використання енергії з відновлювальних джерел: енергія вітру, сонячного випромінювання, аеротермальна, геотермальна, гідротермальна, енергія океанів, гідроенергія, енергія біомаси, біогазу, одержаного зі сміттєзвалищ та станцій очистки стічних вод тощо. З метою економії природних енергоресурсів і запобігання змінам клімату згідно зі Стратегією Європа-2020, до 2020 р. планується зменшення викидів парникових газів на 20 % (30 %, якщо можливо) порівняно з базовим 1990 р., збільшення

використання відновлювальної енергії на 20 % та підвищення ефективності використання енергії на 20 %.

В Україні законодавство про відходи складається із законів України “Про охорону навколишнього природного середовища”, “Про відходи”, “Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення”, “Про поводження з радіоактивними відходами”, “Про металобрухт”, Кодексу України про надра та інших нормативно-правових актів.

Поводження з відходами та їх повторним використанням як альтернативного палива регулюється низкою нормативно-правових актів України, зокрема. Згідно з ст. 6 ЗУ “Про альтернативні види палива” № 1391-XIV від 14.01.2000 р. належність палива до альтернативного підтверджується документом про ідентифікацію палива, що видається уповноваженим органом виконавчої влади у порядку, визначеному постановою КМУ “Про порядок видачі свідоцтва про належність палива до альтернативного” № 1307 від 5 жовтня 2004 р. Однак, відсутні загальноприйняті юридично закріплені стандарти якості альтернативного палива на основі відходів, що ускладнює оцінювання їх придатності до використання в різних галузях народного господарства, зокрема у цементній промисловості.

В останні роки в Україні спостерігаються позитивні зрушення у законодавчій сфері щодо гармонізації з європейським екологічним законодавством вітчизняного законодавства у сфері поводження з відходами. Розроблено низку стратегій і програм екологічної політики у галузі поводження з відходами на загальнодержавному, регіональному і місцевому рівнях [37–39], а також Національний план дій з охорони навколишнього природного середовища на 2011–2015 рр. [40]. Визначено основні завдання щодо рециклінгу, складування та інших способів управління відходами: до 2015 р. впровадити комплексну переробку та утилізацію ресурсоцінних компонентів побутових відходів і технологій ефективного використання побутових відходів як енергоресурсу [38]; до 2020 р. збільшити в 1,5 рази обсяг заготівлі, утилізації та використання відходів як вторинної

сировини [37]; до 2015 р. створити сучасні об'єкти приймання та переробки твердих побутових відходів [38]; забезпечити до 2015 р. зберігання 70 % побутових відходів міст з населенням ≤ 250 тис. осіб на спеціалізованих та екологічно безпечних полігонах; зменшити до 2020 р. в спеціальних місцях зберігання побутових відходів на 15 % базового рівня частки відходів, що піддаються біологічній деградації [37]; до 2015–2020 років запровадити новітні технології утилізації твердих побутових відходів та забезпечити перетворення сфери поводження з побутовими відходами на самоокупну та рентабельну галузь [37, 38]. Окрім того, в рамках Національного проекту “Чисте місто” передбачено, як пілотний проект, будівництво в 10 містах України сучасних комплексів з переробки та утилізації твердих побутових відходів на найвищому технічному та екологічному рівні [39].

З 01.01.2018 р. згідно з ЗУ № 5400-VI та ЗУ № 5402-VI від 02.10.2012 р. захоронення неперероблених (необроблених) побутових відходів тягне за собою накладення штрафу на громадян від 20 до 80 неоподатковуваних мінімумів доходів громадян і на посадових осіб, громадян-суб'єктів підприємницької діяльності – від 50 до 100 неоподатковуваних мінімумів доходів громадян [41]. Повторне, протягом року, вчинення порушення, за яке особу вже було піддано адміністративному стягненню, тягне за собою накладення штрафу на громадян від 80 до 100 неоподатковуваних мінімумів доходів громадян і на посадових осіб, громадян-суб'єктів підприємницької діяльності – від 100 до 200 неоподатковуваних мінімумів доходів громадян".

Екологічні вимоги до процесів термічної утилізації відходів визначає наказ МОНПС України № 309 від 27.06.2006 р. «Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел»; наказ МОНПС України № 23 від 20.01.2009 р. «Про затвердження технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин із устаткування (установок) для виробництва цементного клінкеру в обертових випалювальних печах, виробнича потужність яких перевищує 500 тонн на день» [42], гармонізований із Директивою Парламенту і Ради ЄС

2000/76/ЄС від 4.12.2000 р. [43]; Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами) (ДСП-201-97) [44], розроблені у відповідності з Основами законодавства про охорону здоров'я [45], ЗУ «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» [46], ЗУ «Про охорону навколишнього природного середовища» [47], ЗУ «Про охорону атмосферного повітря» [48]. У Додатку № 4 Державних санітарних правил планування та забудови населених пунктів [49] визначено санітарну класифікацію підприємств, виробництв та споруд та визначено розміри санітарно-захисної зони (СЗЗ) для цементних заводів (виробництво портландцементу, шлакопортландцементу та пуцоланового цементу в кількості понад 150000 т/рік) – 1000 м.

Україна визнає пріоритет міжнародного права та обов'язковість виконання міжнародних договорів зокрема пов'язаних з відходами, екологічним аудитом і екологічним менеджментом: ЗУ „Про приєднання України до Базельської конвенції про контроль за транскордонними перевезеннями небезпечних відходів та їх видаленням” від 1 липня 1999 р.; Стокгольмська конвенція про СОЗ (стійкі органічні забруднення); Рамкова конвенція ООН про зміну клімату (ЗУ № 435/96-ВР від 29 жовтня 1996 р.); Кіотський протокол (ЗУ № 1430-IV (1430-15) від 04.02.2004 р.) [50]. Євроінтеграційні прагнення України сприяють тому, що найближчим часом усі директиви ЄС матимуть правовий статус і в нашій державі, що дозволить глибше зрозуміти і застосовувати практичні механізми у галузі поводження з відходами та їх безпечною утилізацією [51].

Для управління екологічними проблемами підприємств та оцінювання їх екологічної результативності у здійсненні заходів підтримки стійкого розвитку в Україні введено в дію національні стандарти ДСТУ ISO серії 14000. Проведення оцінювання життєвого циклу виробництва дозволяє оцінювати його вплив на довкілля, матеріальні потоки, шляхи економії

сировини і енергії, проводити порівняння виробничих процесів для оптимізації роботи цілих виробничих структур [52].

Базовим правовим інструментом, який закладає основу ефективного управління відходами і напрямком подальшого регулювання Європейського Союзу є Директива Ради і Парламенту 2008/98/ЄС від 19.11.2008 р. про відходи [53]. Директивою запроваджена п'ятиступенева ієрархія пріоритетів у вирішенні питань поводження з відходами, яку планують ввести у ЗУ «Про відходи» від 05.03.1998 № 187/98-ВР [54]. Ключовим документом, що передбачає комплексний механізм контролю за забрудненням в ЄС, є Директива 2008/1/ЄС Європейського Парламенту і Ради від 15 січня 2008 р. про комплексне запобігання і контроль забруднення [55].

Процеси та обладнання, які застосовують при поводженні з відходами в країнах ЄС регулюються Директивою 1999/31/ЄС [56] щодо захоронення відходів, Директивою 2000/76/ЄС [43] щодо спалювання відходів (співспалювання як альтернативного палива), Директивою ЄС 2001/80/ЄС про обмеження викидів деяких забруднюючих речовин в атмосферне повітря від великих установок для спалювання відходів [57] тощо.

З метою застосування передових досягнень науки і техніки розроблено методичні вказівки про найкращі доступні технології (НДТ або ВАТ – Best Available Techniques) для цементної промисловості, впровадження яких модернізує виробництво і робить його більш екологічно безпечним [58, 59]. Документом визначено, що різні види відходів можуть замінити первинну сировину та/або викопне паливо у виробництві цементу, що сприятиме економії природних ресурсів. Для того, щоб гарантувати відповідність характеристик відходів вимогам використання їх як альтернативного палива та/або сировинних матеріалів в обертових випалювальних печах і скоротити викиди, НДТ передбачено:

- а. Застосувати систему забезпечення якості, що гарантуватиме характеристики відходів і аналізуватиме будь-які відходи, які будуть використовуватися як альтернативна сировина та/або паливо в обертовій

випалювальній печі для забезпечення: постійної якості; фізичних критеріїв, наприклад емісійність, розміри, теплотворна здатність; хімічні критерії, наприклад вміст хлору, сірки, лугів, металів.

- б. Контролювати кількість відповідних параметрів для будь-яких відходів, які використовуватимуть як альтернативне паливо та/або сировину в обертовій печі, таких як вміст хлору та сірки, важких металів (наприклад, кадмій, ртуть, талій), загальний вміст галогенів.
- в. Застосовувати систему забезпечення якості для кожної партії відходів.

Для забезпечення належного поводження з відходами, які використовують як альтернативне паливо та/або сировину слід керуватися принципами використання місць подачі відходів у випалювальну піч з точки зору температури і часу згорання. У випадку використання небезпечних відходів із вмістом галогенових органічних речовин більше 1 % у перерахунку на хлор температура згорання повинна становити не менше 1100 °С, а час перебування відходів при такій температурі – більше 3 с. Співспалювання альтернативного палива у період запуску і зупинки роботи печі заборонено.

1.3. Передумови термічної утилізації горючих відходів в обертових випалювальних печах

Цементна промисловість посідає стратегічне місце у цивілізаційному розвитку суспільства. У 2013 р. світове виробництво цементу сягнуло 4,0 млрд т (3,4 млрд т клінкеру) [60]. На сьогодні в Україні працює 15 цементних заводів, а виробництво цементу у 2013 р. склало 9,758 млн т і знизилося порівняно з 2012 р. на 0,5 %, водночас зростання виробництва в 2012 р. порівняно з 2011 р. становило 6,8 % [61].

Процес виробництва цементу є високоенергоємним, загальна частка енергозатрат у процесі виробництва цементу сягає близько 30–40 % собівартості готового продукту [62]. Сухий спосіб виробництва є на 40–50 % більш енергоощадним, до того ж завдяки системі циклонних теплообмінників, куди потрапляють відхідні гази з печі, повторно використовується їх тепло на попередній підігрів сировинної суміші, а об'єм газоповітряних викидів значно скорочується, оскільки сировина на випал поступає практично сухою (1 мас.% вологи). На сучасних цементних заводах сухого способу виробництва споживання теплової енергії на випал клінкеру становить біля 3,0–3,3 ГДж/т (100–110 кг у.п./т клінкеру), тоді як довгі печі мокрого способу використовують 6,0–6,5 ГДж/т клінкеру (220–230 кг у.п./т клінкеру) через додаткові втрати теплової енергії на випаровування вологи (36–38 мас.%) з сировинного шламу [63]. В Україні переважає мокрий спосіб одержання клінкеру – на виробництво сухим способом припадає близько 10 % портландцементного клінкеру (15 % цементу).

Цементним заводам доступна велика кількість різного виду природного викпного палива залежно від країни і місця її розташування (кам'яне і буре вугілля, природний газ, мазут, торф тощо). Багато цементних заводів надають перевагу кам'яному вугіллю через його помірковану вартість і широку доступність. У США, Китаї, Індії, багатьох країнах ЄС цементні заводи використовують переважно вугілля, деякі азійські цементні заводи пристосовані до спалювання виключно природного газу [17, 26–31]. В Україні з 2008–2009 рр. цементні заводи переобладнують з використання природного газу на кам'яне вугілля.

Перехід на використання вугілля чи альтернативного палива вимагає технічної та технологічної модернізації цементного заводу, зокрема заміни пальника на багатоканальний, спорудження спеціальних складів для твердого палива, кам'яновугільних млинів, силосів і бункерів для зберігання підготованого твердого палива, баків і цистерн для рідкого палива та відповідних транспортних ліній для подачі палива в обортову випалювальну

піч. До підприємств, які першими почали впровадження альтернативного палива для заміни частки природного палива належить ПАТ «Миколаївцемент». Але, на жаль, в Україні ринок таких видів палив майже не розвинений через відсутність дієвої системи збирання та оброблення відходів.

Обертові випалювальні печі мають значні переваги (порівняно з заводами для спалювання відходів): забезпечується стала висока температура спалювання (температура матеріалу досягає 1450 °С, а газів до 2000 °С) і тривалий час перебування матеріалу при таких умовах (5–7 с); усі органічні забруднювачі, внесені разом з паливом, руйнуються; важкі метали і тверді залишки (зола) з відходів і природного палива входять у структуру клінкерних мінералів, де іммобілізуються у безпечні для довкілля сполуки, які практично не вимиваються з готових бетонних виробів [64–69]; сировина та утворювані гази рухаються назустріч, виникають турбулентні рухи газів, що призводить до ретельного перемішування. Такі умови є необхідними для одержання клінкеру високої якості. Тому, у процесі випалу в обертових випалювальних печах створюється можливість безпечно і без одержання побічних продуктів співспалювати практично всі види горючих відходів у значних обсягах [9, 70–76].

Попри той факт, що цементна промисловість є значним емітентом діоксиду вуглецю (CO_2) [77], заміна частки природного палива альтернативним на основі горючих відходів сприяє зменшенню викидів парникових газів в атмосферу, чого вимагають основні положення Кіотського протоколу до Рамкової Конвенції ООН про зміну клімату. Термічна утилізація горючих відходів в обертових випалювальних печах скорочує викиди парникових газів, які утворюються за умов складування відходів на сміттєзвалищах або при спалюванні їх на сміттєспалювальних заводах та при згоранні природного палива в обертових випалювальних печах без використання альтернативного палива. Слід зазначити, що внаслідок розкладання відходів на сміттєзвалищах утворюється парниковий

газ метан, потенціал глобального потепління якого у 25 разів вищий, ніж CO₂ [78–80]. Згідно з даними американської Агенції з захисту довкілля Україна відповідальна за 2 % світових викидів метану зі звалищ, що дорівнює 15 млн т CO₂ еквівалента. Для цементних заводів скорочення викидів CO₂ має також економічне значення. За умов верифікації Одиниць Скорочення Викидів (ОСВ) і їх продажу на міжнародному ринку згідно з даними компанії Global Carbon завод може одержати близько 11 євро на кожній тонні зменшених викидів CO₂ [81].

1.3.1. Енергетичне використання горючих відходів як альтернативного палива у цементному виробництві. Згідно з [82] альтернативні види палива – тверде, рідке та газове паливо, яке є альтернативою відповідним традиційним видам палива і яке виробляється (видобувається) з нетрадиційних джерел та видів енергетичної сировини. Тверде альтернативне паливо (ТП) для цементної промисловості – це одно- або багатокомпонентне паливо на основі горючих відходів, яке має відносно постійний кількісний та якісний склад (калорійність, вологість, зольність, хімічний склад, розміри тощо) та придатне для енергетичного використання для заміни частки викопного палива (природний газ, вугілля, мазут) при випалі портландцементного клінкеру в обертових випалювальних печах.

У рамках екологічної та економічної політики Євросоюзу нераціонально складувати на полігонах відходи, калорійність яких перевищує 6 МДж/кг, оскільки їх доцільно використовувати як компоненти альтернативного палива і термічно утилізувати [56]. Тому виникає потреба у пошуку методів повторного використання відходів (вилучення цінної сировини, рециркуляція, термічна утилізація тощо).

Найбільш перспективними для отримання цінної горючої вторинної сировини є тверді побутові відходи, повторне використання яких на сьогодні в Україні – менше 5 %. У багатьох містах України (Київ, Львів, Харків, Кременчук та ін.) вже впроваджують сортування побутового сміття – встановлюють контейнери для роздільного збору відходів [13]. Значна

частина (близько 20 мас.%) твердих побутових відходів – це горючі відходи: полімерні матеріали (7,9 мас.%), папір і картон (5,9 мас.%), текстиль (2,9 мас.%), шкіра і гума (1,4 мас.%), дерево (1,1 мас.%), які можна використовувати при виробництві альтернативного палива для цементної промисловості [70, 83, 84].

Відсортовані пластикові відходи, особливо поліетилен і поліпропілен доцільно використовувати як висококалорійні складники альтернативного палива. Матеріальна переробка (рециклінг) пластикових відходів вимагає великих фінансових капіталовкладень, а залишки, що утворюються після багаторазового використання сировини (так званий рециркулянт), характеризуються низькою якістю і для них важко знайти раціональне застосування. Винятком є упаковки, які найчастіше використовують у харчовій та хімічній промисловості у формі пляшок з поліетилентерфталату – ПЕТ, частка яких у процесі рециклінгу є найбільшою. Решта пластикових відходів, зазвичай великого об'єму, потрапляє безпосередньо на сміттєзвалища через ускладнену ідентифікацію таких відходів і їх забрудненість. Основну масу відходів ПЕТ складають вживані пляшки. На сьогодні в Україну ввозиться понад 10 тис. т ПЕТ грануляту в місяць. Основна маса цього матеріалу у вигляді пляшок потрапляє на прилавки магазинів, а з часом стає відходами. Сумарні потужності України з переробки ПЕТ-відходів на сьогодні складають максимум 1 тис. т в місяць, решта – близько 9 тис. т/міс. осідає на полігонах і сміттєзвалищах, вздовж доріг, на полях, в лісах, річках, озерах тощо [85, 86]. Технологія переробки ПЕТ-тари передбачає переробку поліетилентерфталату, а кільця, ручки закрутки (кришки) та етикетки не переробляють на вторсировину. Калорійність більшості пластикових відходів (20–35 МДж/кг залежно від виду) набагато вища, ніж калорійність макулатури (13 МДж/кг сухої речовини) чи гірших сортів кам'яного вугілля (до 24 МДж/кг), тому їх доцільно термічно утилізувати.

У світовій практиці цементної промисловості використовують широкий спектр альтернативного палива на основі відходів: тваринні рештки (останки), кісткову муку і жир; пластмаси; тирсу; деревину, папір, картон і відходи пакування; осадки (стічних вод і паперового волокна); сільськогосподарські та органічні відходи; вугільний шлам; залишки дистиляції; дрібну фракцію вугілля або коксу/аноде/хімічний кокс; відпрацьовані мастила і шлами нафтопереробки; відпрацьовані розчинники.

Основною задачею цементного заводу є, однак, не спалювання відходів, а виробництво високоякісного цементу. З цієї причини поряд з відходами, які можливо і доцільно спалювати в обертових випалювальних печах є перелік відходів, використання яких є недопустимим: радіоактивні відходи; відходи електроніки; вибухонебезпечні речовини; відходи, що містять неорганічні кислоти; азбестовмісні відходи; відходи, що містять велику кількість солей ціаністої кислоти; інфіковані медичні відходи; хімічна та біологічна зброя призначена для знищення; цілі батарейки; несортовані комунальні відходи та інші відходи невідомого складу.

Освоєння спеціальних технологій збору і максимально повного використання відходів є найбільш раціональним способом захисту довкілля від негативного впливу промислових і комунальних відходів. В країнах Євросоюзу проведена значна кількість досліджень, що стосуються переробки різних груп відходів в альтернативні палива. Згідно з даними організації «Польський цемент» від 2012 р. частка тепла, одержаного з альтернативних палив у цементній промисловості перевищує 50 %, хоча ще 12 років тому становила лише 1,2 % [87]. Згідно з даними Європейської асоціації виробників цементу Cembureau, середнє споживання альтернативного палива з відходів становить 34 % на усіх цементних заводах Європи, що є членами Cembureau [88].

Основне місце у переліку альтернативного палива, доступного на ринку і придатного для спалювання в обертових випалювальних печах, займають зношені автомобільні шини. Використання зношених

автомобільних шин як повноцінного палива в цементній промисловості поширене в країнах Європи, Японії і особливо у США, де за підрахунками Американської асоціації виробників гуми у 2004 р. 53 млн шин спалено в обертових випалювальних печах, що складає 41 % від 130 млн зношених автомобільних шин, які щорічно використовують як альтернативне паливо. Спалювання шин в обертових печах є економічно вигідним, оскільки їх можна подавати в піч цілими без необхідності подрібнювати чи видаляти металевий корд, який слугує каркасом, чого вимагають інші промислові сміттєспалювальні установки [89–94]. При випалі портландцементного клінкеру згідно з ГОСТ 8407-89 [95] цілі зношені автомобільні шини із зовнішнім діаметром ≤ 1200 мм, а згідно з ГОСТ Р 54260-2010 [96, 97] як паливо, одержане з шин (TDF – Tire-Derived Fuel) можна спалювати в обертових випалювальних печах.

За кордоном широко використовують тверде альтернативне паливо на основі горючих промислових і відсортованих комунальних відходів під торговими марками: RDF, BRAM, INBRE, PAKOM, PASi, PASr, PAP [18]. В Україні ринок альтернативного палива з відходів на стадії розвитку. Основною проблемою сміттєпереробних підприємств є відсутність загальнодержавної системи селекційного збору і сортування відходів, що забезпечувало б сировину для створення паливних сумішей. Більш широкого розвитку досягла в Україні біопаливна продукція, однак біологічні відходи економічно доцільніше переробляти у біодизель, компост, брикетоване паливо, синтез-газ тощо.

Слід зазначити, що у вітчизняних і закордонних літературних джерелах немає чітких відомостей стосовно безпечної для довкілля і процесу випалу портландцементного клінкеру кількості співспалюваного альтернативного палива. Згідно з рекомендаціями [70] частка громіздкого альтернативного палива повинна становити 15–35 % від загальної кількості теплової енергії палива, що надходить у випалювальну піч, решта альтернативного палива, яке планується співспалювати в обертовій печі, повинно становити

подрібнене паливо. При мокрому способі випалу портландцементного клінкеру грубоподрібнене і громіздке тверде альтернативне паливо рекомендовано подавати в середню зону (зону кальцинування) обертової печі, при сухому – в декарбонізатор через шибер чи інший пристрій (наприклад HOTDISC). Газоподібне, рідке і подрібнене тверде альтернативне паливо подають у випалювальну піч у тих самих місцях, що й традиційні види палива – через багатоканальний пальник. Оскільки цементні заводи чітко регламентують вміст окремих хімічних елементів у складі альтернативного палива з відходів задля забезпечення незмінності якості отриманого з їх застосуванням портландцементного клінкеру, заміна частки природного палива альтернативним на основі відходів підвищуватиме екологічну безпеку цементного виробництва.

1.3.2. Забруднюючі речовини, що утворюються при термічній утилізації відходів та способи зменшення і запобігання їх викидів. Залежно від способу спалювання відходів до складу відхідних газів входять: CO , CO_2 , H_2O , SO_2 , NO_x , а також частково спалені або неспалені вуглеводні (ПАВ, діоксини і фурани) та інші забруднюючі речовини (HCl , HF , важкі метали, тощо). Усі ці сполуки мають згубний вплив на довкілля і здоров'я людини [98]. Спалювання відходів на сміттєспалювальних заводах ускладнюється надзвичайно різним і часто непостійним хімічним складом спалюваного матеріалу. У процес згорання відходів включаються комплексні фізичні впливи, складні хімічні реакції включно з каталізом, аеродинамікою процесу горіння і теплообміном [99].

В країнах ЄС нормативи викидів забруднюючих речовин і граничних значень промислових емісій визначає Директива 2000/76/ЄС від 4.12.2000 р., а в Україні – наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України № 309 від 27.06.2006 «Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел» та прийнятий у 2009 р. наказ МОНПС України № 23 від 20.01.2009 р. «Про затвердження Технологічних нормативів допустимих

викидів забруднюючих речовин із устаткування (установок) для виробництва цементного клінкеру в обертових випалювальних печах, виробнича потужність яких перевищує 500 тонн на день». Вимоги до ГДК забруднюючих речовин у викидах згідно з законодавством країн ЄС вищі порівняно з українськими. Слід зазначити, що до 2015 р. українські норми прирівнюються до Директиви 2000/76/ЄС, де передбачено також обов'язкове визначення вмісту поліхлорованих дібензо-пара-діоксинів і дібензофуранів (ПХДД/ПХДФ) та сумарної кількості органічного вуглецю.

Відхіді газу обертових випалювальних печей крім основних компонентів таких як CO_2 , N_2 , водяна пара і кисень містять менше NO і SO_x та ще менше CO , а решта компонентів відхідних газів за їх концентрацією є другорядними. Оксид азоту(II) (NO) є одним з найбільш шкідливих, який в атмосферному повітрі окислюється до ще більш токсичного оксиду азоту(IV) NO_2 . Оксиди азоту утворюються у процесі згорання палива при окисненні хімічно зв'язаного азоту в паливі і тепловій фіксації азоту з повітря при згоранні. Сумарний вміст оксидів азоту (NO_x) у відхідних газах залежить від вмісту азоту в паливі, температури спалювання палива, коефіцієнта надлишку повітря та способу утилізації відхідних газів. Зі збільшенням температури полум'я кількість NO_x термічного походження збільшується.

Заходи зі зменшення концентрації оксидів азоту у відхідних газах передбачають оптимальний режим спалювання палива, стабілізацію роботи теплових агрегатів, використання газоаналізаторів для контролю параметрів викидів в атмосферу. Зокрема, згідно з Керівництвом про Найкращі доступні технології (BAT – Best Available Techniques) для виробництва цементу, вапна і магнею оксиду, розробленим з урахуванням Директиви 2010/75/ЄС про промислові викиди (IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control) для зменшення або контролю викидів NO_x рекомендують: охолодження полум'я (використання палива з підвищеним вмістом вологи, рідкі та тверді відходи); пальники з низькими викидами NO_x ; подача палива в серединну зону печі; ступінчасте спалювання (звичайне або альтернативне паливо з відходів) і

використання оптимізованої паливної суміші; технології селективної каталітичної і некаталітичної редукції викидів (SCR, SNCR) [57, 58, 70].

Емісія діоксиду вуглецю (CO_2) від виробництва портландцементного клінкеру пов'язана з двома механізмами – декарбонізацією вапняку сировинної суміші та згоранням палива в обертовій печі. Основні викиди CO_2 пов'язані з процесом декарбонізації вапняку або інших карбонатних матеріалів у процесі випалювання сировинних матеріалів для одержання клінкеру. В результаті цього термічного процесу CaCO_3 розкладається з утворенням CaO і CO_2 . Зазвичай, портландцемент містить близько 63,5 мас.% CaO . Випал цементу є високоенергетичним процесом для провадження якого необхідно спалювати 220-110 кг/т портландцементного клінкеру вуглеводневого палива, яке є значним джерелом емісії CO_2 . Від калорійності палива і способу одержання клінкеру залежить кількість потенційних викидів CO_2 . Сумарні потенційні викиди CO_2 становлять 813–1442 кг/т клінкеру залежно від палива і способу випалу. Згорання високовуглецевого палива (вугілля) при випалюванні клінкеру спричиняє значні викиди CO_2 . Близько 5 % від загального обсягу викидів CO_2 у світі припадає на цементну промисловість [100].

Викиди CO утворюються від неповного згорання вуглеводневих паливних матеріалів. Окислення до CO_2 відбувається у присутності надлишкового кисню при температурі більше 680°C . CO у викидах завжди пов'язане з загальною нестачею кисню у зоні випалу або ж поганим перемішуванням палива і повітря.

Діоксид сірки (сульфуру(IV) оксид, SO_2) може утворюватися як зі сполук сірки присутніх в сировинних матеріалах, так і з сірки палива. Вміст сірки в сировинному матеріалі та паливі різний на різних заводах і залежить від родовищ покладів корисних копалин. Проте, лужна природа випалюваних у печі сировинних матеріалів передбачає пряму абсорбцію (до 96 % SO_2) в клінкері, таким чином зменшуючи кількість SO_2 в емітованому потоці газоповітряних викидів [101]. Для уловлення SO_2 з відхідних газів у складі

фільтру ефективно застосовувати поглинаючі реагенти (наприклад, CaO). Майже 50 % SO₂ можна вилучити з відхідних газів, коли цей потік газу використовується у помельних відділеннях сировини для рекуперації тепла та сушіння. У цьому випадку, волога і кальцію карбонат одночасно присутні достатньо часу для здійснення абсорбції SO₂.

Викиди сполук металів від обертових випалювальних печей при випалі портландцементного клінкеру поділяють на три класи: леткі метали (Hg, Tl); напівлеткі метали (Sb, Cd, Pb, Se, Zn, K і Na); нелеткі тугоплавкі метали (Ba, Cr, As, Ni, V, Mn, Cu і Ag). Встановлено [72, 100], що на розділення цих груп металів впливають робочі режими печі, при цьому тугоплавкі нелеткі метали концентруються при спіканні в портландцементному клінкері, а леткі і напівлеткі метали потрапляють у первинні викиди і викиди байпасів відповідно.

Викиди обертових випалювальних печей безпосередньо пов'язані з хімічним складом випалюваних сировинних матеріалів, згоранням палива (природного і альтернативного). Кам'яне вугілля, на сьогодні основне паливо цементних заводів, містить значну кількість забруднюючих речовин, а за вмістом сірки, ртуті, важких металів та фактором емісії CO₂ перевищує показники відходів як компонентів альтернативного палива [99, 102]. З використанням вугілля при випалюванні клінкеру пов'язують приблизно 5 % світових викидів ртуті [103]. Вугілля українських родовищ характеризується високою сірчистістю (1,5–3,9 мас.%) [104], підвищеною концентрацією ртуті – від 0,08 до 8,5 мг/кг вугілля (в середньому 0,7 мг/кг) та інших елементів-домішок [105]. Негативний вплив на довкілля, пов'язаний з використанням у цементній промисловості викопного палива, зокрема, кам'яного вугілля, спонукає до пошуку шляхів його заміщення альтернативним паливом та дослідження впливу співспалюваного альтернативного палива на основі горючих відходів на склад відхідних газів обертових випалювальних печей.

1.3.3. Місце цементної промисловості у зниженні екологічної загрози утворення діоксинів і фуранів у процесі спалювання відходів. Дослідженнями утворення діоксинів у процесах термічного знешкодження відходів широко займалися науковці в Європі та США ще в минулому столітті, тоді, коли демографічне та промислове зростання почало генерувати відходи у кількості, що перевищила можливість їх безпечного складування. Єдиним способом скорочення об'ємів накопичених і утворюваних відходів стало їх спалювання. Однак, після введення в експлуатацію сміттєспалювальних заводів (ССЗ) виникла нова проблема – підвищення вмісту діоксинів у повітрі, ґрунтах, рослинному покриві тощо навколо таких заводів [106].

З огляду на екстремальну токсичність поліхлоровані дібензо-пара-діоксини (ПХДД) і поліхлоровані дібензофурані (ПХДФ), які частіше називають діоксини і фурани або узагальнено – діоксини, вважають найнебезпечнішою отрутою, яку коли-небудь знало і виробляло (ненавмисне) людство [71, 106–109]. Діоксини належать до групи хлорорганічних ароматичних сполук. Найбільш токсичними є сполуки, у яких атоми хлору займають 2, 3, 7 і 8 позиції, їх загалом є 17 і саме їх вміст визначають при аналізі зразків на вміст діоксинів і фуранів згідно з рекомендаціями Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я (ВООЗ). Конгенер 2,3,7,8-тетрахлородібензо-пара-діоксин (ТХДД) є найтоксичнішою сполукою у цій групі [106–117]. ПХДД/ПХДФ є тотальними ультратоксинами, оскільки виявляють свою токсичну дію на організми з різним рівнем організації (від бактерій до людини) при надзвичайно малих концентраціях (найвищий допустимий вміст (NDS) ТХДД у питній воді складає $0,05 \cdot 10^{-12}$ г/дм³, в атмосферному повітрі – $0,04 \cdot 10^{-12}$ г/м³, а летальна доза для людини – 70 мкг/кг ваги тіла) [106].

ПХДД/ПХДФ добре сорбуються ґрунтом та іншими часточками матерії; характеризуються надзвичайно сильною термічною стабільністю і малою реактивністю; не реагують з кислотами навіть при їх нагріванні. З повітря і

стоків вони потрапляють у ґрунт, де, як надзвичайно стійкі сполуки, можуть залишатись впродовж багатьох років, засвоюються рослинами і споживаються тваринами та людьми. Період напіврозпаду діоксинів у ґрунті складає близько 10 років, у воді і донних відкладах – 2 роки, а в організмі людини залишаються 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, генетичні мутації [108, 110]. Необхідно зауважити, що, якими б малими не були викиди діоксинів, вони можуть накопичуватись і десятиріччями залишатись у довкіллі. Навколо навіть найбезпечніших сучасних ССЗ утворюється забруднена зона радіусом до 1,5 км. Тому робота ССЗ залишається об'єктом пильної уваги громадськості у всьому світі [107, 113].

Спалювання відходів в цементному виробництві має такі особливості:

- усі обертові випалювальні печі обладнані ефективними пиловловлюючими пристроями (електрофільтри або рукавні фільтри). Рукавні фільтри здатні вловлювати частинки дуже малого розміру, тому ефективні у вловленні ПХДД/ПХДФ, адсорбованих на частинках пилу;
- при спалюванні хлорованих відходів 95–99 % хлору, що надходить у випалювальну піч, входить у склад портландцементного клінкеру і цементний пил, водночас багато тестів також виявили, що вміст хлору в печі до 0,7 мас.% у клінкері не викликає жодних проблем у роботі печі та не погіршує якості одержаного портландцементу. Окрім енергії, яка виділяється при згорання відходів, утилізується також твердий залишок після спалювання (зола), яка входить у склад клінкерних мінералів [76].

Діоксини і фурани можуть перебувати у виробничих процесах як сировинні матеріали, а також утворюватись при багатьох виробничих процесах як неочікувані побічні продукти хімічних реакцій. Сировинні матеріали або паливо, що містять хлориди можуть потенційно спричиняти утворення ПХДД/ПХДФ на різних етапах виробничого процесу, наприклад,

під час повільного охолодження газових викидів, для уникнення цього застосовують миттєве охолодження викидів обертової печі [71, 108, 117] і проводять періодичний моніторинг викидів діоксинів. Емісії ПХДД/ПХДФ на стадії випалу всередині печі, у зв'язку з довгим часом перебування матеріалу і високою температурою зазвичай низькі [74]. Згідно з вимогами НДТ [114] вміст ПХДД/ПХДФ у відхідних газах обертових випалювальних печей не повинен перевищувати $0,1 \text{ нг TE/м}^3$ при н.у. (237 К, 101,3 кПа, 10 % O_2).

Згідно з результатами більше 1700 вимірювань викидів ПХДД/ПХДФ у цементній промисловості, проведених в 1990–2008 рр. організацією SINTEF, переважаюча більшість отриманих результатів досліджень свідчить про те, що емісія ПХДД/ПХДФ була значно нижчою $0,1 \text{ нг TE/м}^3$, а емісія від печей сухого способу нижчою від аналогічних печей мокрого способу. Однак, є також старіші дані зі старих печей, де занотовано емісії $25,8 \text{ нг TE/м}^3$ [112, 115, 116]. Дуже низькі концентрації ПХДФ/ПХДД виявлено у результаті відбору зразків в обертових печах сухого способу в Таїланді, де використовують як викопне, так і альтернативне паливо. При стандартних для цих печей умовах роботи (паливо – лігніт/вугілля і максимальне навантаження обладнання) концентрація ПХДД/ПХДФ була менше $0,02 \text{ нг TE/м}^3$; при використанні викопного палива – $0,0105\text{--}0,0008 \text{ нг TE/м}^3$, а при заміні частки палива на альтернативне – $0,003\text{--}0,0002 \text{ нг TE/м}^3$. Результати вимірювань свідчать, що додавання шин або рідких небезпечних відходів як палива при умові спалювання альтернативного палив в обертових випалювальних печах сухого способу, якісної роботи і справного контролю системи очистки викидів печі не підвищує емісію ПХДД/ПХДФ [112].

У країнах ЄС частка емісії діоксинів від цементного виробництва у структурі загальної емісії складає близько 8,4 %. У Польщі моніторинг вмісту діоксинів в атмосферному повітрі розпочали ще у 1996 р., а підприємства, де спалюють відходи в енергетичних цілях, у тому числі цементні заводи, зобов'язані визначати вміст діоксинів у викидах

щонайменше два рази в рік [43]. У 2001 р. цементна промисловість Польщі виробила близько 15 млн т цементу, а емісія від цього джерела викидів ПХДД/ПХДФ склала 5,0 (2,5–12,0) г ТЕ [111]. На сьогодні практично усі цементні заводи Польщі працюють за сухим способом та дотримуються жорстких вимог охорони довкілля ЄС, постійно вдосконалюючи системи очистки викидів.

Слід зазначити, що основна загроза утворення ПХДФ/ПХДД та інших токсичних забруднюючих речовин, що утворюються при згоранні відходів, є від застарілих сміттєспалювальних заводів, спалювання сміття відкритим способом чи у пічках для обігріву помешкань або котельнях. Спалювання відходів у спеціально призначених для цього заводах, а також в обертових печах, оснащених відповідними пристроями очищення продуктів згорання і каталізаторами розкладу діоксинів не становить загрози для довкілля [71]. Саме тому, на сьогодні головним світовим пріоритетом у сфері поводження з відходами є відмова від експлуатації ССЗ, вжиття заходів з недопущення утворення відходів, максимальна матеріальна переробка відходів у вторинну сировину (рециклінг), а за відсутності такої можливості співспалювання в обертових печах з використанням теплової енергії відходів і залишків після їх згорання як вторинної сировини.

1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза

Дослідженням питань екологічних, технічних і технологічних проблем утилізації відходів, створення на їх основі альтернативного палива і використання у промисловості, зокрема у цементній, присвячені наукові праці таких дослідників, як Бірюков Д. Б., Борук С. Д., Гелетуха Г. Г., Дрозд І. П., Железна Т. А., Жуковський Т. Ф., Качинський А. Б., Корінчук Д. М., Крайнов І. П., Крилюк В. М., Матвєєв Ю. Б., Петрук В. Г.,

Познякова О. І., Пляцук Л. Д., Саницький М. А., Семенов В. Г., Снежкін Ю. В., Шмандій В. М., Biń J., Bolwerk R., Genon G., Grochowalski A., Habert G., Kääntee U., Locher G., Madloul N. A., Mokrzycki E., Pipilikaki P., Saidur R., Sarna M., Seyler C., Teller Ph., Trezza M. A., Uliasz-Bocheńczk A., Wandrasz J., Wielgosiński G. та ін. В їх роботах розкрито окремо питання утилізації відходів, створення альтернативного палива, його застосування, екологічні проблеми цементного виробництва тощо, але практично не досліджено питання комплексного підходу до підвищення екологічної безпеки виробництва від створення альтернативного палива до оцінювання впливу на довкілля його сумісного використання з кам'яним вугіллям.

На основі даних у сфері використання горючих відходів для одержання альтернативного палива, а також відомих закономірностей процесу випалу портландцементного клінкеру в випалювальних обертових печах зроблено висновок, що на даний час відсутнє достатньо обґрунтоване техніко-екологічне забезпечення використання альтернативного палива на основі горючих відходів (зношені автомобільні шини, паперові, пластикові та деревні відходи). Вирішення цього завдання за умови скорочення кількості спалюваного кам'яного вугілля дозволить забезпечити підвищення екологічної безпеки цементного виробництва, зменшення використання невідновних природних енергетичних ресурсів, диверсифікацію енергоресурсів у цементній промисловості, скорочення обсягів горючих відходів, зменшення викидів забруднюючих речовин.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика горючих відходів і кам'яного вугілля

З метою створення альтернативного палива для цементної промисловості досліджені деякі горючі відходи, які окремо або у вигляді сумішей використовують у цементній промисловості (табл. 2.1). Це, зокрема, зношені автомобільні шини, промислові відходи (відходи виробництва натуральної розчинної кави, виробництва поролонових прокладок, тирса деревинна) та вторинні відходи (оброблення макулатури, переробки тари пластикової, осади стічних вод).

Таблиця 2.1

Характеристика горючих відходів

Горючі відходи	Вологість, мас.%	Теплота згорання, МДж/кг	Зольність, мас.%	Вміст сірки, мас.%
Горюча частина зношених автомобільних шин	1,20	39,4	5,8	1,30
Відходи оброблення макулатури	46,0	21,5	4,4	0,23
Відходи виробництва прокладок шумо-, термоізоляційних (поролонових)	1,5	28,5	1,1	0,19
Відходи виробництва натуральної розчинної кави	81,4	24,6	-	0,16
Відходи тирси деревинної	7,5	17,8	1,8	0,22
Відходи тари пластикової дрібно використаної	1,3	21,6	1,0	0,04
Осади стічних вод	75,2	14,8	9,8	1,00

Відходи виробництва натуральної розчинної кави і осади стічних вод характеризуються високою вологістю 81,4; 75,2 мас.% відповідно. Для їх використання як компонентів альтернативного палива необхідне впровадження новітніх технологій сушки. Достатньо високі значення теплоти згорання цих відходів (приблизно 24 МДж/кг сухої речовини) вже сьогодні дозволили використовувати осади стічних вод в обертових печах країн Центральної і Західної Європи [118–121]. Теплота згорання відходів виробництва поролонівих прокладок (28 МДж/кг) дає можливість їх використовувати як високоенергетичний додаток до альтернативного палива, використання якого обмежене з причин малої кількості утворення цих відходів. Встановлення доцільності і безпечності для довкілля використання горючих відходів як компонентів альтернативного палива для цементної промисловості проводилося з урахуванням їх життєвого циклу.

Методами інфрачервоної та атомно-абсорбційної спектроскопії, хроматографічним і фотометричним аналізом визначено вміст шкідливих елементів-домішок у складі горючих відходів табл. 2.2. Подальші дослідження зосереджено на горючих відходах (рис. 2.1), які характеризувалися відносно стабільним складом і паливними характеристиками: відходи тари пластикової дрібної використаної, відходи оброблення макулатури, тирса деревинна і зношені автомобільні шини.

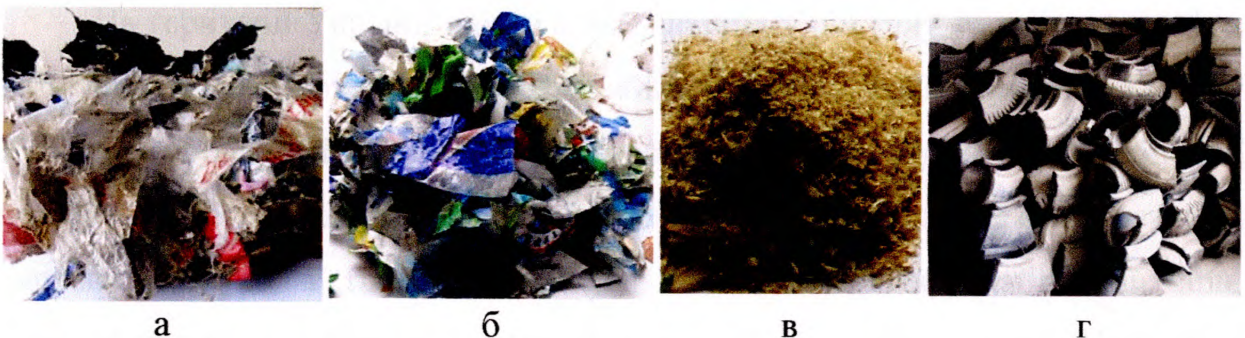


Рис. 2.1. Горючі відходи: а – відходи оброблення макулатури; б – відходи тари пластикової дрібної використаної; в – тирса деревинна; г – зношені автомобільні шини

Таблиця 2.2

Вміст шкідливих елементів-домішок у складі горючих відходів

Параметр	Відходи оброблення макулатури	Відходи тари пластикової дрібної використаної	Тирса деревинна
S	0,23	0,04	0,22
Cl	0,39	0,1	0,01
Cu	4,3	0,02	13,9
Pb	9,4	0,4	1,3
Co	0,6	0,026	1,1
Cd	0,014	0,085	0,056
Cr	0,07	0,03	0,03
Ni	2,2	0,14	0,21
As	0,5	3,5	0,3
Mn	0,8	12,0	6,7
Sn	0,1	0,3	0,3
Zn	12,5	4,2	21,2

2.1.1. Відходи оброблення макулатури, код 2112.2.6.02 (відходи промивання та очищення у процесі рециркуляції паперу та картону) згідно з ДК 005-96 “КЛАСИФІКАТОР ВІДХОДІВ” [122], утворюються на целюлозно-паперових комбінатах у процесі виробництва паперу та виробів паперових з макулатури (рис. 2.2).

На території України одним з найбільших у цій галузі і монополістом з виробництва газетного паперу є ВАТ «Жидачівський ЦПК», розташований у Львівській області. Виробничі потужності комбінату: 40 тис. т/рік небіленої целюлози, 35 тис. т деревної маси, 100 тис. т таропакувальних видів паперу і картону, 35 тис. т газетного паперу і 120 млн м² гофрокартонної тари, переробляння до 100 тис. т макулатури і 300 тис. м³ деревини. У процесі рециркуляції паперу під час облагороджування макулатури утворюється близько 10 тис. т/рік шламу (приблизно 27 т/добу).

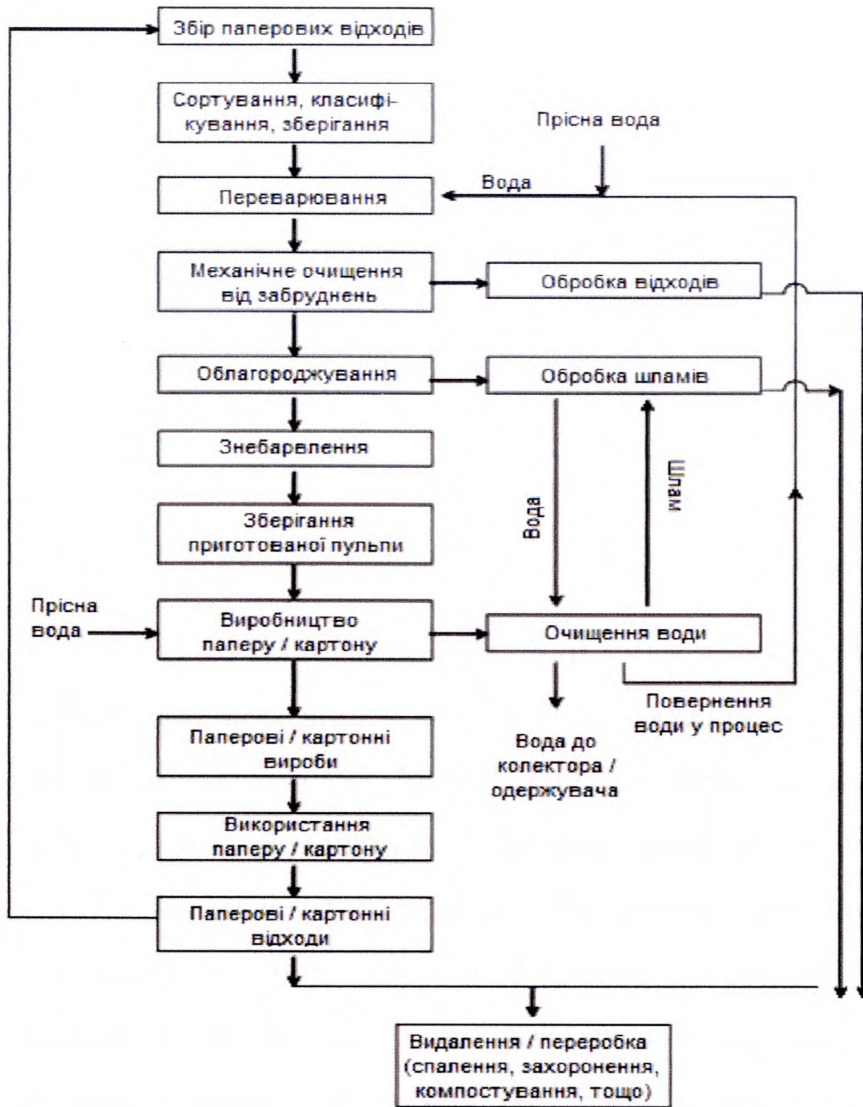


Рис. 2.2. Виробничий процес переробки паперових відходів [123]

Відходи оброблення макулатури містять три основні складові: пластикові матеріали – поліетилен і поліпропілен (скотч, пластикові пакети і упаковки) – 75,2 мас.%, папір і картон – 13,3 мас.% та металеві елементи (скоби, скріпки) – 11,5 мас.%. Скотч є найпоширенішим матеріалом для пакування гофрокартонових коробок, його виготовляють з високоміцного поліпропілену з нанесенням клейкого шару з однієї або з обох сторін. Товщина скотчу, залежно від виду, становить близько 20–50 мкм. Середня густина відходів оброблення макулатури становить 150 кг/м^3 . Як видно з рис. 2.3, у складі відходів оброблення макулатури основними елементами є карбон, кисень і гідроген.

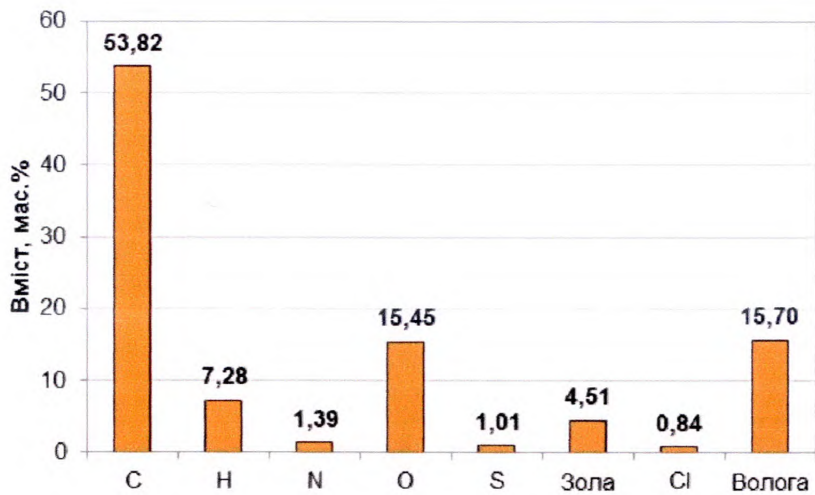


Рис. 2.3. Усереднений склад відходів оброблення макулатури

2.1.2. Відходи тари пластикової дрібної використаної. Відходи тари пластикової дрібної використаної – код 7710.3.1.04 згідно з [122], є цінною висококалорійною сировиною (23–25 МДж/кг) для виробництва на її основі альтернативного палива. Досліджувані відходи тари пластикової дрібної використаної утворюються у процесі переробки використаних або бракованих ПЕТ-пляшок (рис. 2.4). ПЕТ-пляшки збирають селективним методом, відсортовуючи їх від загальної маси комунальних відходів. Наступним кроком є процес очищення ПЕТ-тари в спеціальних машинах шляхом промивання водою і подальше подрібнення на пластівці розміром ≤ 10 мм. Утворені, таким чином, відходи є сумішшю подрібнених кришок, ручок, кілець і етикеток пластикових пляшок, практично сухі, чисті без сторонніх домішок.

На сьогодні у Львові і області доступні для термічної утилізації 5,5 тис.т/рік таких відходів, а з поширенням селективного збору відходів і реалізацією низки проектів сміттесортувальних ліній кількість відходів тари пластикової дрібної використаної, які доцільно термічно утилізувати зростатиме. За хімічним складом кришки та ручки складаються з поліетилену, а етикетки – з поліпропілену та барвників, що визначає хімічний склад відходів оброблення тари пластикової дрібної використаної (рис. 2.5).

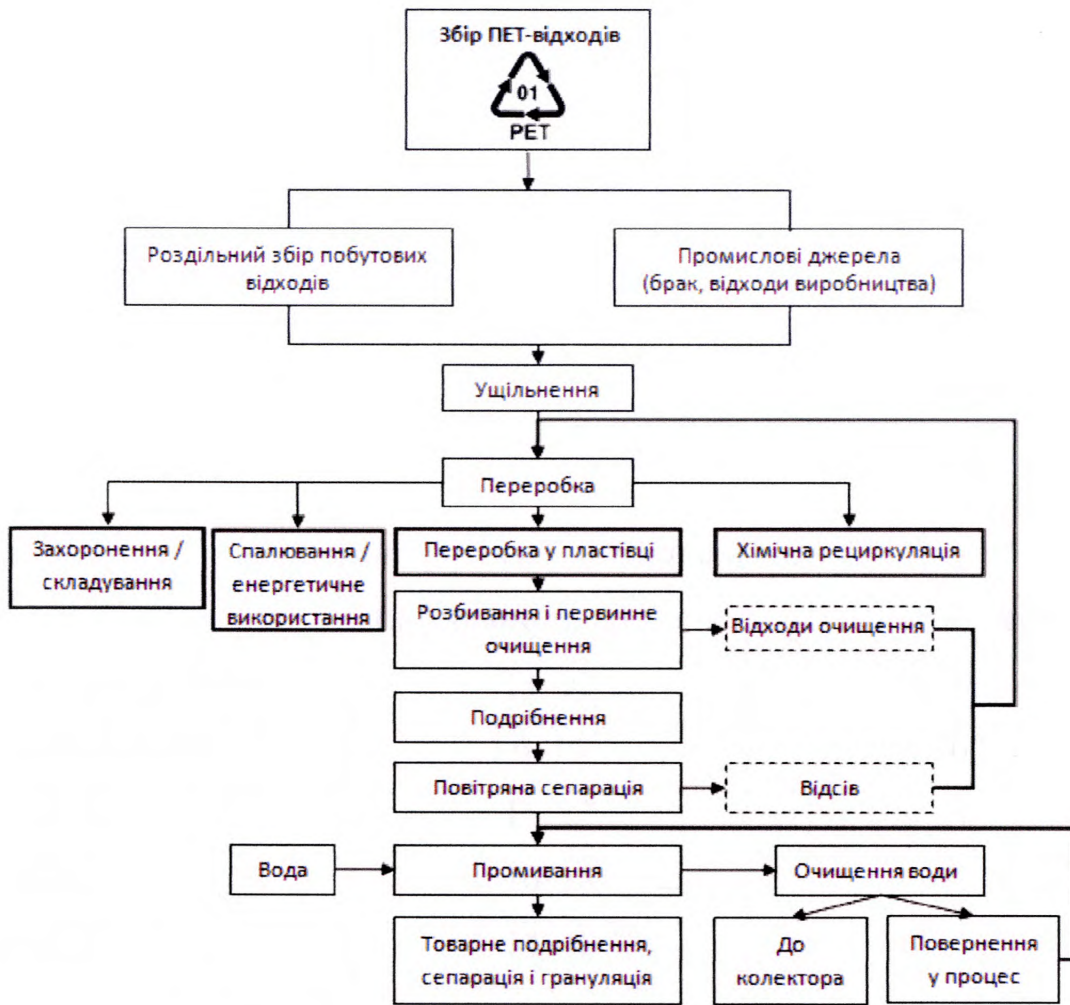


Рис. 2.4. Виробничий процес переробки ПЕТ-відходів [124]

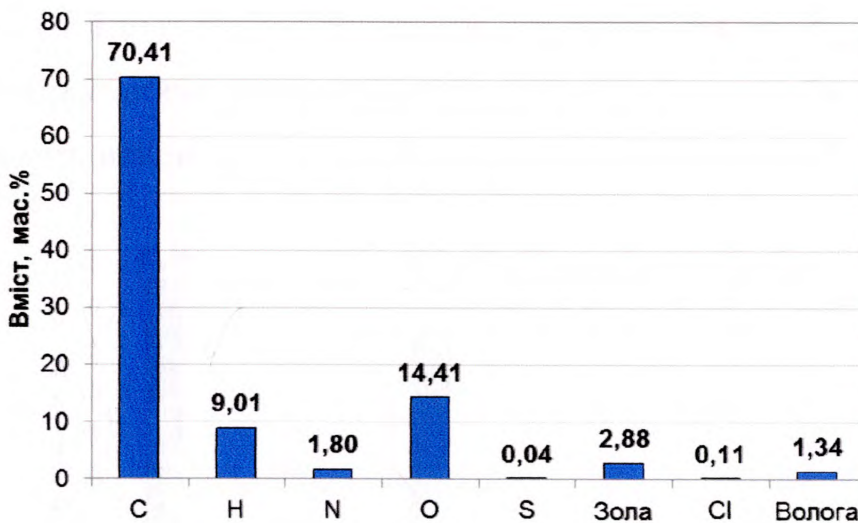


Рис. 2.5. Усереднений склад відходів тари пластикової дрібної використаної

2.1.3. Тирса деревинна. Горючі відходи тирси деревинної, код 2000.2.2.17 згідно з [122], за оцінками Державного комітету статистики

України утворюються в об'ємі 96 тис. м³/рік. Біомаса загалом і тирса деревинна зокрема характеризується низькою калорійністю та різним складом, який може змінюватися у широких межах залежно від місця її утворення, породи деревини і пори року (табл. 2.3). Калорійність сосни у повітряно-сухому стані (при вологості 15–25 мас.%) становить 17,8–16,1 МДж/кг, а в сирому стані після рубки (при вологості 80 мас.%) – 10,7 мас.%.

Таблиця 2.3

Паливні характеристики біомаси

Біомаса	Калорійність, МДж/кг	Вологість, мас.%
Кускова деревина	11–22	20–30
Деревні обрізки	6–16	20–60
Брикети	15–17	5–10
Пелети	16–18	7–12
Солома	14–16	10–20

Серед твердих палив, біомаса з деревини в сухому стані без золи містить найбільшу кількість летких речовин, частка яких може становити навіть 85 мас.%. Вміст сірки у біомасі не перевищує 0,1 мас.%. Порівняно з іншими досліджуваними горючими відходами, кам'яним і бурим вугіллям деревина містить менше карбону та значно більше кисню (рис. 2.6).

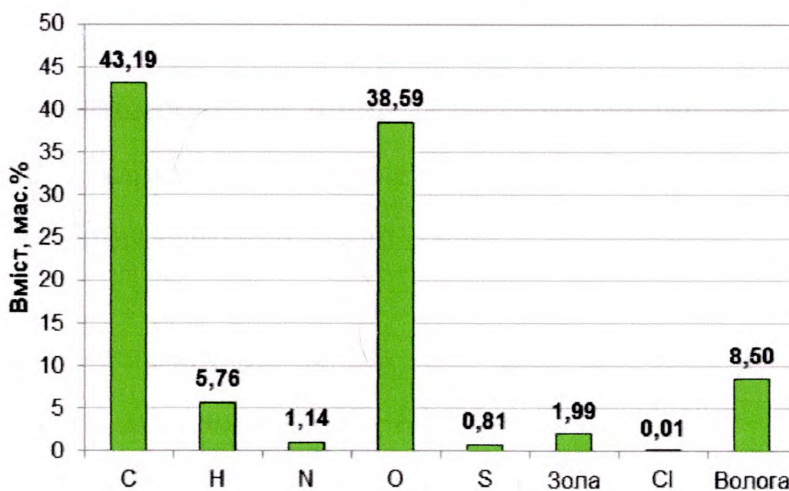


Рис. 2.6. Усереднений склад тирси деревинної

Використання біомаси (зокрема тирси деревинної) є перспективним у цементній промисловості, оскільки викиди карбону діоксиду, що утворюються при їх згоранні не обтяжують підприємства.

2.1.4. Зношені автомобільні шини. Пневматичні шини (рис. 2.7) на основі гуми з металевим та текстильним кордом мають обмежений (до 3–5 років) термін експлуатації, після якого утворюються обтяжливі для довкілля відходи. Зношені автомобільні шини, код 6000.2.9.03 згідно з [122] – складна багатокомпонентна структура з еластомерів, металів і текстильних волокон, для виготовлення якої використовують сировинні матеріали широкого профілю: каучук; вулканізуючі речовини (сірка і органічні пероксиди); прискорювачі процесу вулканізації (дифенілгуамідин, дитіо-біс-бензотіазол (альтакс), тетраметилтіурамдісульфід (тіурам), меркаптобензотіазол (каптакс)); помякшувачі (дибутилфталат, жирні кислоти, вазелін, соснова смола, рубракс, парафін); уповільнювачі старіння (феноли, віск, β -феніл); активні наповнювачі (сажа, SiO_2 , цинкові білила, каолін); барвники.

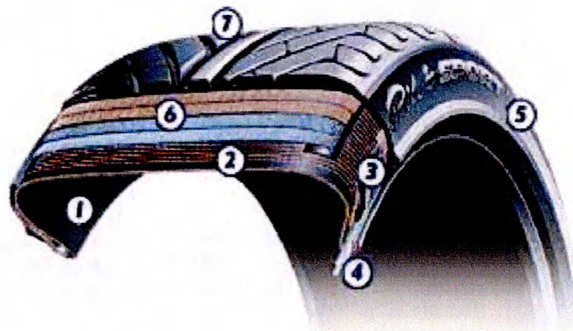


Рис. 2.7. Будова автомобільної шини: 1 – герметичний шар синтетичного каучуку; 2 – каркас; 3 – паралельні шнури-наповнювачі; 4 – борт з кордом; 5 – бічна стінка; 6 – шар ободу; 7 – протектор

До складу зношених автомобільних шин для легкових і вантажних автомобілів входить, відповідно, 86,0–84,5 мас.% гуми, 10,0–15,0 мас.% сталі та 4,0–0,5 мас.% волокон [125]. Як видно з рис. 2.8, основним елементом у складі зношених шин є карбон.

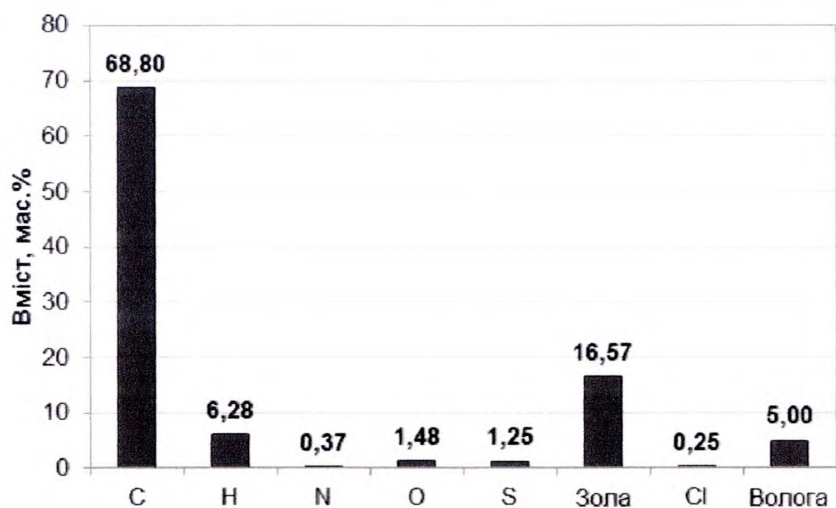


Рис. 2.8. Усереднений склад зношених автомобільних шин

Зношені автомобільні шини є цінною матеріальною і енергетичною сировиною з різними шляхами утилізації. Як видно з рис. 2.9, додавання зношених автомобільних шин у паливну суміш при випалі клінкеру скорочує кількість операцій з обробки цих відходів, що якісно відрізняє співспалювання шин в обортових печах від їх застосування як вторинної сировини.

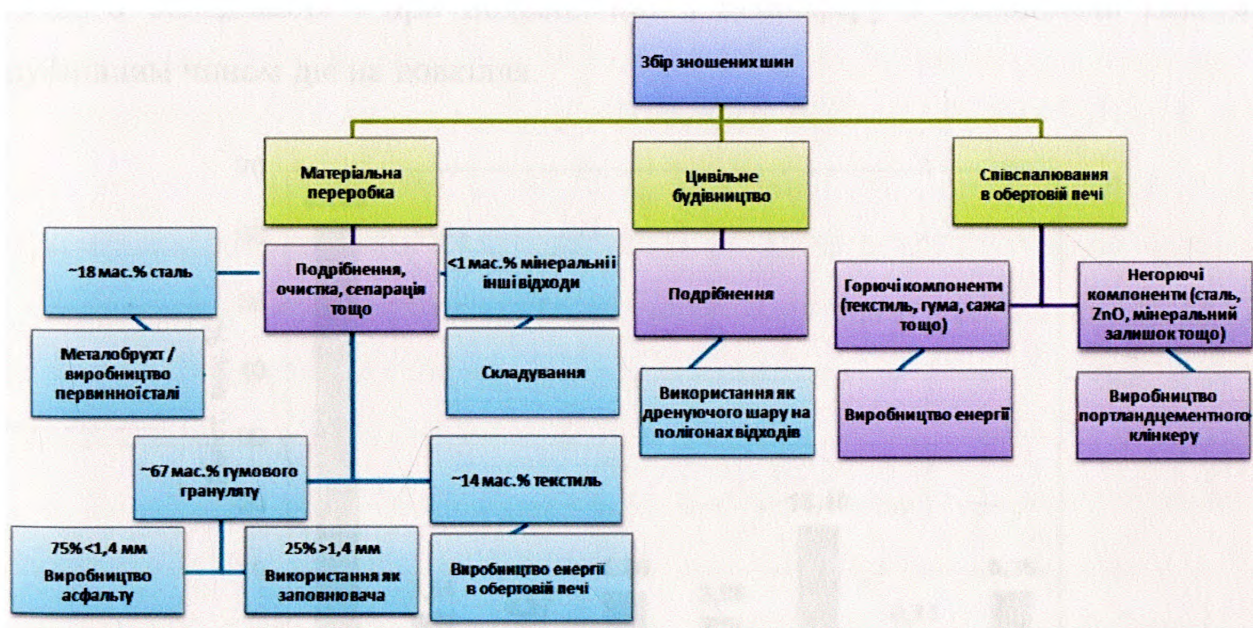


Рис. 2.9. Схема промислового використання зношених автомобільних шин [94]

В Україні, згідно з даними Міністерства екології та природних ресурсів, щорічно утворюється понад 180 тис. т зношених шин, а утилізується менше 10 % (близько 14 тис. т/рік). Калорійність цілих зношених автомобільних шин 26–30 МДж/кг, а палива, одержаного з шин (TDF) – 32–36 МДж/кг.

2.1.5. Кам'яне вугілля. Кам'яне вугілля є важливим видом викопного твердого палива і, на сьогодні, основним для цементної промисловості в Україні. Основні компоненти вугілля: органічна речовина, мінеральні домішки і волога (рис. 2.10). Органічна частина складена з карбону, кисню, гідрогену і нітрогену, мінеральна частина містить сірку, вологу і золу. Маса органічної речовини становить 50–97 % сухого вугілля. Основну частину вугільної речовини складає карбон, який поряд з гідрогеном і сульфуром є горючими компонентами. При оцінюванні палива звертають увагу тільки на вміст карбону і гідрогену. Сульфур, хоч і горить, проте є небажаним компонентом палива, оскільки діоксид сірки, SO_2 , що утворюється в процесі горіння вугілля викликає корозію металевих елементів пічного обладнання і при потраплянні в атмосферу з відхідними газами руйнівним чином діє на довкілля.

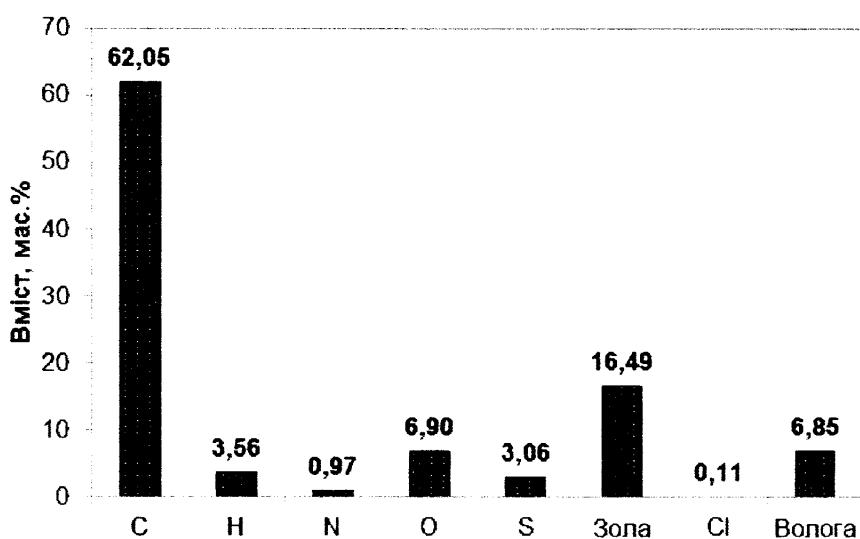


Рис. 2.10. Усереднений склад кам'яного вугілля

Зольність і сірчистість вугілля українських родовищ є високою (табл. 2.4), з усіх вугільних шахт Донбасу лише у 47 % сірчистість вугілля менше 2,5 мас.% [104]. Відносний вміст мінеральних домішок в сухій речовині вугілля коливається в широких межах (зольність 20–60 мас.%).

Таблиця 2.4

Теплотехнічні характеристики вугілля

Басейн	Марка, клас	A, % ^c	S ^r _{заг} , %	W ^p , %	V ^r , %	Q ^H _p , МДж/кг
Донецький	АС	15,0	1,5	6,3	3,5	27,2
	ТР	25,0	2,0	5,0	9,0	19,9
	ДГР	30,8	3,9	5,8	45,5	21,5
Львівсько-Волинський	ДГР	20,0	1,8	4,5	37,0	24,7

Калорійність вугілля становить близько 18–26 МДж/кг. Вища теплота згоряння сухого беззольного вугілля коливається в межах (МДж/кг): кам'яне – 30,5–36,2; буре – 25,5–32,6. Нижча теплота згоряння у перерахунку на робоче паливо (МДж/кг): 22,0–22,5 для кам'яного вугілля і 6,1–18,8 для бурого вугілля. Волога вугілля в основному сорбційна, капілярна та порова, частково волога входить до складу органічної маси або міститься в кристалізаційних ґратках мінералів (пірогенетична волога). Масова частка сумарної вологи коливається від 60 % (на суху масу) в м'яких пухких сортах, до 16 % – у щільному бурому вугіллі, знижуючись до 6–10 % в кам'яному вугіллі і антрацитах.

Згідно з [105, 126, 127], вугілля Донбасу містить значну кількість елементів-домішок. Підвищені (промислові) концентрації у вугіллі відмічені для берилію, германію, вісмуту, літію, ітрію, ітербію, галію та титану. Вугілля Донбасу також характеризується дещо підвищеним вмістом ртуті – від 0,08 до 8,5 г/т вугілля (в середньому 0,7 г/т) [105]. При температурі горіння вугілля ртуть перебуває у вигляді виключно парів елементарної

ртуті. За результатами досліджень [104], використання вугілля при випалі портландцементного клінкеру зумовлює викиди ртуті в атмосферу у кількості приблизно 10 % глобальної емісії.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Методи визначення фізичних параметрів відходів і альтернативного палива на їх основі. Основними параметрами, які свідчать про можливість знешкодження відходів шляхом спалювання в обертових випалювальних печах є їх калорійність, теплота згорання, вміст вологи, зольність і хімічний склад.

Калорійність відходів характеризує позитивний тепловий ефект, одержаний від повного чи часткового спалювання визначеної кількості матеріалу. Теплота згорання, як правило, вища від калорійності на величину теплоти випаровування водяної пари, яка є у горючих відходах або альтернативному паливі. Суттєва різниця між теплотою згорання і калорійністю (інколи навіть трикратна) виникає внаслідок витрат теплової енергії на випаровування води, яка міститься у відходах. Залежність між калорійністю і теплотою згорання описується рівнянням:

$$W_d = \frac{W_g (100 - W)}{100} - 25,14W, \quad (2.1)$$

де W_d – калорійність [кДж/кг],

W_g – теплота згорання [кДж/кг],

W – вологість матеріалу [кДж/кг].

Теплоту згорання відходів W_g визначали за формулою:

$$W_g = 341 \cdot C + 1322 \cdot H - 120 \cdot (O + N) - 15,3 \cdot A + 68,6 \cdot S, \quad (2.2)$$

де W_g – теплота згорання відходів, кДж/кг;

C, H, O, N, A, S – вміст відповідно карбону, гідрогену, оксисену, нітрогену, золи і сульфуру у відходах, мас. %.

Нижчу теплоту згорання горючих відходів та альтернативного палива на їх основі визначали згідно з ДСТУ ISO 1928:2006 [128] з використанням серійного калориметра В-08-МА. Нижчу теплоту згорання робочого палива розраховували згідно з методикою [129]:

$$Q_p^h = 339 \cdot C^p + 1030 \cdot H^p - 109 \cdot (O^p - S^p) - 25 \cdot (H^p + W^p), \quad (2.3)$$

де Q_p^h – теплота згорання робочого палива, кДж/кг;

C, H, O, S, W – вміст відповідно карбону, гідрогену, оксисену, сульфуру вологи у паливі, мас. %.

Зольність горючих відходів та альтернативного палива на їх основі визначали згідно з ГОСТ 11022-95 (ISO 1171:1997) [130]. Зразок горючих відходів або альтернативного палива спалювали у муфельній печі, що нагрівалася з певною швидкістю до температури 815 ± 10 °С, і витримували при цій температурі до постійної маси. Зольність у відсотках розраховували за масою залишку після прожарювання.

Вміст води в горючих відходах та альтернативному паливі на їх основі визначали згідно з ГОСТ Р 52911-2008 (ISO 589:2003, ISO 5068-1:2007) [131]. Суть методу полягає в подрібненні зразка горючих відходів або альтернативного палива масою не більше 2,5 кг на шматки розміром не більше 11,2 мм. Зразки висушували у сушильній шафі при 105–110 °С на повітрі до постійної маси. Масову частку загальної вологи розраховували за втратою маси зразка. Визначення зміни вологості горючих відходів обчислювали за формулою:

$$W_x = \left(\frac{m_0 - m_x}{m_0} \right) \cdot 100 \%, \quad (2.4)$$

де W_x – зміна вологості відходів за час x , мас.%;

m_0 – початкова маса відходів, кг;

m_x – маса відходів за час x , кг.

Водопоглинання визначали шляхом висушування зразків твердих горючих відходів до абсолютно сухого стану, а потім занурювали їх (подрібнені відходи у пластиковій сітці) у посудину з водою, рівень якої на приблизно на 50 мм перевищував рівень зразків. Температура води становила 20 ± 2 °С. Зразки зважували кожні 24 год водопоглинання. Масу води, що витікала зі зразків на підставку ваги включали у вагу насиченого зразка. Заміри проводили до того часу, поки різниця результатів двох послідовних зважувань не встановлювалася на рівні $< 0,1$ мас. %.

2.2.2. Методи хімічного аналізу горючих відходів та альтернативного палива на їх основі. Пробопідготовку проводили згідно з ГОСТ 26929-94 [132] шляхом сухої мінералізації матеріалу з додаванням азотної кислоти як допоміжного агента.

Визначення вмісту сульфуру і карбону у зразках проводили згідно з ДСТУ 3528-97 [133] за допомогою аналізатора LECO[®] типу SC-144DR, який дає можливість в діапазоні інфрачервоного випромінювання реєструвати спектри поглинання CO_2 та SO_2 , що утворюються внаслідок окислення відповідно карбону і сульфуру у процесі спалювання горючих відходів та альтернативного палива на їх основі в кисневій атмосфері печі при температурі 1350 °С. У процесі горіння карбон і сульфур окислюються до CO_2 і SO_2 , абсорбують енергію в інфрачервоному діапазоні з утворенням відповідного спектру поглинання, характерного для кожної молекули, концентрація яких визначається в спеціальних інфрачервоних стільниках, що дає можливість провести якісний та кількісний аналіз. Дані інфрачервоної спектроскопії обробляються за допомогою мікрокомп'ютера. Чутливість методу 1 мг/кг для сульфуру і карбону, точність 1 мас. %.

Вміст хлору в зразках горючих відходів та альтернативного палива на їх основі проводили згідно з ДСТУ ГОСТ 9326-97 [134] спалюванням у

муфельній печі з сумішшю Ешка або в калориметричній бомбі з наступним меркуриметричним титруванням, або визначенням по Фольгарду, або потенціометричним титруванням з йон(хлор)селективним електродом.

Визначення вмісту фтору у зразках горючих відходів та альтернативного палива на їх основі проводили згідно з ISO 11724:2004 [135] шляхом змішування зразків з діоксидом кремнію з подальшим пірогідролізом при близько 1200 °С в атмосфері парів води і кисню. Внаслідок цього сполуки фтору випаровуються, їх поглинання здійснюється у відповідному розчині з якого йонно-селективними електродами або методами йонної хроматографії визначався вміст фтору в зразках.

Визначення вмісту Cu, Pb, Co, Cd, Cr, Ni, Mn, Sn, Zn у зразках горючих відходів та альтернативного палива на їх основі проводили за ДСТУ ГОСТ 22001-2008 [136]. Метод визначення базується на селективному поглинанні атомами досліджуваного хімічного елемента резонансного випромінювання, яке виділяє джерело випромінювання – спектральна лампа. Атомізацію речовини проводили при випаровуванні аерозолу розчину, який утворюється при розпилуванні розчину стисненим повітрям у полум'я (полуменева атомно-абсорбційна спектрометрія). Горюча суміш – пропан-бутан (для Cr – оксид азоту(I)). Резонансне випромінювання аналізованого елемента пропускали через полум'я, виділяли монохроматором і вимірювали аналітичний сигнал з допомогою реєструючої системи.

Визначення вмісту арсену у зразках горючих відходів та альтернативного палива на їх основі проводили згідно з ДСТУ 3754-98 [137]. Методика визначення As за допомогою аргентум діетилдитіокарбамату полягає у відновленні арсену цинком у середовищі соляної кислоти з утворенням арсину (AsH_3), який взаємодіє з розчином аргентум діетилдитіокарбамату в піридині, з подальшим фотометричним вимірюванням інтенсивності багряно-червоного забарвлення, яке дає колоїдна дисперсія аргентума, на максимумі абсорбційної кривої поглинання (довжина хвиль 540 ± 10 нм). Діапазон визначуваних масових концентрацій

арсену становить $0,5 \cdot 10^{-4}$ – $4,0 \cdot 10^{-4}$ %. Методика передбачає залучення висококваліфікованого персоналу, використання високотоксичних речовин, а також необхідність утилізації використаних розчинів для запобігання забруднення довкілля [138].

Визначення вмісту ртуті у зразках горючих відходів та альтернативного палива на їх основі проводили згідно з МВ 10.1-115:2005 [139] методом атомно-абсорбційного аналізу (метод холодної пари), який має достатню чутливість, характеризується швидкістю і простотою. Сутність методу полягає у відновленні йонів ртуті в розчині до елементного стану, видуванні атомної пари ртуті із розчину, що аналізувався, потоком повітря в фотометричну кювету та селективному поглинанні атомами ртуті випромінювання з довжиною хвилі 253,7 нм.

Для вивчення активних груп і форми взаємозв'язків між ними в зразках відходів використовували метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧС). В основі даного методу лежить взаємодія молекул речовини з електромагнітними коливаннями певної частоти. Метод ІЧС базується на поглинанні зразком електромагнітної енергії в інфрачервоній області спектру. В роботі застосовано спектрограф „Specord M-80“. Зразки розтирали у вазеліновому маслі і поміщали між пластинками KBr, які прозорі в інфрачервоній області спектру ($4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$). Частоти смуг поглинання відповідають певним хімічним зв'язкам і групам атомів та залишаються практично незмінними, в якій би сполуці ці групи не знаходились. ІЧ спектроскопія дає відомості безпосередньо про наявність тих чи інших груп атомів у сполуці.

Для визначення оксидного складу горючих відходів та альтернативного палива на їх основі використано метод енергодисперсної рентгенофлуоресцентної спектрометрії (MiniPal 4 EDXRF). Робота EDXRF спектрометра полягає у використанні факту, що висота імпульсу сигналу детектора пропорційна енергії рентгенівського фотона, яка співвідноситься з довжиною хвилі. Елементи і їх концентрація визначаються шляхом підрахунку імпульсів на різних енергетичних рівнях. Використовувався

багатоканальний аналізатор для відображення та отримання результатів, де кожен канал підраховує кількість фотонів на певних енергетичних рівнях одночасно. Хімічний склад золи, що утворюється після згорання горючих відходів та альтернативного палива на їх основі визначали рентгеноспектрометром ARL 9800 XP.

2.2.3. Лабораторне визначення вмісту діоксинів і фуранів (ПХДД/ПХДФ) у газоповітряних викидах обертових печей. Процедура аналізу ПХДД/ПХДФ проходила у п'ять етапів (відбір зразків, екстракції, очищення, розділення і кількісна оцінка), кожен з яких ретельно контролювали і оптимізували для забезпечення одержання надійних даних. Діоксини і фурани можуть адсорбуватися на поверхні пилу або міститися в аерозолі. Тверді частинки збираються на фільтри, а пара конденсується в колбу. Дослідження зразків проводили в лабораторії аналізу слідів Краківського політехнічного університету, єдиній акредитованій лабораторії в Польщі для визначення вмісту ПХДД/ПХДФ у зразках викидів в атмосферу. У лабораторії зібрані зразки проходили численні процедури очищення і розділення з метою усунення сторонніх сполук, які потенційно можуть вплинути на результат аналізів.

Екстракцію ПХДД/ПХДФ проводили толуолом: з поліуретанових і паперових фільтрів в апараті Сокслета, а з водного розчину (конденсату) – шляхом витрясання. Очищення екстракту здійснювали на колонні з активованим вугіллям; витрясанням з концентрованою сірчаною кислотою; на хроматографічних гелевих кислотно-основних колонах; на колонах з Al_2O_3 (рис. 2.11). Зайву кількість розчинника випаровували за допомогою обертової вакуумної випарювальної машини. Аналіз кінцевого екстракту проводили згідно з вимогами EN 1948-3:1996 «Емісія від стаціонарних джерел. Визначення масової концентрації ПХДД/ПХДФ. Визначення і обчислення» («Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 3: Identification and quantification») [140] методом високороздільної газової хроматографії в поєднанні з мас-

спектрометрію (GCMS або ГХСМ) в системі МС/МС, де вистежували йони, що утворювалися в результаті елімінації частки COCl з молекулярного йону ПХДД чи ПХДФ ($\text{M}^+\text{-COCl}$).

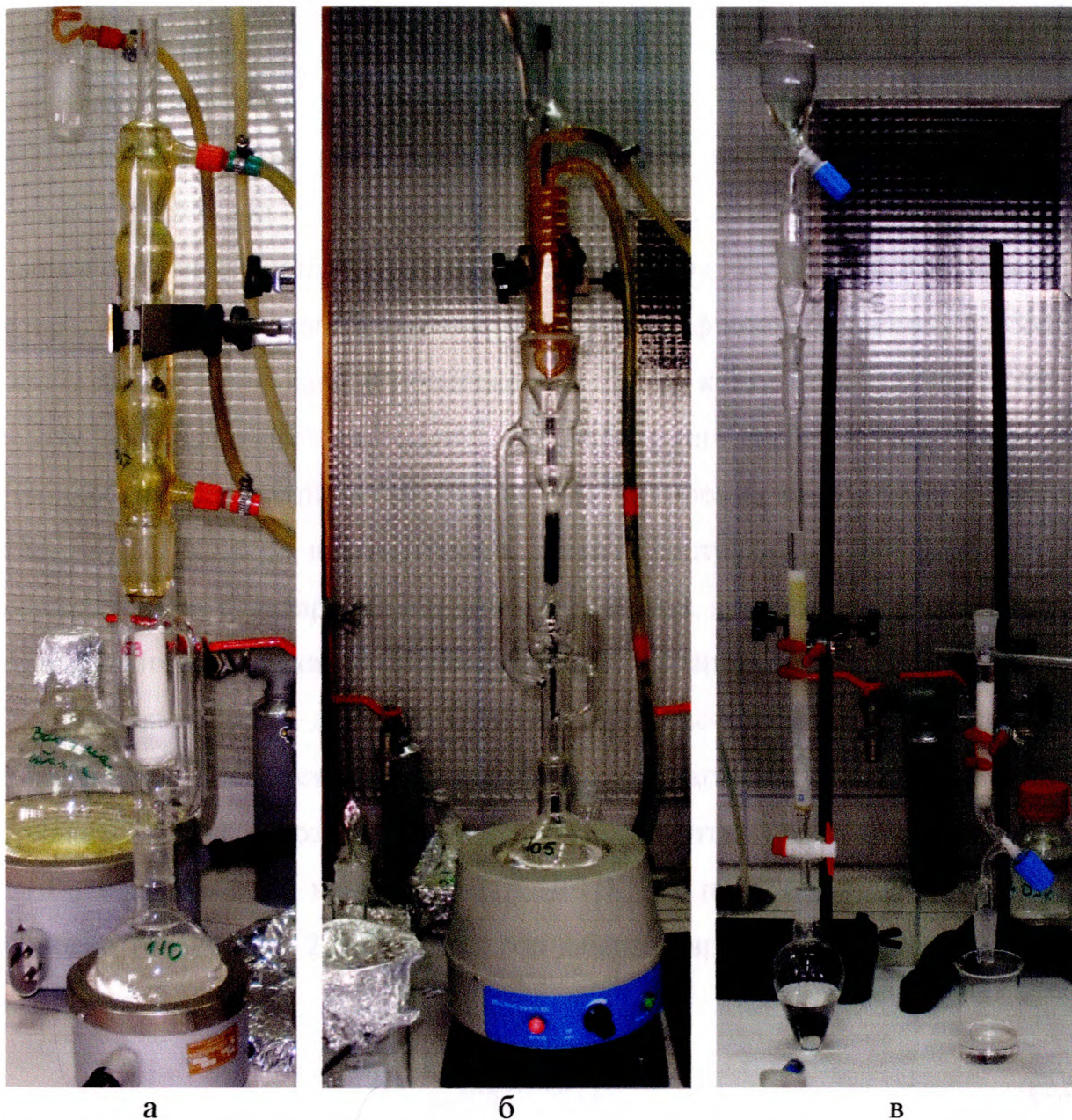


Рис. 2.11. Екстракція ПХДД/ПХДФ в апараті Сокслета (а), очищення і екстракція на вугільній колонні (б), очищення на хроматографічних колоннах (в)

При дослідженнях використано газовий хроматограф „GC Trace 2000” і мас-спектрометр „GCQplus” фірми Thermo Quest з програмним

забезпеченням „Excalibur” для керування приладами, збору та обробки даних аналізів. Виявлення окремих конгенерів ПХДД/ПХДФ проводили шляхом порівняння часів ретенції аналізованої речовини і часів ретенції, що відповідають стандартним розчинам, позначеним ^{13}C при використанні сигналів від введених стандартних розчинів ^{13}C -ПХДД/ПХДФ.

При якісному аналізі реєструвалися лише сигнали (поверхні піків), які походили від конгенерів ПХДД/ПХДФ, час ретенції яких відрізнявся не більше $\pm 0,2$ с від часу ретенції стандартних розчинів ^{13}C -ПХДД/ПХДФ. Черговість елюювання аналізованих конгенерів ПХДД/ПХДФ відома з літератури та надавалася виробником хроматографічних колон типу DB5MS і DB17, які застосовували в дослідженнях. Масу конгенерів ПХДД/ПХДФ в зразку обчислювали на основі використання сигналів від введених стандартних екстракційних розчинів. Втрати окремих стандартних розчинів (^{13}C -ПХДД/ПХДФ), впроваджених перед екстракцією обчислювали з використанням стандартних шприцевих розчинів, які вводили на останньому етапі підготовки зразка – у процесі кінцевого випаровування.

Оскільки не всі діоксини і фурани однаково токсичні, для оцінювання токсичності використовували коефіцієнт токсичності TE (токсичний еквівалент), який розраховують згідно з коефіцієнтами відносної токсичності (TEF_i) кожного з 17 конгенерів ПХДД/ПХДФ, представлених у табл. 2.5, відносно токсичності 2,3,7,8-тетрахлор дібензо-пара-діоксину (2,3,7,8-ТХДД) за формулою:

$$TE = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \times TEF_i), \quad (2.5)$$

де m_i – маса i -того конгенера;

TEF_i – коефіцієнт відносної токсичності для i -того конгенера ПХДД/ПХДФ відносно конгенера 2,3,7,8-ТХДД.

Загальна тривалість процесу підготовки, очистки і аналізу вмісту ПХДД/ПХДФ у зразках, згідно з європейським стандартом EN 1948-

1,2,3:1996 [140–142], становить приблизно 12 робочих днів (96 год.), а при застосуванні описаної методики – скорочувалася приблизно удвічі.

Таблиця 2.5

Коефіцієнти відносної токсичності TEF конгенерів ПХДД і ПХДФ [163]

№	Конгенер ПХДД	TEF	№	Конгенер ПХДФ	TEF
1	2,3,7,8-ТХДД	1	8	2,3,7,8-ТХДФ	0,1
2	1,2,3,7,8-ПентаХДД	1	9	2,3,4,7,8-ПетнаХДФ	0,5
3	1,2,3,4,7,8-ГексаХДД	0,1	10	1,2,3,7,8-ПентаХДФ	0,05
4	1,2,3,6,7,8-ГексаХДД	0,1	11	1,2,3,4,7,8-ГексаХДФ	0,1
5	1,2,3,7,8,9-ГексаХДД	0,1	12	1,2,3,6,7,8-ГексаХДФ	0,1
6	1,2,3,4,6,7,8-ГептаХДД	0,01	13	1,2,3,7,8,9-ГексаХДФ	0,1
7	1,2,3,4,6,7,8,9-ОктаХДД	0,0001	14	2,3,4,6,7,8-ГексаХДФ	0,1
			15	1,2,3,4,6,7,8-ГептаХДФ	0,01
			16	1,2,3,4,7,8,9-ГептаХДФ	0,01
			17	1,2,3,4,6,7,8,9-ОктаХДФ	0,0001

2.2.4. Метод оцінювання впливу на довкілля заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом. Оцінювання впливу на довкілля і порівняння використання кам'яного вугілля та спільного спалювання кам'яного вугілля і горючих відходів як альтернативного палива проведено за методикою ІМРАСТ 2002+ [143] у відповідності з ISO 14040–14044.

Оцінювання впливу на довкілля згорання палива в обертових випалювальних печах здійснено у три етапи – інвентаризація процесу згорання палива, оцінювання впливу на окремі елементи довкілля (т.з. серединні категорії), оцінювання пошкоджень (втрат) довкілля. Результати інвентаризації процесу у структурі методології ІМРАСТ 2002+ зв'язуються через серединні категорії з категоріями пошкоджень (рис. 2.12). Пунктирними стрілками представлені шляхи впливу між серединними

категоріями і категоріями пошкоджень, які, як передбачається, існують, але кількісно не змодельовані через обмеженість інформації.

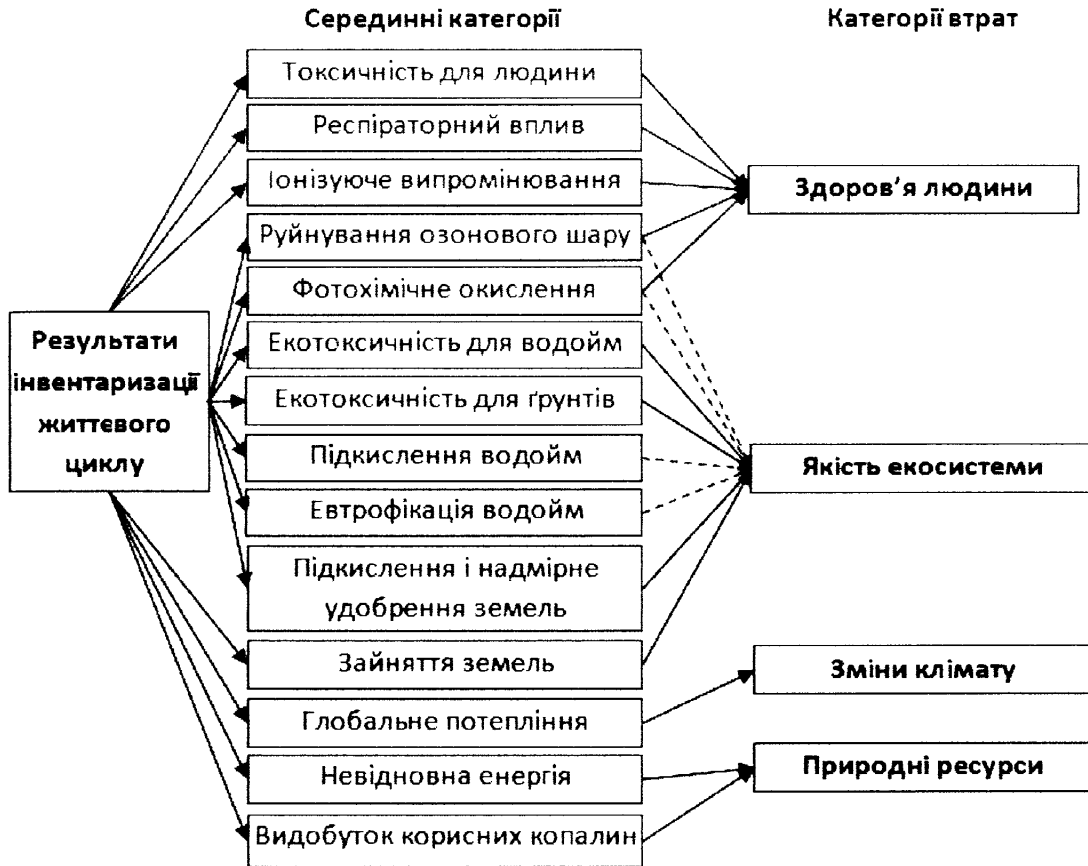


Рис. 2.12. Загальна схема структури оцінювання впливу на довкілля за методикою ІМРАСТ 2002+

Серединні значення впливу на довкілля пов'язані з кількістю забруднюючої речовини, що утворюється у виробничому процесі та обчислювали за формулою:

$$S_M = \sum (емісія_i \cdot CF_i^m), \quad (2.6)$$

де S_M – серединне значення впливу на довкілля, кг-екв. речовини X;

$емісія_i$ – кількість емітованої забруднюючої речовини X, кг;

CF_i^m – серединний характерний фактор, кг-екв. речовини X/кг емісії.

В основі серединних характерних факторів лежить принцип еквівалентності, тому серединні значення впливу на довкілля виражають в

кг-еквівалентах речовини, порівняно з еталонною речовиною. Для всіх факторів прийнято єдиний принцип довгострокових ефектів у довкіллі з безкінечним часовим горизонтом (іноді близько 500 років).

На серединному рівні екотоксичність для ґрунтів і прісноводних водойм визначається у кг-екв. триетиленгліколю. Для обліку довгострокових наслідків зміни клімату використано потенціали глобального потепління МГЕЗК на період часу 500 років. Явище евтрофікації водойм пов'язане із збагаченням водойм біогенними елементами, передусім нітрогеном і фосфором. Характерні фактори для підкислення і евтрофікації водойм вказані у кг-екв. PO_4^{3-} . Підкислення водойм і ґрунтів пов'язане з процесом підвищення кислотності водних і ґрунтових систем, спричинене «кислотними» атмосферними опадами, які утворилися в основному з викидів NO_x та сульфуру діоксиду SO_2 . Респіраторний вплив на здоров'я людини, викликаний неорганічними речовинами, на серединному рівні представлений кг-екв. $\text{PM}_{2,5}$, оскільки саме частинки розміром $<2,5$ мкм не затримуються у носовій порожнині, можуть проникати у легені і тим самим виявляють шкідливий респіраторний ефект.

Кількісне оцінювання пошкодження довкілля обчислювали за формулою:

$$S_{DN} = \Sigma (\text{емісія}_i \cdot DF_i^n), \quad (2.7)$$

де S_{DN} – нормоване значення екологічних пошкоджень (пункти),

емісія_i – емісія і-тої забруднюючої речовини (кг),

DF_i^n – нормований фактор пошкоджень (пункти/кг викидів).

Нормовані значення пошкодження довкілля (S_{DN}) згідно з ІМРАСТ 2002+ виражають в «пунктах», які характеризують середньорічний вплив однієї особи на довкілля. Результати обчислення показника пошкоджень кількісно представляють якісні зміни і є завершальним етапом оцінювання впливу будь-якого процесу на довкілля.

2.3. Характеристика обладнання та способів відбирання зразків газоповітряних викидів

Відбирання зразків для визначення вмісту діоксинів, фуранів і важких металів (As, Cd, Cr, Co, Cu, Sn, Zn, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Hg) у газоповітряних викидах промислових установок, де проводили спалювання горючих відходів і альтернативного палива на їх основі (сміттеспалювальний завод, цементний завод) з використанням пробовідбірника EMIOTEST® 2598 (рис. 2.13) відповідало вимогам EN 1948-1:1996 [142].

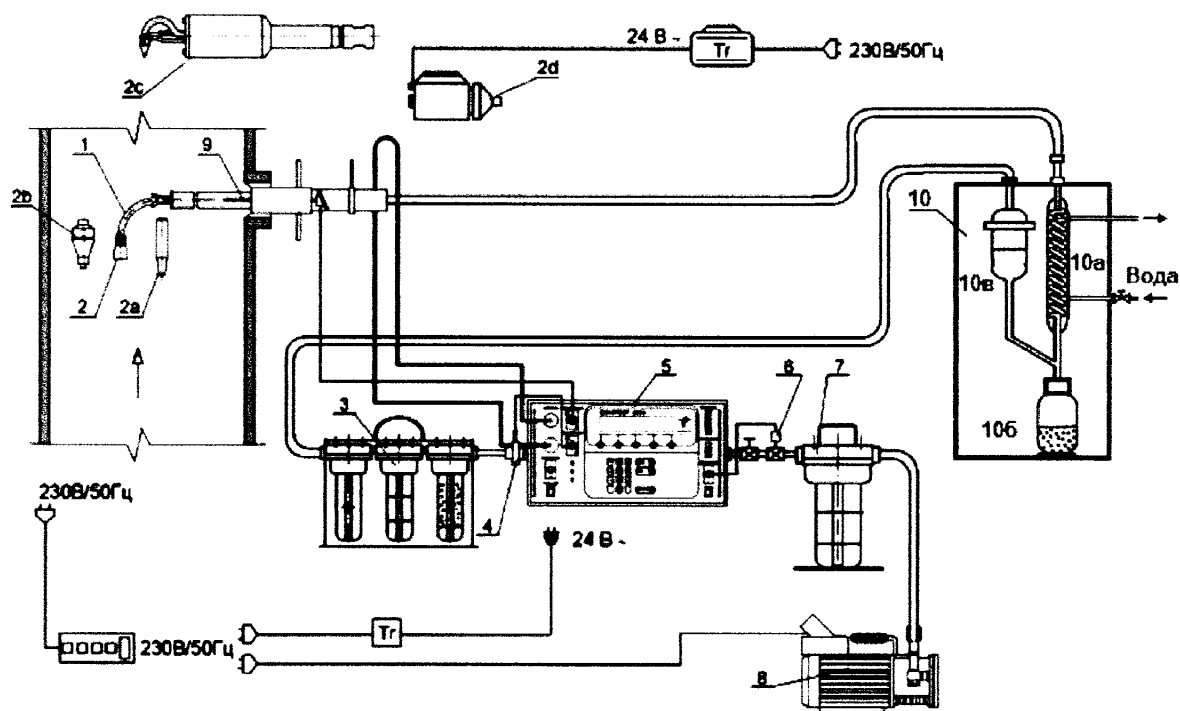
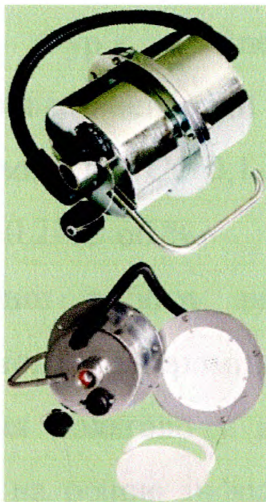


Рис. 2.13. Схема гравіметричного пиломіра EMIOTEST® 2598: 1 – аспіраційний зонд; 2 – змінні головки зі змінними аспіраційними наконечниками; 2а, 2б, 2с – сепаратори пилу при зовнішній фільтрації; 2д – сепаратори пилу при внутрішній фільтрації; 3 – сепаратор вологи; 4 – модуль гігрометра; 5 – пристрій керування комплексом; 6 – модуль регулюючих клапанів; 7 – компенсаційний резервуар насоса; 8 – насос; 9 – температурний зонд; 10 – аспіраційний канал; 11 – конденсаційно-адсорбційний модуль

Пробовідбірник EMIOTEST® 2598 – комплекс устаткування для відбору зразків відхідних газів з метою визначення вмісту поліхлорованих дібензо-пара-діоксинів/поліхлорованих дібензофуранів (ПХДД/ПХДФ), поліхлорованих біфенілів (ПХБ), поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) та важких металів (ртуть, арсен, талій, кадмій тощо) у викидах стаціонарних джерел. Відбір газів проводився ізокінетично в емісійному каналі. ПХДД/ПХДФ і важкі метали, адсорбовані на поверхні твердих часток і в газоподібному стані нагромаджувалися в установці для відбору зразків. Застосовувався перший з трьох запропонованих у стандарті (EN 1948-1:1996) спосіб відбору зразків – метод фільтрації і конденсації.

Згідно з стандартом EN 1948-1:1996, перед початком відбору зразків у сорбенти вводили стандартні розчини ПХДД/ПХДФ позначені ізотопом $^{13}\text{C}_{12}$, з метою визначення ступеня втрат досліджуваних речовин у процесі відбору зразків і підготовки їх до аналізу. За зондом, в подальшій частині трубки розміщувався фільтр (рис. 2.14, а), який затримував тверді часточки і обігрівався до температури 105–110 °С (до 200 °С).



а



б

Рис. 2.14. Сепаратор пилу з підігрівом і фільтрами (а) та блок керування гравіметричним пиломіром EMIOTESTR 2598 (б)

Зразки газів засмоктувалися вимірювальним зондом, на вході якого встановлювали аспіраційний наконечник з діаметром входу відповідно до

швидкості потоку газів в досліджуваному каналі. Інтенсивність течії газу регулювалася автоматично на панелі керування приладом EMIOTEST[®] 2598 (рис. 2.14, б), при одночасному збереженні критерію ізокінетичної аспірації. Піломіром безперервно записувалися параметри головного і часткового потоків: температура, абсолютний тиск, частка водяної пари і об'єм потоку.

Відбирання зразків газоповітряних викидів для встановлення вмісту HCl і HF здійснювали згідно з EN 1911-1:1998 [144] за допомогою автоматичного аспіратора ASP-2 II або ASP-3 II. Застосовували найкоротші можливі з'єднання зонда з поглинаючими речовинами. Газоподібні хлориди і флуориди (за аналогією) затримувалися шляхом розчинення в абсорбційному реагенті (дейонізована вода, очищена від хлоридів і флуоридів або 0,1 М розчин NaOH), оскільки всі летючі сполуки при температурі відбору зразків утворюють йони хлоридів і флуоридів, шляхом розчинення в абсорбційному реагенті.

Відбирання зразків газоповітряних викидів для вимірювання концентрації CO, CO₂, NO_x, SO₂ у відхідних газах стаціонарних джерел здійснювали згідно з ДСТУ ISO 10396-2009 [145] з використанням газового аналізатора Фур'є Gasmeter серії DX, аналізатора OXITRACE 3220 (вимірювання концентрації O₂). Метод дозволяв вимірювати концентрацію газу в діапазоні: для CO 0,1–50 г/м³, NO_x 0,2–5 г/м³, SO₂ 0,3–5,0 г/м³, CO₂ 0,1–50 об.%, O₂ 0,2–25 об.%.

Принцип роботи аналізатора ґрунтується на явищі поглинання інфрачервоного випромінювання досліджуваними частинками газу. Вимірювання полягало у визначенні спектру поглинання досліджуваного зразка газу на основі інфрачервоного випромінювання, що пройшло через досліджуваний газ до інтенсивності ІЧ-випромінювання введеного у зразок газу залежно від довжини хвилі. Інфрачервоний спектр поглинання є унікальним для кожного типу молекул газу. Ступінь поглинання інфрачервоного випромінювання на кожній довжині хвилі кількісно пов'язаний з числом поглинаючих молекул, присутніх у досліджуваному газі.

При проведенні аналізу багатоскладникового газу порівнювали одержаний спектр газового зразка з взірцевими спектрами аналізованих газів.

Вимірювання кисню з допомогою пристрою OXITRACE 3220 здійснювали за допомогою датчика, цирконієвій трубці, через яку протікає вимірюваний газ, вміщеній у кондиціонер. Із зовнішнього боку гальванічну камеру оточує атмосферне повітря. Головними елементами детектора є два платинові електроди і йонний провідник з цирконію оксиду. Молекули кисню з взірцевого газу піддаються розпаду на електроді. Йони кисню мігрують через твердий електроліт (ZrO) до неактивного каталітичного електрода. Йони, які втратили електрони стають знову молекулами кисню. Чим меншою була концентрація кисню в досліджуваному газі, тим більше йонів кисню проходило через ZrO. Це спричиняло збільшення напруги на електродах (залежність описує рівняння Нерста).

Відбирання зразків газоповітряних викидів для вимірювання масової концентрації $C_{\text{орг}}$ у відхідних газах стаціонарних джерел здійснювали згідно з BS EN 12619:1999 [146] і EN 13526:2002 [147] при використанні переносного полуменевого аналізатора загального органічного вуглецю – 3010 MINIFID. Принцип роботи 3010 MINIFID полягає у визначенні органічних зв'язків у полуменево-йонізаційному детекторі FID. Між двома електродами розташований пальник на який подається суміш водню і аналізованого газу. Додатково на пальник подається чисте повітря для спалювання водню. Між електродами проходить струм пропорційний кількості йонів повітря, що подається на пальник і викидів, що утворюються від спалювання водню і аналізованого газу. Полум'я від чистого водню не йонізує повітря і значення струму мінімальне. Введення сполук вуглецю до потоку водню викликало збільшення кількості йонів і тим самим збільшення інтенсивності струму між електродами.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБЛЕННЯ ТВЕРДОГО АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПАЛИВА ДЛЯ ЦЕМЕНТНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ НА ОСНОВІ ГОЮЧИХ ВІДХОДІВ

3.1. Вплив вологості на калорійність горючих відходів

Основними параметрами, які свідчать про можливість утилізації горючих відходів шляхом співспалювання в обертових печах є їх калорійність, теплота згорання, вологість, зольність, габарити (фізичні розміри) та безпечність для довкілля. Калорійність відходів характеризує позитивний тепловий ефект, одержаний від повного чи часткового спалювання визначеної кількості матеріалу. Теплота згорання, як правило, вища від калорійності на величину теплоти випаровування водяної пари, яка є у відходах. Вологість є важливою характеристикою відходів як вторинної паливної сировини, що визначає основні заходи щодо їх переробки в альтернативне паливо. У цементній промисловості прийнято, що вологість альтернативних палив не повинна перевищувати 20 %. Підвищена вологість негативно впливає на теплоту згорання альтернативного палива, ускладнюючи умови його транспортування, зберігання і подавання в обертову випалювальну піч. У зв'язку з цим, актуальними з теоретичної та практичної точок зору є дослідження направлені на встановлення оптимальної температури та часу сушіння горючих відходів для досягнення мінімальної вологості альтернативного палива.

Як видно з табл. 3.1, найбільшою вологістю характеризувалися відходи оброблення макулатури, утворення яких безпосередньо пов'язане з контактом з водою – розчиненням макулатури у водних розчинах. Вологість тирси, одержаної з розпилу свіжозрубленої деревини сягала 40–45 мас.%, вологість тирси, що зберігалась у повітряно-сухих умовах – 15–20 мас.%, у

кімнатно-сухих – 8–12 мас.%. У дослідженнях використано тирсу деревинну місцевого походження з вологістю 8,5–15,0 мас.%. Найнижча вологість встановлена у відходів тари пластикової дрібної використаної та зношених автомобільних шин – менше 1,5 мас.%.

Таблиця 3.1

Вологість горючих відходів

Горючі відходи	Вологість, мас.%
Відходи тари пластикової дрібної використаної	0,8–1,3
Відходи оброблення макулатури	42,0–70,0
Тирса деревинна	8,5–15,0
Зношені автомобільні шини	0,5–1,2

Для використання відходів оброблення макулатури як компонентів альтернативного палива в обортових печах їх попередньо сушили. При зберіганні цих відходів у сітчастих мішках з поліетилену і поліпропілену розміром 50x80 см вагою 12 кг на критих бетонних або асфальтованих площадках ($t=5-12\text{ }^{\circ}\text{C}$) та у приміщенні при температурі 12–14 °C протягом 8 діб, вологість зменшувалася з 46,0 до 6,0–7,5 мас.%(рис. 3.1).

У складі відходів оброблення макулатури основними компонентами були пластики різного походження (клейка стрічка, обгортковий і пакувальний пластиковий матеріал тощо), що перешкоджали випаровуванню вологи під час сушіння. Встановлено, що при зберіганні відходів у сушильній шафі без перемішування протягом 15 год при температурі 105 °C вони залишалися всередині вологими. Тому, для кращого висушування, відходи ретельно перемішували з періодичністю 5–6 год. Як видно з рис. 1.3, при зберіганні відходів у відкритому пластиковому кульку у приміщенні їх вологість практично не змінювалася.

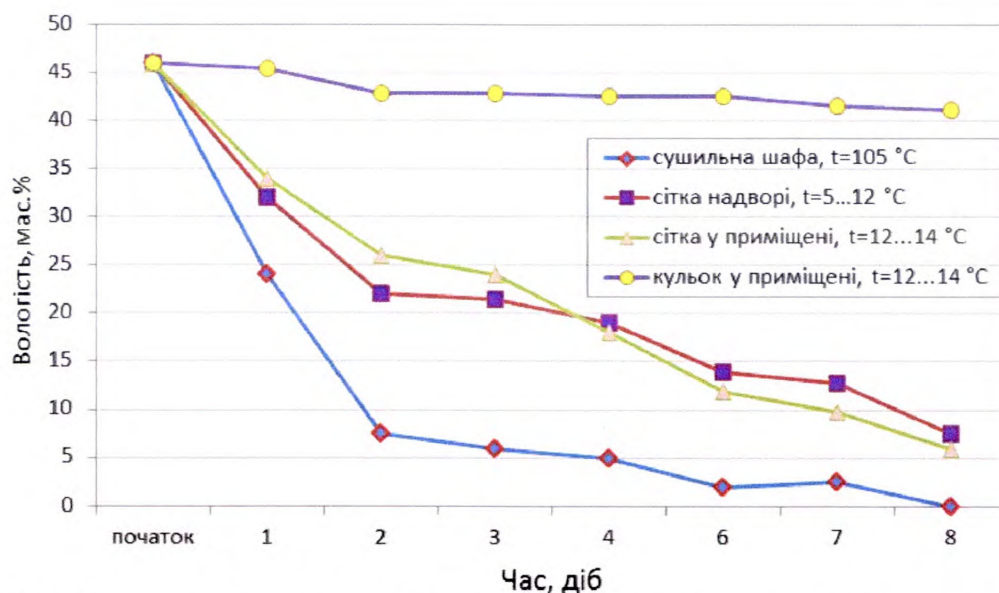


Рис. 3.1. Залежність вологості відходів оброблення макулатури від умов зберігання

Теплота згорання відходів оброблення макулатури становила 28,40 МДж/кг, відходів тари пластикової дрібної використаної – 34,42 МДж/кг, тирси деревинної – 19,30 МДж/кг, зношених автомобільних шин – 32,87 МДж/кг. Розрахована теоретична залежність калорійності відходів від їх вологості (рис. 3.2, а) дозволила провести швидке оцінювання очікуваної калорійності при заданій вологості. Калорійність відходів оброблення макулатури і тирси деревинної при їх початковій вологості 42–70 і 8–15 мас.% становила 15,3–6,8 та 17,3–13,8 МДж/кг відповідно.

Як видно з рис. 3.2, а, при максимально допустимій вологості 20 мас.% калорійність зношених автомобільних шин, відходів оброблення макулатури і відходів тари пластикової дрібної використаної становить 25,8; 22,2 та 27,0 МДж/кг відповідно, що задовольняє вимоги щодо калорійності альтернативного палива з відходів (≥ 19 МДж/кг). При максимально допустимій вологості 20 мас.% калорійність тирси деревинної становила 14,9 МДж/кг і лише калорійність сухої тирси наближалася до 19 МДж/кг. Додавання тирси до альтернативного палива знижувала калорійність суміші, тому її використовували в обмеженій кількості, змішуючи з висококалорійними відходами.

Важливими параметрами у процесі підготовки альтернативного палива є умови зберігання відходів. Готове альтернативне паливо доцільно зберігати на території цементного заводу поблизу обертової печі, що дозволить раціонально використати тепловтрати корпусу печі та рекупероване тепло відхідних газів для зменшення вологості та підвищення калорійності альтернативного палива.

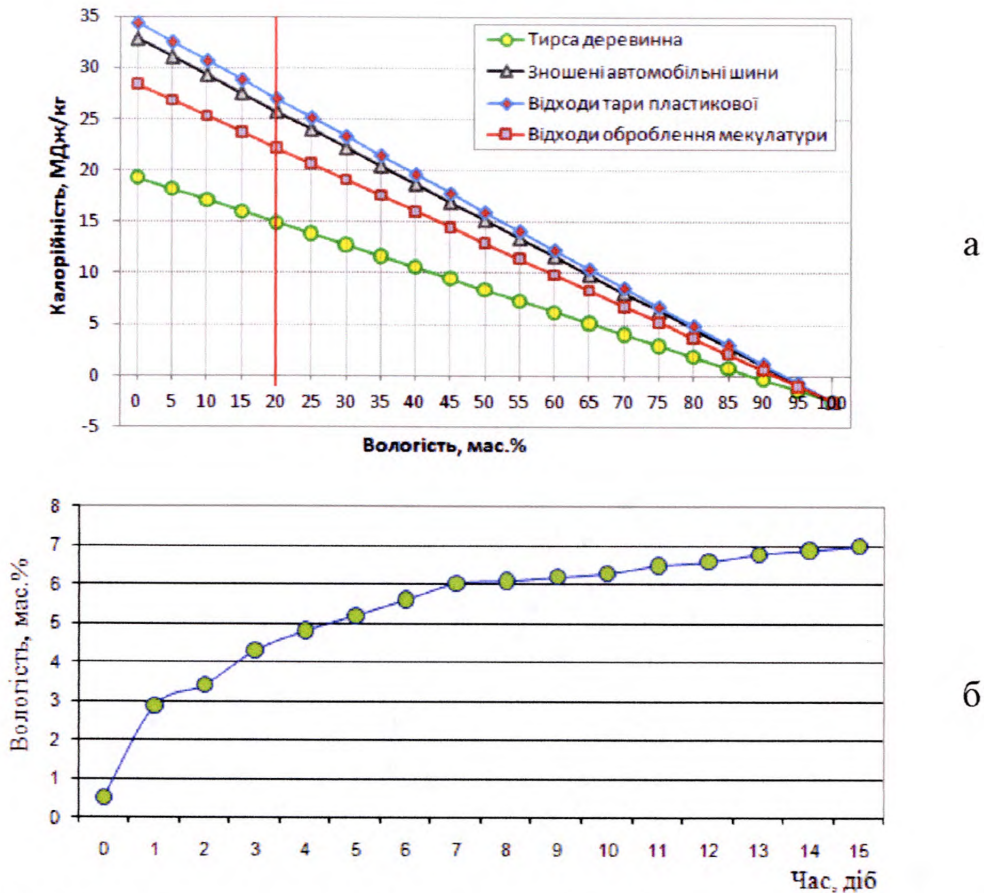


Рис. 3.2. Теоретична залежність калорійності горючих відходів від вологості (а) і зміна вологості відходів оброблення макулатури від часу їх зберігання при температурі 20 °С та відносній вологості повітря 95 мас.% (б)

При зберіганні альтернативного палива на основі горючих відходів важливим фактором є здатність матеріалу до поглинання вологи. Дослідженнями встановлено, що при зберіганні відходів оброблення макулатури в ексикаторі з відносною вологістю повітря 95 % протягом 7 діб вологість матеріалу збільшувалась від 0,5 до 6,0 мас.% (рис. 3.2, б). При

цьому, протягом першої доби проходить поглинання матеріалом 50 % від загальної поглинутої вологи. Наступні 6 діб вологість матеріалу зростає незначно. Водопоглинання зразків відходів оброблення макулатури становило 63,8 мас.%; зразків зношених автомобільних шин, порізаних на куски розміром 200–500 мм – 2,8–4,5 мас.%, цілих – менше 1,0–1,5 мас.%

З огляду на процес випалу портландцементного клінкеру найефективнішими компонентами альтернативного палива є горючі відходи з високою калорійністю, еквівалентною калорійності природних палив. Горючими є відходи, вміст вологи в яких не перевищує 50 мас.%, вміст золи – менше 60 мас.%, а вміст горючої речовини – більше 25 мас.%, що позначено сірим полем на діаграмі-трикутнику Таннера (рис. 3.3).

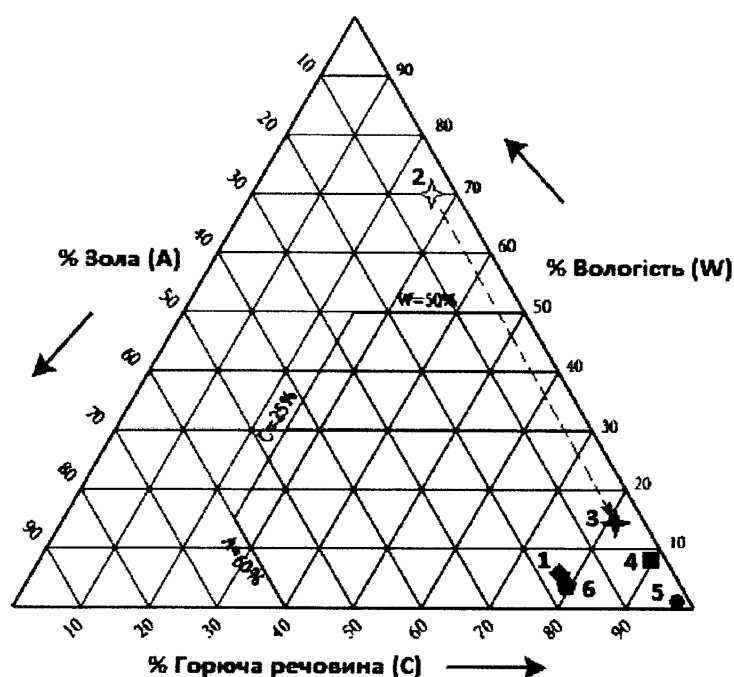


Рис. 3.3. Порівняння паливних характеристик кам'яного вугілля (1) і відходів оброблення макулатури до (2) та після сушіння (3), тирси деревинної (4), відходів тари пластикової дрібної використаної (5) і зношених автомобільних шин (6)

Згідно з даними досліджень паливних характеристик (калорійність, вологість, зольність) і хімічного складу горючих відходів, відходи

оброблення макулатури (після сушіння), відходи тари пластикової дрібної використаної, тирса деревинна, зношені автомобільні шини, нанесені на трикутник Таннера, придатні до енергетичного використання і не поступаються кам'яному вугіллю. Як окреме паливо, крім зношених автомобільних шин, придатні до використання відходи переробки пластикової тари, інші відходи необхідно підсушувати (відходи оброблення макулатури) та збагачувати калорійнішими (тирса деревинна) і створювати на їх основі альтернативне паливо.

3.2. Моделювання і оптимізація складу твердого альтернативного палива на основі горючих відходів

При моделюванні реальних процесів формування палива в аспекті спільного спалювання конвенційного палива і альтернативного на основі горючих відходів у процесі випалу портландцементного клінкеру, важливе значення має визначення їх хімічного та мінералогічного складів.

Вихідними компонентами суміші для приготування альтернативного палива були відходи оброблення макулатури, відходи тари пластикової дрібної використаної і тирса деревинна. Для оптимізації кількісного та якісного складу твердого альтернативного палива, а також визначення можливості його застосування для заміни частки природного палива (кам'яне вугілля) проведено експериментальні дослідження. Встановлено (див. табл. 2.2), що вміст досліджуваних шкідливих домішок у відходах оброблення макулатури, відходах тари пластикової дрібної використаної і тирси деревинної не перевищував вимоги. Це дозволило використання різних пропорцій цих горючих відходів у складі альтернативного палива.

За допомогою методу експериментально-статистичного моделювання [148] згідно з планом двофакторного трирівневого експерименту (табл. 3.2) запроєктовано оптимальні з точки зору екологічної безпеки склади твердого альтернативного палива для цементної промисловості (табл. 3.3) на основі відходів оброблення макулатури (нижча теплота згорання, $Q=21,5$ МДж/кг), відходів тари пластикової дрібної використаної ($Q=25,6$ МДж/кг) і тирси деревинної ($Q=17,1$ МДж/кг). Змінні фактори – ступінь заміни відходів оброблення макулатури тирсою деревинною – X_1 і відходами тари пластикової дрібної використаної – X_2 . Критерій оптимізації – нижча теплота згорання паливної суміші, що є визначальним технологічним параметром придатності альтернативного палива для заміни природного палива.

Таблиця 3.2

Характеристика плану експерименту

Характеристика	Параметри планування	
	Тирса деревинна, мас. % (X_1)	Відходи тари пластикової, мас. % (X_2)
Головний рівень “0”	15	35
Нижній рівень “-1”	0	0
Верхній рівень “+1”	30	70
Інтервал варіювання	15	35

Таблиця 3.3

Склади твердого альтернативного палива і результати їх досліджень

Альтернативне паливо	Склад альтернативного палива, мас. %			Нижча теплота згорання, МДж/кг
	Відходи оброблення макулатури	Відходи тари пластикової дрібної використаної	Тирса деревинна	
ТП-1	80	10	10	20,8
ТП-2	35	35	30	22,0
ТП-3	10	80	10	27,2

Математичну модель запроєктованих складів твердого альтернативного палива ТП-1, ТП-2 і ТП-3 графічно представлено на рис. 3.4 у вигляді тернарного графіку, де по вісі x відкладено вміст (мас.%) в альтернативному паливі відходів оброблення макулатури, по вісі y – тари пластикової дрібної використаної, а по вісі z – тирси деревинної. Значення нижчої теплоти згорання відкладені по вісі v у вигляді зон.

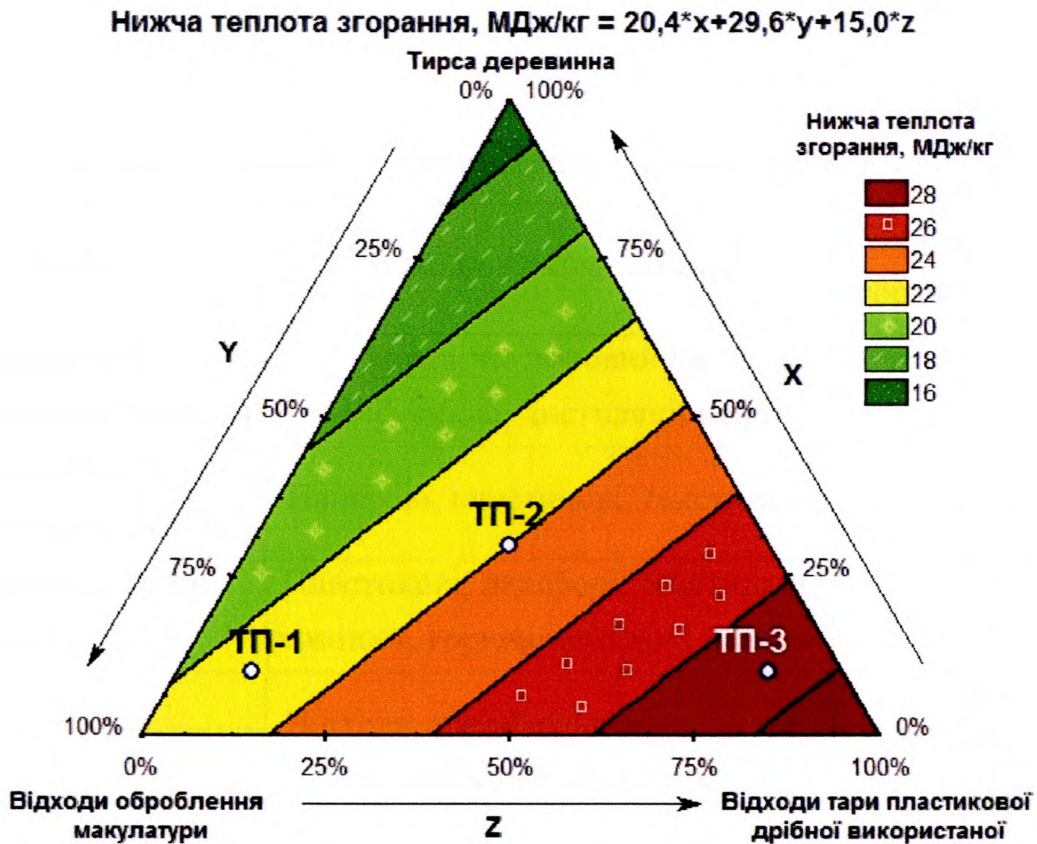


Рис. 3.4. Ізолінії нижчої теплоти згорання паливної суміші горючих відходів

Тирса деревинна, хоч і знижує калорійність паливної суміші, проте вигідна для застосування, оскільки викиди CO_2 від спалювання біопалива вважаються нульовими з точки зору впливу на парниковий ефект [149]. На сьогодні використання ТП-1 є більш перспективним, ніж ТП-2 і ТП-3, оскільки до його складу входить менша кількість відходів тари пластикової дрібно використаної, які мають конкурентні способи переробки. Тому у подальших дослідженнях зосереджено увагу на твердому альтернативному

паливі на основі горючих відходів ТП-1, що характеризується калорійністю 21,5 МДж/кг, вологістю – 13,5 мас.%, вмістом сульфуру – 0,21 мас.%, хлору – 0,32 мас.%. До складу розробленого твердого альтернативного палива (табл. 3.4) входять подібні компоненти (тирса, папір, картон, пластик), як і у закордонних аналогах (PASi, PASr, RDF) [18,150, 151]. За вмістом основних компонентів розроблене альтернативне паливо ТП-1, ТП-2 і ТП-3 подібне до альтернативного палива PASr і RDF, а за калорійністю та вмістом окремих хімічних елементів якісніше за RDF.

Таблиця 3.4

Середні значення теплоти згорання твердого альтернативного палива

Паливо	Відходи у складі палива	Нижча теплота згорання, МДж/кг
PASi (просочене альтернативне паливо)	Тирса, тютюновий пил, лакофарбові, дистиляції нафти	12,0
PASr (подрібнене альтернативне паливо)	Паперові, пластикові, текстильні	24,4
RDF (альтернативне паливо з відходів)	Пластикові, паперові, текстильні, компост, горючі/негорючі рештки	17,5
ТП-1	Відходи оброблення макулатури, пластикової тари, тирса	20,8
ТП-2		22,0
ТП-3		27,2

3.3. Дослідження залишку від згорання твердого альтернативного палива

У процесі випалювання портландцементного клінкеру в обертовій печі зола природного і альтернативного палива частково присаджується до клінкеру, вступає у хімічну взаємодію з його оксидами, чим впливає на хімічний і мінералогічний склад готового продукту. Для дослідження золи

твердого альтернативного палива використано комплекс методів фізико-хімічного аналізу, які дозволили глибше вивчити процеси, що відбувалися під час спалювання палива.

Зольність досліджуваних зразків зношених автомобільних шин і твердого альтернативного палива на основі горючих відходів ТП-1 коливалася в межах 14–20 і 3–10 мас.% відповідно, тоді як зольність кам'яного вугілля становила 16–20 мас.%. Згідно з даними рентгеноспектрометричного аналізу встановлено, що до складу золи кам'яного вугілля входили SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , CaO , оксиди лужних металів K_2O і Na_2O , TiO_2 і MgO (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

**Хімічний склад золи після спалювання кам'яного вугілля,
зношених автомобільних шин і ТП-1**

Показник	Кам'яне вугілля	Зношені автомобільні шини	ТП-1
	мас.%		
Al_2O_3	24,14	0,11	2,99
SiO_2	45,80	0,41	24,10
Fe_2O_3	14,24	95,66	61,33
SO_3	7,16	1,59	2,30
K_2O	3,19	0,03	0,46
Na_2O	0,77	0,00	3,22
CaO	2,88	0,22	4,01
MgO	0,87	0,00	1,49
ZnO	0,00	1,93	0,00
TiO_2	0,96	0,02	0,02
P_2O_5	0,00	0,01	0,06
CuO	0,00	0,00	0,02
BaO	0,00	0,01	0,00
Cr_2O_3	0,00	0,01	0,00
Cl	0,00	0,01	0,00

У складі золи після згорання ТП-1 переважали Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Na_2O , SO_3 , MgO , вміст інших складників не перевищував 0,1 мас.%. Зола зношених автомобільних шин представлена Fe_2O_3 – 95,7 мас.% (95,5 мас.% з кордової частини, 0,2 мас.% з некордової частини), ZnO – 1,9 мас.%, SO_3 – 1,59 мас.%, CaO – 0,22 мас.%, SiO_2 – 0,41 мас.%, Al_2O_3 – 0,11 мас.% інших складників, вміст яких не перевищував 0,1 мас.%. Слід враховувати при розрахунках шихти вищий у 4–7 рази вміст ферум(III) оксиду у складі горючих відходів, порівняно з золюю кам'яного вугілля, а також підвищений вміст ZnO у золі шин, щоб уникнути впливу на мінералогічний склад клінкеру.

Аналіз дифрактограми (рис. 3.5, а) золи некордової частини зношених автомобільних шин свідчив про наявність інтенсивних ліній ортосилікату цинку – вілеміту (Zn_2SiO_4) ($d/n = 0,277$; $0,260$; $0,218$ нм) та ангідриту (CaSO_4) ($d/n = 0,349$; $0,283$; $0,231$; $0,220$; $0,186$; $0,162$ нм).

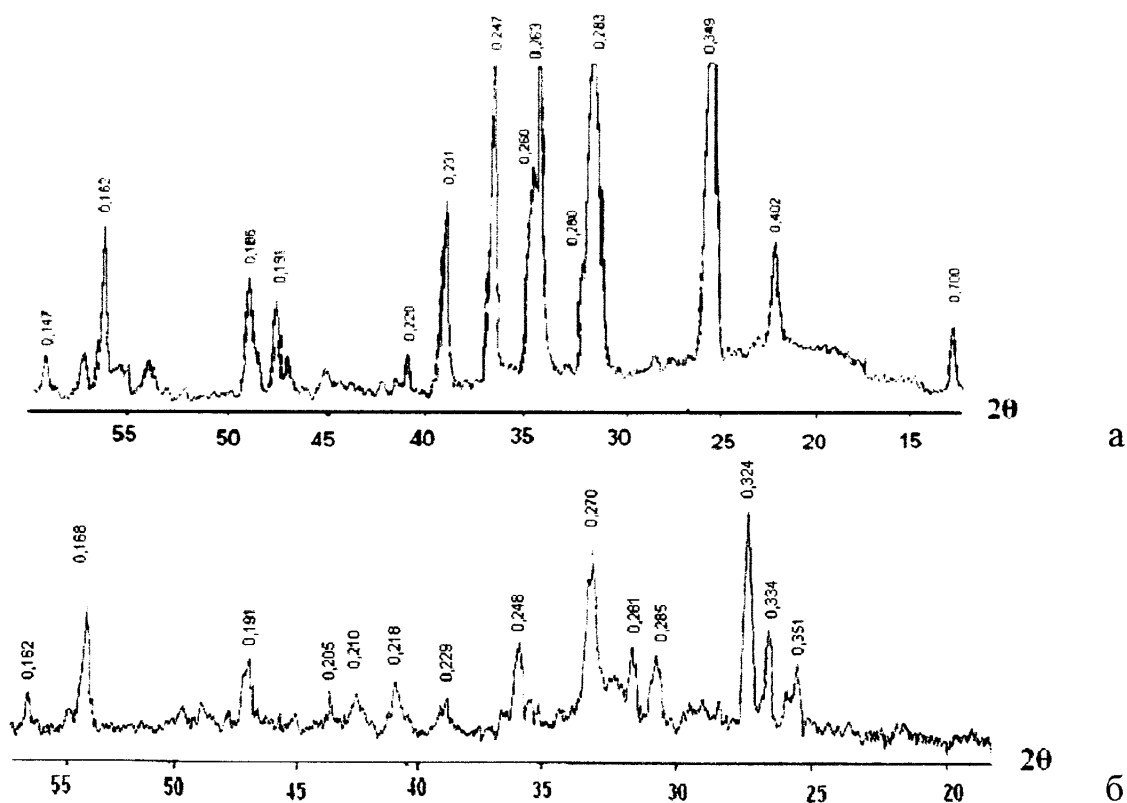


Рис. 3.5. Дифрактограми золи горючої частини зношених автомобільних шин (а) і ТП-1 (б)

На дифрактограмах золи після спалювання ТП-1 (рис. 3.5, б) фіксувалися лінії кальцію карбонату – фатериту (CaCO_3) ($d/n=0,351$; $0,324$; $0,285$; $0,281$; $0,270$; $0,248$; $0,229$; $0,218$; $0,205$; $0,191$; $0,168$; $0,162$), кварцу ($d/n=0,334$; $0,229$; $0,218$; $0,191$; $0,168$), магнію карбонату – магнезиту (MgCO_3) ($d/n=0,351$; $0,270$; $0,248$; $0,229$; $0,218$; $0,191$; $0,168$; $0,162$), магнію оксиду ($d/n=0,248$; $0,229$; $0,210$; $0,162$), натрію сульфату – тенардиту (Na_2SO_4) ($d/n=0,351$; $0,281$; $0,270$; $0,218$; $0,191$; $0,168$; $0,162$).

Для вивчення активних груп і форми взаємозв'язків між ними в зразках золи горючої частини зношених автомобільних шин і ТП-1 використано метод інфрачервоної спектроскопії (рис. 3.6).

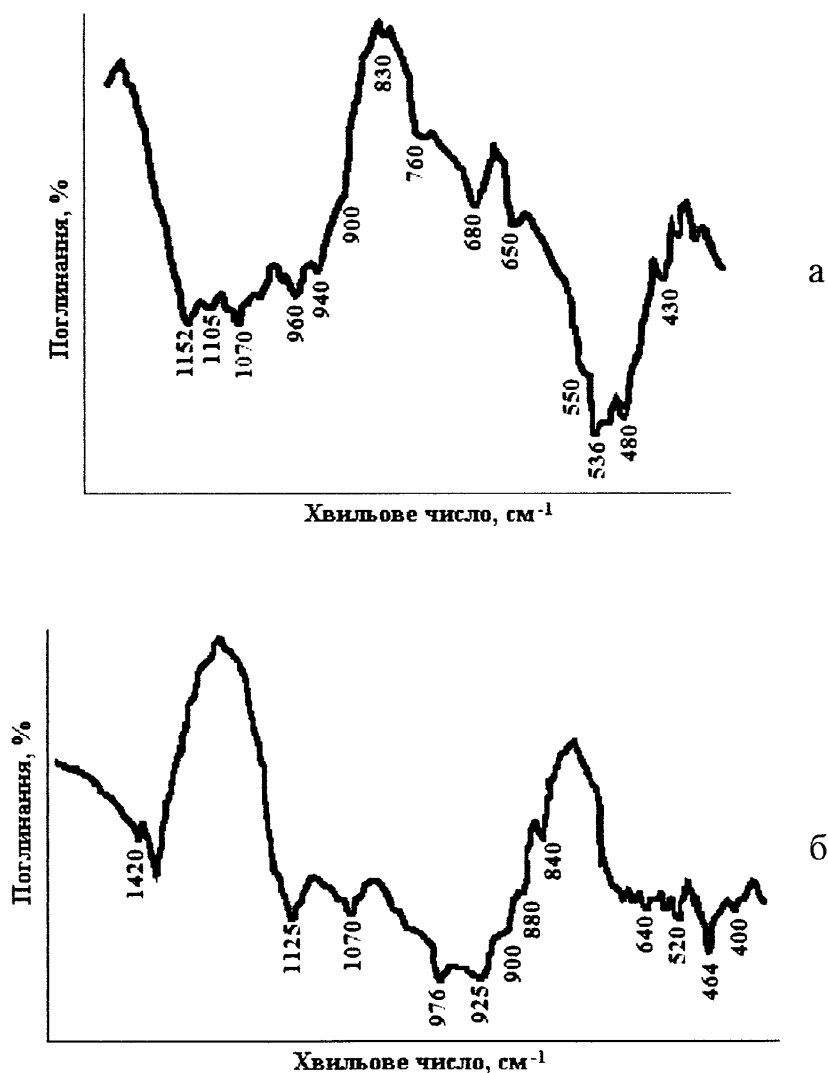


Рис. 3.6. ІЧ-спектри поглинання золи горючої частини зношених автомобільних шин (а) і ТП-1 (б)

Дані ІЧ-спектроскопії золи після спалювання зношених автомобільних шин (рис. 3.6, а) свідчили про наявність смуг поглинання в області 1152–1070, 960 см^{-1} , які відносяться до валентних коливань групи $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Коливання в області 900–760 та 500–400 см^{-1} характерні для валентних та деформаційних коливань групи $[\text{AlO}_4]^{5-}$, а інтенсивні коливання в області 680–650 см^{-1} – для групи $[\text{SO}_4]^{2-}$. Аналіз результатів інфрачервоної спектроскопії золи після спалювання ТП-1 (рис. 3.6, б) свідчили про наявність інтенсивних смуг поглинання в області 1125–1070, 925–976 см^{-1} , які відносяться до коливань групи $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Коливання в області 976–840 та 430 см^{-1} характерні для коливань групи $[\text{AlO}_4]^{5-}$, коливання в області 640 см^{-1} – для груп $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{MgO}_4]^{6-}$, $[\text{FeO}_4]^{5-}$.

Аналізом результатів даних комплексу методів фізико-хімічного дослідження встановлено, що основними компонентами золи зразків природного і альтернативного палив були SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 і CaO , що, як і сировинні матеріали, створюють основні фази клінкеру.

Проведено моделювання впливу спільного спалювання кам'яного вугілля із заміною до 40 % в енергетичному еквіваленті (% е.е.) зношеними автомобільними шинами і альтернативним паливом ТП-1 на склад і кількість золи палива (рис. 3.7). Встановлено, що заміна частки вугілля шинами змінювала склад золи, що утворюється після згорання палива. Так, із збільшенням частки шин у паливній суміші (рис. 3.7, а) кількість золи палива залишалася практично незмінною, а в її складі з лінійною залежністю збільшувався вміст Fe_2O_3 , SO_3 , ZnO та зменшувався – Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , Na_2O , CaO , TiO_2 , CuO , MgO . При використанні альтернативного палива ТП-1, зольність палива зменшувалася на приблизно 0,1 мас.% на кожен відсоток в енергетичному еквіваленті заміни вугілля. У золі палива збільшувалася частка Fe_2O_3 , Na_2O , CaO , P_2O_5 , MgO , CuO , а вміст Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , K_2O і TiO_2 – зменшувався (рис. 3.7, б).

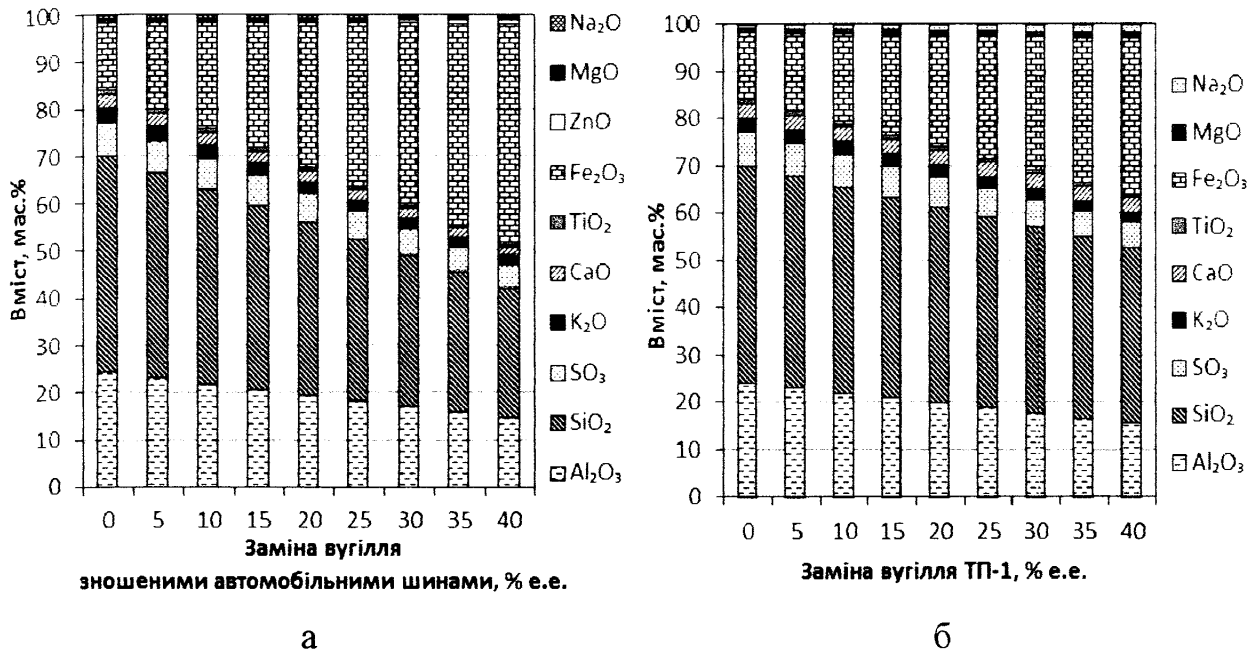


Рис. 3.7. Хімічний склад золи спільного спалювання кам'яного вугілля і зношених автомобільних шин (а) та кам'яного вугілля і ТП-1 (б)

3.4. Визначення оптимальної кількості співспалювання альтернативного палива в обертовій випалювальній печі

3.4.1. Розрахунок безпечної кількості співспалюваного альтернативного палива в обертовій випалювальній печі. Проведено порівняння відповідності фізичних параметрів і вмісту шкідливих домішок у складі твердого альтернативного палива з вимогами EURITS [152] та вимогами до альтернативного палива для цементної промисловості Групи "Lafarge". Виявлено підвищений вміст деяких хімічних елементів у складі зношених автомобільних шин (табл. 3.6): цинку (у 2,5 рази), купруму (в 1,5–2,9 рази), кобальту (у 2,4 рази), мангану (у 2,0 рази) та сульфуру (в 1,3 рази). Зольність ТП-1 і зношених автомобільних шин більша від допустимої згідно з вимогами EURITS у 2,0 і 3,4 рази відповідно.

Таблиця 3.6

Усереднені параметри зношених автомобільних шин і ТП-1 порівняно з вимогами до альтернативного палива і кам'яним вугіллям

Параметри	Вимоги		ТП-1	Зношені автомобільні шини	Кам'яне вугілля
	EURITS	Група "Lafarge"			
S, мас.%	<0,4	<1	0,2	1,3	3,0
Cl, мас.%	<0,5	<1	0,3	<0,1	0,1
Cu, мг/кг	<200	<100	4,8	290,2	30,0
Pb, мг/кг	<200	<100	7,7	24,2	13,0
Co, мг/кг	<200	<15	0,6	35,8	8,0
Cd, мг/кг	<10	<15	0,02	0,3	1,0
Hg, мг/кг	<2	<2,5	<0,01	0,1	0,7
Cr, мг/кг	<200	<100	0,06	44,5	23,0
Ni, мг/кг	<200	<50	1,8	31,1	18,0
As, мг/кг	<10	<20	0,8	3,2	135,0
Mn, мг/кг	<200	<100	2,5	198,6	319,0
Sn, мг/кг	<200	<20	0,1	5,8	3,0
Zn, мг/кг	<500	<500	12,5	1265,0	48,0

Згідно з вимогами до вмісту забруднюючих речовин у складі альтернативного палива розроблено методику обчислення безпечної для довкілля і технологічного процесу випалу клінкеру кількості співспалювання альтернативного палива, з допомогою якої ще на стадії проектування складу палива можна встановити максимальну кількість його безпечного використання. Безпечну для довкілля і технологічного процесу випалу клінкеру кількість співспалювання альтернативного палива C_s визначали за формулою:

$$C_{S_i} = \begin{cases} \frac{L_{C_i}}{C_i} \cdot 100\% & , \frac{L_{C_i}}{C_i} < 1 \\ 100\% & , \frac{L_{C_i}}{C_i} \geq 1 \end{cases}, i=1, \dots, n, \quad (3.1)$$

де C_S – безпечна кількість співспалюваного альтернативного палива S (зношені автомобільні шини, ТП-1 тощо), мас.%;

C_{S_i} – безпечна кількість співспалюваного альтернативного палива S по i -тому компоненту, мас.%, яку визначали за формулою:

$$C_{S_i} = \frac{L_{C_i}}{C_i} \cdot 100, \quad (3.2)$$

де L_{C_i} – максимально допустиме значення i -того компонента в альтернативному паливі згідно з вимогами, мас.% або мг/кг;

C_i – вміст i -того компонента в альтернативному паливі, мас.% або мг/кг.

Безпечна кількість співспалюваного альтернативного палива S обмежується мінімальним значенням C_S , якщо $C_S = 100$ мас.% альтернативне паливо S не має обмежень щодо використання в обертовій випалювальній печі. Відповідно до вмісту шкідливих компонентів у складі зношених автомобільних шин обчислено значення безпечної кількості їх співспалювання C_S (рис. 3.8).

Як видно з рис. 3.8, кількість зношених автомобільних шин, які можна безпечно співспалювати в обертовій печі згідно з вимогами Групи “Lafarge” обмежується вмістом цинку і становить 40 мас.%, а згідно з вимогами EURITS – вмістом сульфуру і становить 31 мас.%. При дослідженнях окремих зразків зношених автомобільних шин виявлено підвищений вміст цинку (4,1 г/кг), що може обмежувати безпечну кількість співспалювання цього типу палива до 12 мас.%.

Тверде альтернативне паливо ТП-1 розроблялося відповідно до вимог Групи “Lafarge” і EURITS, вміст досліджуваних шкідливих компонентів у його складі знаходився у межах допустимих значень. Тому ТП-1 за вмістом

S, Cl, Cu, Pb, Co, Cd, Hg, Cr, Ni, As, Mn, Sn, Zn не має обмежень щодо використання як альтернативне паливо в обертових печах.

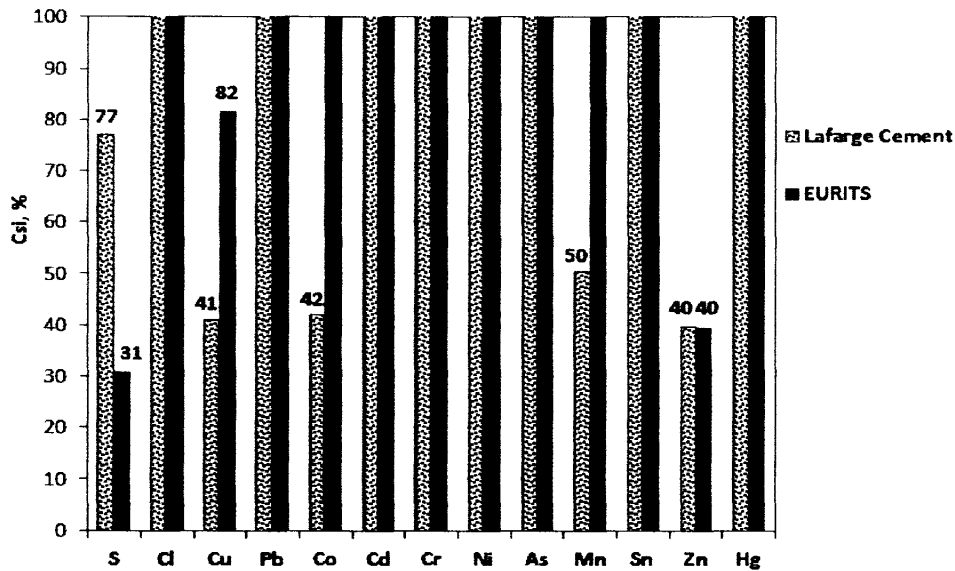
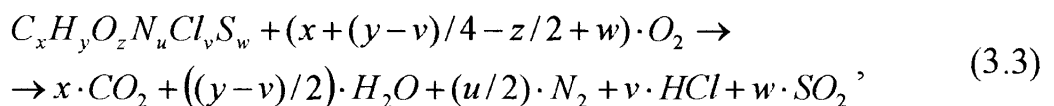


Рис. 3.8. Безпечна кількість спільно спалюваних з основним паливом зношених автомобільних шин по i -тому компоненту

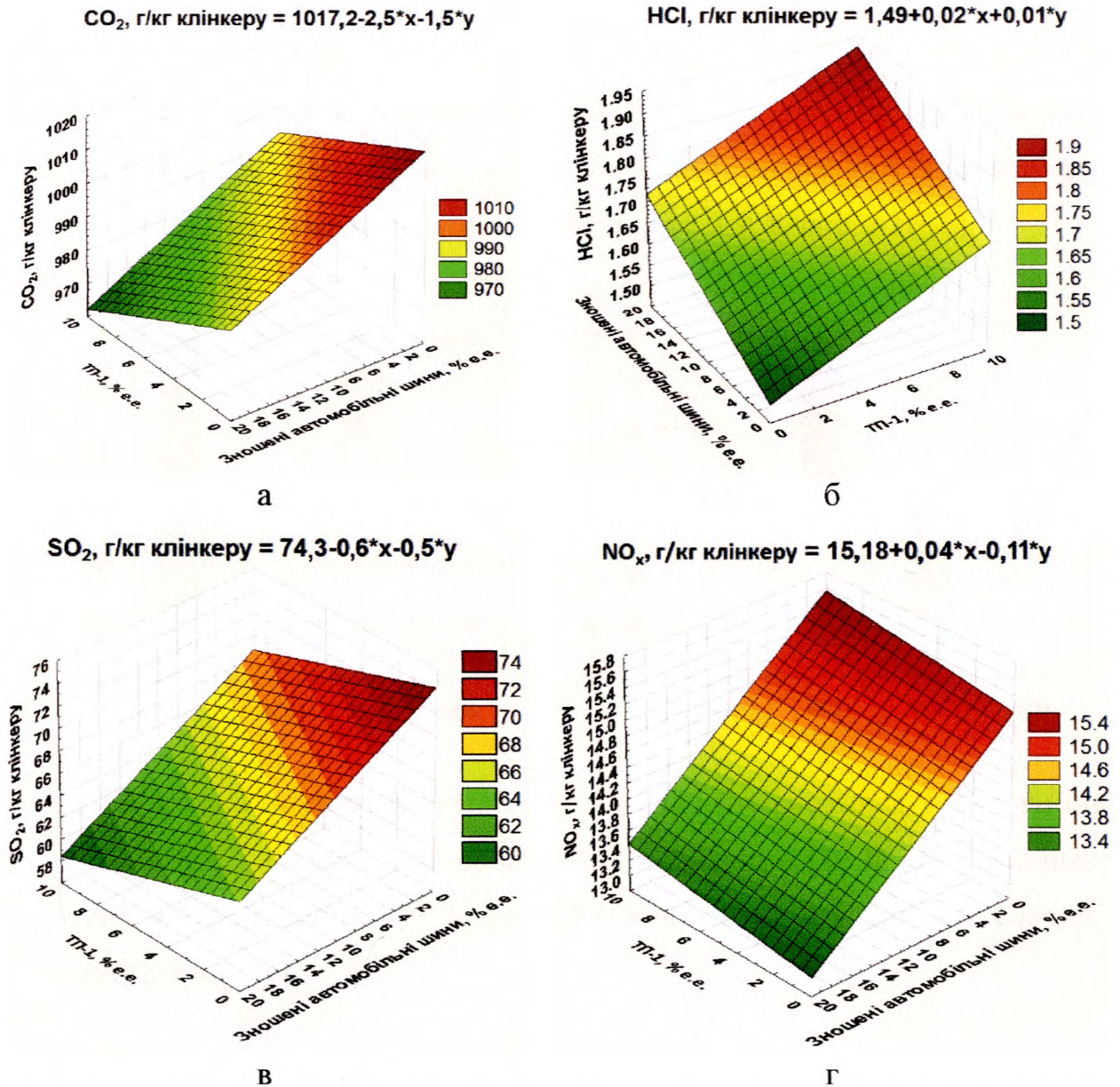
3.4.2. Моделювання паливної суміші вугілля і альтернативного палива. На основі даних про хімічний склад, вміст окремих хімічних елементів та калорійність кам'яного вугілля, зношених шин і твердого альтернативного палива ТП-1 (див. табл. 3.6) визначено кількості забруднюючих речовин, що потенційно утворюються від спалювання палива в обертовій печі за стехіометричним рівнянням реакції розрахункової методики EURITS [152]:



де $C + H + O + N + Cl + S = 100$ мас.%

У процесі моделювання як змінні фактори вибрано ступінь часткового заміщення вугілля альтернативним паливом (тверде альтернативне паливо ТП-1 – X_1 ; зношені автомобільні шини – X_2). Матрицю планування і результати повного двофакторного моделювання наведено у табл. А.1 Додатку А. Функціями відгуку прийнято утворення CO_2 , HCl , SO_2 , NO_x від згорання палива в обертовій печі (Y_1 – Y_4 , г/кг клінкеру) та надходження As ,

Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb і Zn з паливом в обертову випалювальну піч мокрого способу випалу (Y_5 – Y_{12} , мг/кг клінкеру) при згоранні палива. За результатами моделювання побудовано просторові діаграми (рис. 3.9) з наведенням рівнянь регресії залежностей потенційного утворення забруднюючих речовин від заміни частки кам'яного вугілля 0...20 % е.е. зношеними автомобільними шинами і 0...10 % е.е. ТП-1.



Таким чином, змодельована максимальна заміна 30 % е.е. вугілля альтернативним паливом. Порівняння проводили з базовим сценарієм – використанням кам'яного вугілля без співспалювання альтернативного палива.

У процесі згорання палива в обертовій печі, основна кількість CO_2 утворюється від спалювання вугілля (рис. 3.9, а), а при максимальній заміні його альтернативним паливом, кількість карбону діоксиду скоротиться на 55,0 г/кг клінкеру (рис. 3.10, а) або 5,6 мас.% (рис. 3.10, б). Спільне спалювання з вугіллям альтернативного палива потенційно підвищує кількість HCl , що утворюється в обертовій печі, на 0,4 кг/т клінкеру або 30,0 мас.% при максимальній заміні вугілля (рис. 3.9, в, рис. 3.10, б).

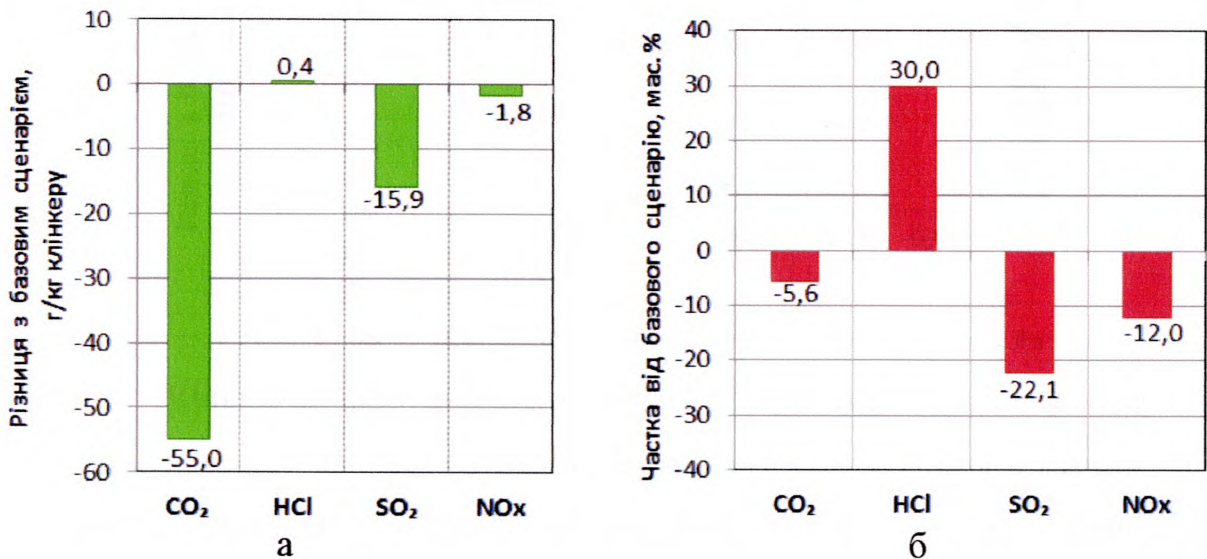


Рис. 3.10. Кількість забруднюючих речовин, що утворюються у разі заміни 30 % е.е. вугілля альтернативним паливом (20 % е.е. зношені автомобільні шиши + 10 % е.е. ТП-1) в обертовій печі мокрого способу випалу клінкеру

Кількість SO_2 і NO_x , що потенційно утворюються за рахунок заміни 30 % вугілля альтернативним паливом знизиться відповідно на 15,9; 1,8 г/кг клінкеру або на 22,1; 12,0 мас.%. Слід зазначити, що при згоранні ТП-1 виділятиметься більша кількість NO_x , ніж при згоранні вугілля, однак, зношені автомобільні шини характеризуються нижчим потенціалом

утворення NO_x при згоранні, що при спільному спалюванні цих палив дозволяє зменшити утворення NO_x (рис. 3.9, г).

Моделюванням заміни 30 % е.е. вугілля зношеними автомобільними шинами (20 % е.е.) і ТП-1 (10 % е.е.) виявлено, що з паливом за таких умов надходитиме більше на 7,9 та 178,9 г/т купруму і цинку відповідно (рис. 3.11). Кількість As, Cd, Cr, Hg, Ni і Pb, що надходитиме з паливом в обортову випалювальну піч мокрого способу випалу знизиться порівняно з використанням самого кам'яного вугілля.

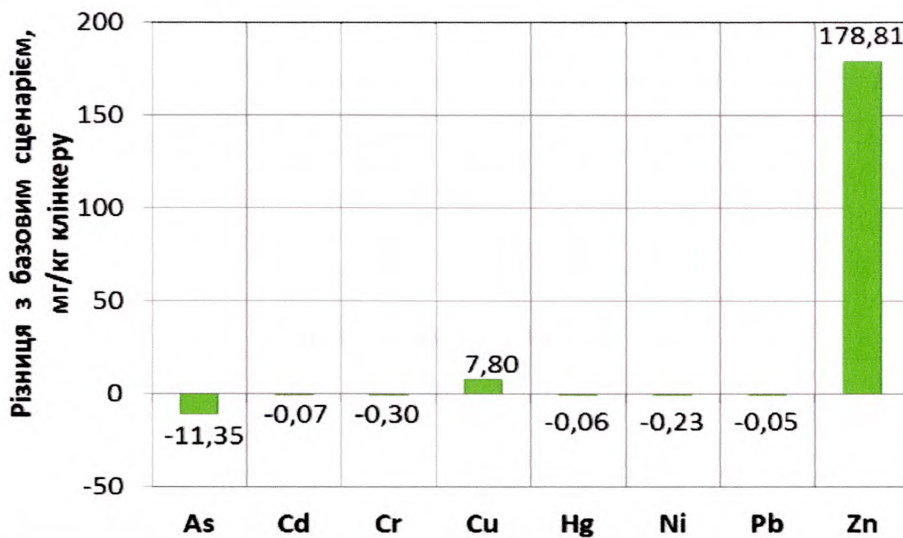


Рис. 3.11. Кількість забруднюючих речовин, що надходить в обортову випалювальну піч мокрого способу випалу клінкеру у разі заміни 30 % е.е. вугілля альтернативним паливом (20 % е.е. зношені автомобільні шини + +10 % е.е. ТП-1)

Встановлено, що тверде альтернативне паливо ТП-1 порівняно з вугіллям потенційно зменшує кількість усіх досліджуваних елементів-домішок, що потрапляють з паливом в обортову випалювальну піч. Використання зношених автомобільних шин як альтернативного палива (заміна 20 % е.е. кам'яного вугілля) потенційно зменшує надходження As, Cd та Hg з паливом відповідно на 7,25; 0,03 і 0,02 мг/кг клінкеру. Слід звернути увагу на надходження Cr, Cu, Ni, Pb і особливо значне – Zn у разі заміни вугілля зношеними шинами. Приблизно 99,97 мас.% цинку затримується в

обертівій печі і входить у склад клінкеру. Частина йонів Zn^{2+} може заміщувати йони Ca^{2+} в кристалічній ґратці цементних мінералів з утворенням твердих розчинів алюмоферитів кальцію у процесі мінералоутворення в обертівій печі. Зола від спалювання зношених автомобільних шин містить ортосилікат цинку (віллеміт, Zn_2SiO_4), що підтверджують результати рентгено-фазового аналізу зразків золи зношених автомобільних шин (див. рис. 3.5, а). Разом з тим, результати досліджень [153] свідчать про те, що присутність ZnO у портландцементному клінкері позитивно впливає на міцнісні властивості в'язучого.

Наведені у розділі основні результати досліджень у повній мірі відображені у публікаціях [154–166].

Висновки до розділу

1. Дослідженнями залежності калорійності горючих відходів від вологості встановлено, що для використання як компонента альтернативного палива відходи оброблення макулатури слід досушувати. Експериментально доведено, що при зберіганні відходів оброблення макулатури на критих бетонних або асфальтованих площадках ($t=5-12\text{ }^\circ\text{C}$) або у приміщенні ($t=12-14\text{ }^\circ\text{C}$) протягом 8 діб, їх вологість зменшувалася з 46 до 6–8 мас. %.

2. Запроектовано оптимальні з точки зору екологічної безпеки склади твердого альтернативного палива для цементної промисловості (нижча теплота згорання – 20–27 МДж/кг) на основі відходів оброблення макулатури, відходів тари пластикової дрібної використаної і тирси деревинної, яке за нижчою теплою згорання, зольністю, вологістю і вмістом шкідливих елементів не поступається відомим закордонним аналогам.

3. Встановлено, що основними компонентами золи зразків природного і альтернативного палив є SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 і CaO , які, як і сировинні матеріали,

створюють основні фази клінкеру. Зі збільшенням частки зношених автомобільних шин у паливній суміші від 5 до 40 % е.е. кількість золи палива залишалася практично незмінною, а в її складі з лінійною залежністю збільшувався вміст Fe_2O_3 , SO_3 , ZnO та зменшувався – Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , Na_2O , CaO , TiO_2 , CuO , MgO . У разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом ТП-1, зольність паливної суміші зменшувалася приблизно на 0,1 мас.% на кожен відсоток в енергетичному еквіваленті заміни вугілля. У золі палива збільшувалася частка Fe_2O_3 , Na_2O , CaO , P_2O_5 , MgO , CuO , а вміст Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , K_2O і TiO_2 – зменшувався.

4. Дослідженнями безпечної кількості співспалюваного з вугіллям альтернативного палива встановлено, що кількість зношених автомобільних шин, які можна безпечно співспалювати в обертовій печі згідно з вимогами Групи “Lafarge” обмежується вмістом цинку і становить 40 мас.%, а згідно з вимогами EURITS – вмістом сульфуру і становить 31 мас.%. Оскільки тверде альтернативне паливо ТП-1 розроблене відповідно до вимог Групи “Lafarge” і EURITS, за вмістом досліджуваних шкідливих компонентів у складі не має обмежень щодо використання як альтернативного палива в обертових печах.

5. Моделюванням спалювання паливної суміші кам'яного вугілля і альтернативного палива у процесі виробництва портландцементного клінкеру визначено кількості забруднюючих речовин, що потенційно утворюються та надходять в обертovu випалювальну піч мокрого способу. Встановлено, що у разі заміщення частки вугілля (30 % е.е.) альтернативним паливом (20 % е.е. зношені автомобільні шини + 10 % е.е. ТП-1) потенційне утворення CO_2 від згорання палива скоротиться на 55,0 кг/т клінкеру (5,6 мас.%), SO_2 – на 15,9 кг/т клінкеру (22,1 мас.%), NO_x – на 1,8 кг/т клінкеру (12,0 мас.%), а HCl – підвищиться на 0,4 кг/т клінкеру (30,0 мас.%). За таких умов з паливом у випалювальну піч надходитиме більше на 7,8 мг/кг портландцементного клінкеру купруму та значно більше цинку (178,8 мг/кг клінкеру), а кількість As , Cd , Cr , Hg , Ni і Pb знизиться порівняно з використанням лише кам'яного вугілля.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СПІВСПАЛЮВАННЯ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ І АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПАЛИВА НА ВИКИДИ ОБЕРТОВИХ ВИПАЛЮВАЛЬНИХ ПЕЧЕЙ

4.1. Розрахунок потенційних викидів забруднюючих речовин від спільного спалювання кам'яного вугілля і альтернативного палива

У потоці викидів обертових печей виокремити забруднюючі речовини, що утворюються від згорання палива при випалі портландцементного клінкеру надзвичайно складно (рис. 4.1). З цієї причини, для оцінювання кількості забруднюючих речовин, що утворюються від згорання палива (кам'яне вугілля, зношені автомобільні шини, ТП-1) у процесі випалювання клінкеру в обертовій печі використано розрахункову методику EURITS [152].

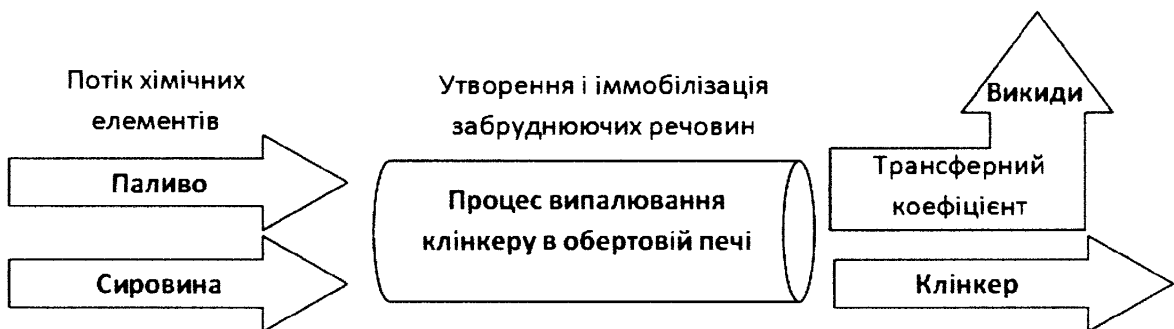


Рис. 4.1. Схематичне зображення матеріальних потоків у процесі випалювання клінкеру в обертовій печі

У цементній промисловості поширене багатоступеневе очищення викидів. На першому етапі використовують пилоосаджувальні камери, шахти, циклони, пізніше – рукавні фільтри і електрофільтри. Вловлені суспендовані тверді частинки, недиференційовані за складом повертаються у виробничий процес. При випалюванні портландцементного клінкеру важкі

метали майже повністю іммобілізуються у структурі клінкерних мінералів, а їх вимивання з затверділого бетону практично не відбувається [64–69].

Кількість продуктів горіння палива розраховували за формулою 3.3. Питомі викиди в атмосферне повітря забруднюючих речовин від використання палива визначали за формулою:

$$A_{ij} = \frac{(V_m \cdot v_{ij} \cdot \rho_j \cdot TK_j)}{100\%}, \quad (4.1)$$

де A_{ij} – питомі викиди j -ї забруднюючої речовини від використання i -го палива, кг/т_{палива};

V_m – молярний об'єм, м³/моль;

v_{ij} – кількість речовини, моль/кг_{палива};

ρ_j – густина j -ї забруднюючої речовини, кг/м³;

TK_j – трансферний коефіцієнт j -ї забруднюючої речовини, % (табл. 4.1) [101, 152, 167].

Питомі викиди забруднюючих речовин від використання палива при виробництві портландцементного клінкеру визначали за формулою:

$$B_{ij} = \frac{A_{ij} \cdot Q_{кл}}{Q_i}, \quad (4.2)$$

де B_{ij} – питомі викиди j -ї забруднюючої речовини від використання i -го палива при виробництві портландцементного клінкеру, кг/т_{кл};

A_{ij} – питомі викиди j -ї забруднюючої речовини від використання i -го палива, кг/т_{палива};

Q_i – нижча теплота згорання i -го палива, ГДж/т_{палива};

$Q_{кл}$ – питомі витрати тепла на випал клінкеру, ГДж/т_{кл}.

Вміст забруднюючих речовин від згорання палива у відхідних газах визначали за формулою:

$$C_{ij} = \frac{B_{ij} \cdot G \cdot 10^6}{V_{в.з.}}, \quad (4.3)$$

де C_{ij} – вміст j -ї забруднюючої речовини від використання i -го палива у відхідних газах, мг/м³;

B_{ij} – питомі викиди j -ї забруднюючої речовини від використання i -го палива при виробництві портландцементного клінкеру, кг/т_{кл};

$V_{в.г.}$ – об'єм викидів відхідних газів з обертової випалювальної печі, м³/год;

G – продуктивність обертової випалювальної печі, т_{кл}/год.

Таблиця 4.1

Трансферні коефіцієнти окремих хімічних елементів і сполук [138]

Забруднююча речовина	Трансферний коефіцієнт, %
CO ₂	100,00
HCl	2,25
SO ₂	3,87
NO _x	1,29
As	0,01
Cd	2,00
Cr	0,03
Cu	0,04
Hg	50,00
Ni	0,04
Pb	0,65
Zn	0,07

У дослідженнях використано лінійні моделі переміщення забруднюючих речовин, що означає, що лінійні трансферні функції між їх надходженням і викидами в атмосферу є визначеними. Ці трансферні функції дозволяють пов'язати зміни в надходженнях зі змінами викидів. Наприклад, знаючи трансферну функцію сульфуру, можна обчислити зміну вмісту сульфуру у відхідних газах у результаті зміни кількості надходження сульфуру в обертову випалювальну піч, викликані змінами його вмісту у паливній суміші.

Проведено розрахунки потенційних викидів забруднюючих речовин, що утворюються від згорання палива (кам'яне вугілля, зношені автомобільні шини, ТП-1) для типової обертової печі 4x150 м мокрого способу

виробництва, продуктивністю 34 т_{кл}/год, об'єм відхідних газів – 350000 м³/год або 10294 м³/т клінкеру. За результатами розрахунків побудовано стовпчикові гістограми з накопиченням, суміщені з таблицями значень потенційних викидів забруднюючих речовин від згорання палива (рис. 4.2, рис. 4.3) в обертовій печі мокрого способу виробництва. Змодельовані варіанти згорання природного і альтернативного палива у кількості: кам'яне вугілля – 100–70 % е.е., зношені автомобільні шини – 0–20 % е.е., ТП-1 – 0–10 % е.е.

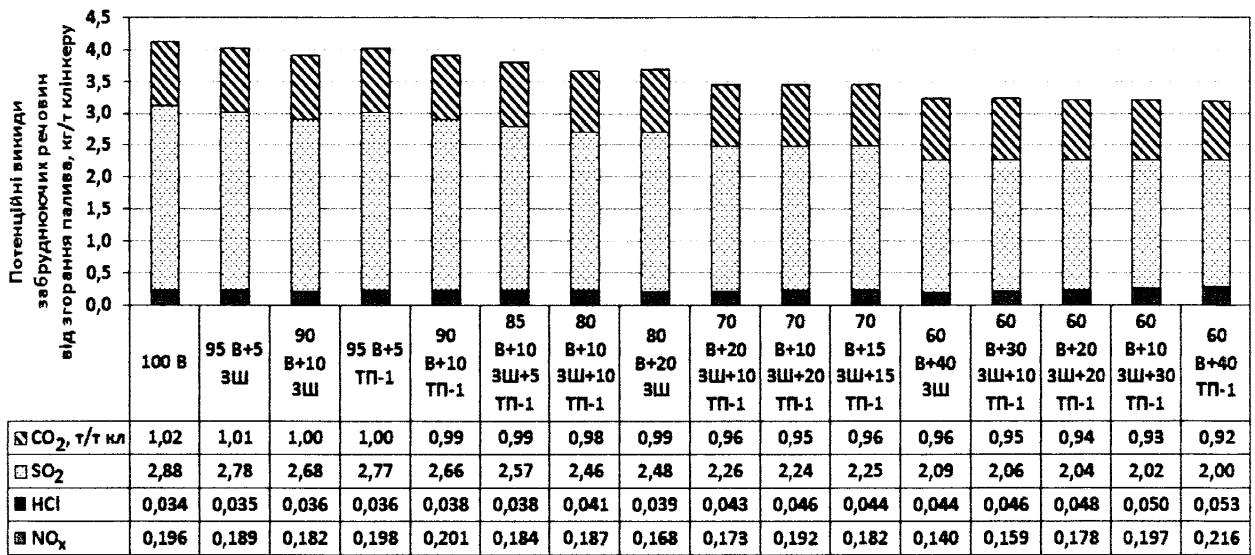


Рис. 4.2. Потенційні викиди CO₂, HCl, SO₂, NO_x від згорання палива в обертовій печі мокрого способу: В – кам'яне вугілля, ЗШ – зношені автомобільні шини

Як це видно з рис. 4.2, використання альтернативного палива – зношених автомобільних шин і ТП-1 окремо чи разом, сприяє зниженню потенційних сумарних викидів CO₂, HCl, SO₂, NO_x порівняно зі спалюванням виключно кам'яного вугілля. У разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом потенційні викиди SO₂ скорочувалися на 0,1–0,9 кг/т кл., CO₂ – на 8–99 т/т кл., HCl – збільшувалися на 0,001–0,019 кг/т кл. У разі заміщення 10–20 % е.е. кам'яного вугілля зношеними шинами або 15–30 % е.е. шинами і ТП-1 потенційні викиди NO_x зменшувалися на 0,014–0,028 та 0,004–0,037 кг/т кл. відповідно.

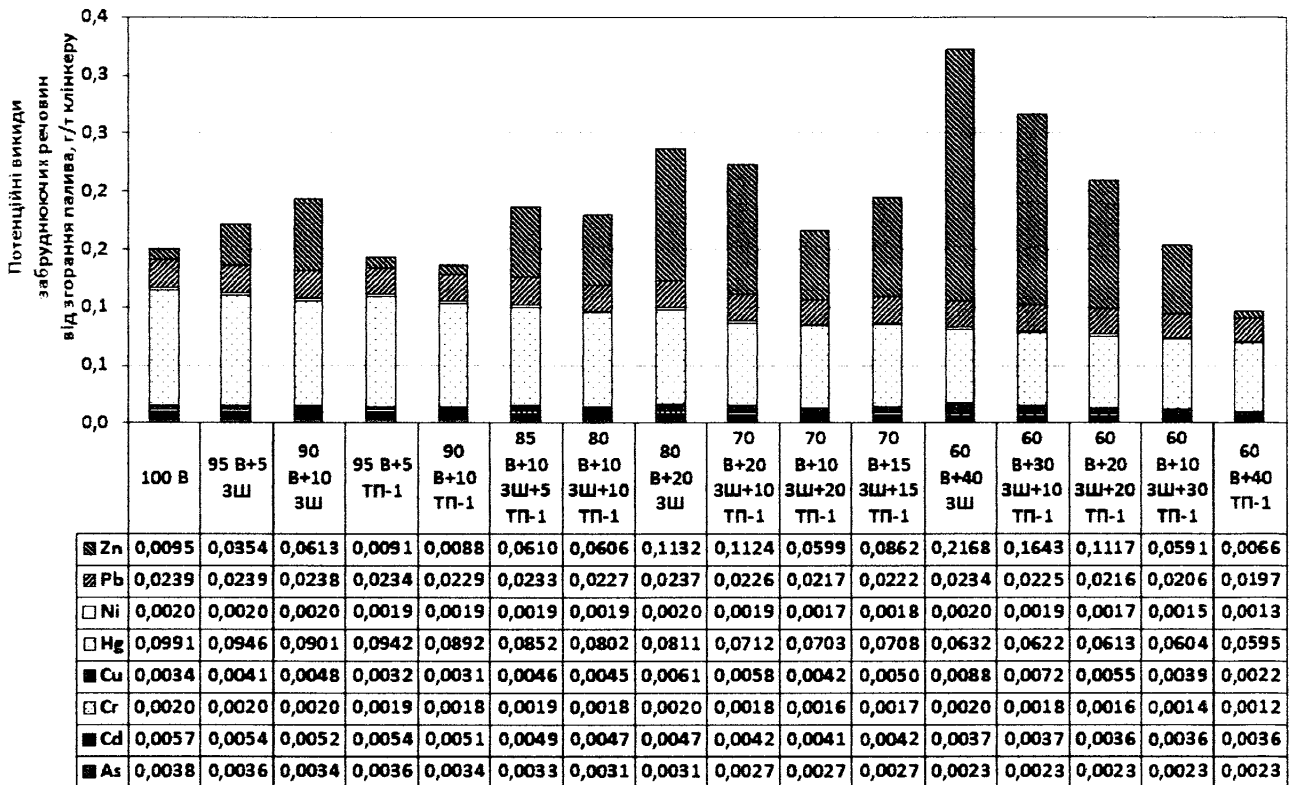


Рис. 4.3. Потенційні викиди важких металів від згорання палива в обортовій печі мокрого способу: В – кам'яне вугілля, ЗШ – зношені автомобільні шини

Як видно з рис. 4.3, сумарні потенційні викиди важких металів крім Zn і Cu знижувалися у разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом. Потенційні викиди Zn і Cu пов'язані з їх підвищеним вмістом у складі зношених автомобільних шин. У разі заміщення 5–10 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом ТП-1, викиди Zn незначно зменшуються, порівняно з викидами при згоранні самого кам'яного вугілля.

Проведено розрахунки викидів діоксиду сірки у повітря від використання природного палива (кам'яне вугілля) та у разі його заміщення альтернативним паливом (зношені автомобільні шини, ТП-1) для встановлення оптимальної кількості спільного використання природного і альтернативного палива без перевищення технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин із устаткування (установок) для виробництва цементного клінкера в обортових випалювальних печах,

виробнича потужність яких перевищує 500 т на день [42] (див. табл. Б.1, Додаток Б).

Діоксид сірки може утворюватися у пічній системі зі сполук сірки присутніх у сировинних матеріалах і паливі. Тому в технологічних нормативах [42], в залежності від вмісту сірки сировину поділяють на малосірчисту – вміст $\text{SO}_3 < 0,3$ мас.%; нормальну – вміст $\text{SO}_3 0,3-0,8$ мас.%; високосірчисту – вміст $\text{SO}_3 \geq 0,8$ мас.%. У разі, якщо підприємство або компанія доведуть, що вміст у сухих відхідних газах діоксиду сірки, що утворюватиметься при спалюванні відходів або біомаси в обертових випалювальних печах не перевищуватиме 50 мг/м^3 , застосовують технологічні нормативи в залежності від сірчистості сировини. Згідно з технологічними нормативами [42], у разі спільного спалювання з вугіллям відходів як альтернативного палива вміст SO_2 у сухих відхідних газах обертових печей не повинен перевищувати 50 мг/м^3 . Визначено частку діоксиду сірки у потенційних сумарних викидах, що утворювалися від згорання кам'яного вугілля і від згорання альтернативного палива (зношені автомобільні шини, ТП-1) в обертовій випалювальній печі мокрого способу з вищезазначеними характеристиками (рис. 4.4).

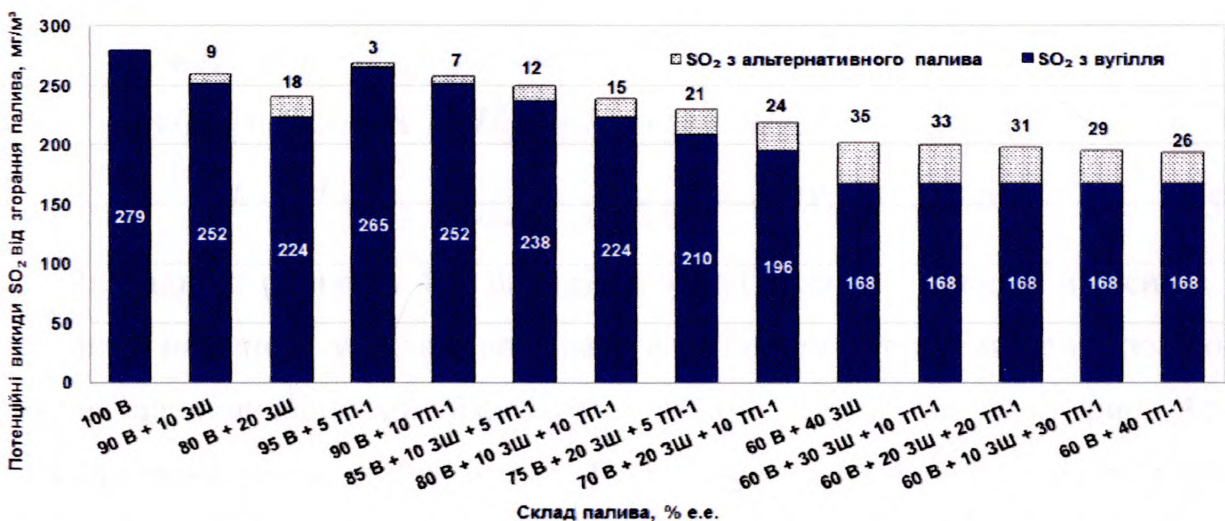
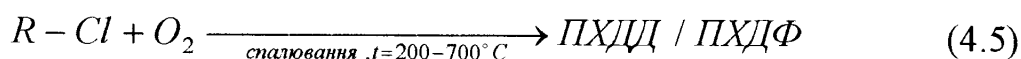
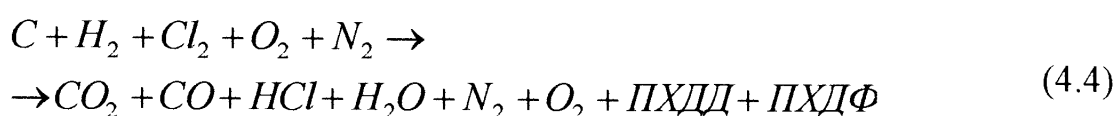


Рис. 4.4. Потенційні викиди SO_2 від згорання кам'яного вугілля і альтернативного палива в обертовій печі мокрого способу: В – кам'яне вугілля, ЗШ – зношені автомобільні шини

Як видно з рис. 4.4, частка діоксиду сірки у потенційних сумарних викидах, що утворюються від згорання альтернативного палива (10–40 % е.е. зношені автомобільні шини, 5–40 % е.е ТП-1) в обертовій випалювальній печі мокрого способу не перевищує нормативних значень 50 мг/м^3 , що дозволяє застосовувати технологічний норматив викидів SO_2 залежно від вмісту сульфуру у кам'яному вугіллі чи сірчистості сировинних матеріалів.

4.2. Розрахунок потенційних викидів діоксинів і фуранів від цементного виробництва

Викиди забруднюючих речовин, що утворюються при згоранні відходів, безпосередньо залежать від хімічного складу відходів і подачі повітря. Неоднорідність твердих міських відходів порушує стабільність процесу згорання і, відповідно, умови для утворення діоксинів та фуранів можуть змінюватися в залежності від складу відходів та умов горіння. Таким чином, процес утворення діоксинів і фуранів при спалюванні відходів описують рівняння 4.4 і 4.5.



Як видно з рівняння 4.5, передумовою утворення і викидів діоксинів і фуранів є наявність у складі спалюваної речовини хлорорганічної сполуки (наприклад поліхлоровані біфеніли – ПХБ). Як це видно з рис. 4.5, співспалювання відходів, що містять ПХБ, в обертових випалювальних печах забезпечує оптимальні температурні умови їх термічного знешкодження з огляду на утворення і руйнування ПХДД/ПХДФ, порівняно з іншими установками (піроліз, сміттєспалювальні заводи).

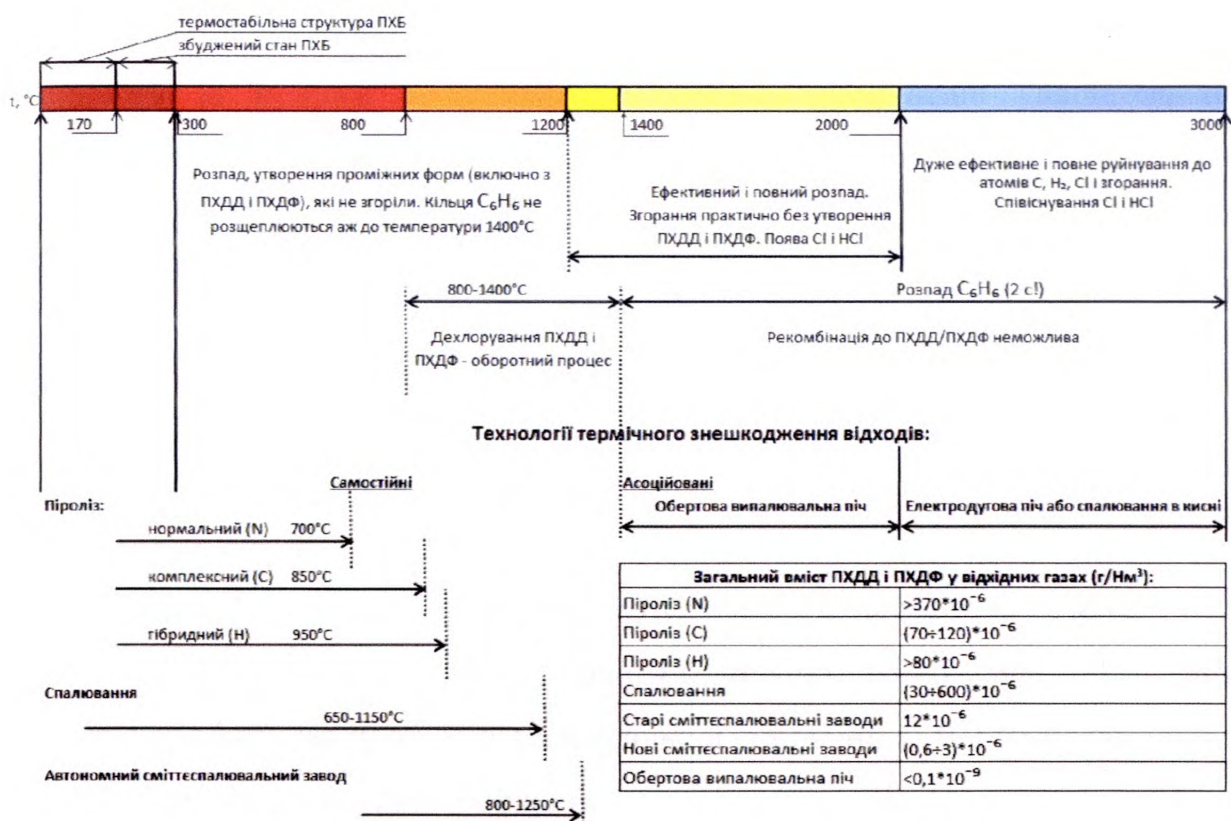


Рис. 4.5. Вплив температур та умов згорання відходів на поведінку ПХДД/ПХДФ (побудовано згідно з даними [76])

Технологія виробництва портландцементного клінкеру передбачає роботу обертової випалювальної печі в температурному діапазоні $1500-1800^{\circ}C$ газового потоку у зоні спікання. Це температурний діапазон повного руйнування ПХДД і ПХДФ. Конструкція корпусу обертової печі – довжина від 80 до 250 м, діаметр 4–8 м, час перебування газів у зоні спікання клінкеру становить 2–5 с. Багато тестів показали, що величина DRE (Destruction and Removal Efficiency – ефективність руйнування і вилучення (органічних сполук)) для обертових печей становить 99,99–99,9999 % [76].

Визначення потенційних викидів ПХДД/ПХДФ розрахунковим способом здійснено з використанням Стандартизованої методики з виявлення і кількісного оцінювання джерел діоксинів і фуранів підпрограми ЮНЕП з хімічних речовин [112] та з використанням даних держкомстату України щодо обсягів виробництва цементу в Україні [168]. Викиди ПХДД/ПХДФ у повітря співвідносяться з одиницею продукції і залежать від

концентрації ПХДД/ПХДФ у димових газах та від їх кількості. У печах, які працюють за мокрим способом, утворюється приблизно удвічі більше відхідних газів, ніж у печах сухого способу. Згідно з методикою [112], річна інтенсивність джерела викиду розраховується за формулою:

$$E = E_F \times A_R, \quad (4.6)$$

де E – річна емісія діоксинів і фуранів, г ТЕ/рік;

E_F – фактор емісії, мкг ТЕ/т;

A_R – продуктивність джерела, т/рік.

Потенційні викиди ПХДД/ПХДФ від виробництва цементу у Львівській області – 0,127 г ТЕ/рік (рис. 4.6), що становило менше 24 % емісії у галузі виробництва продукції з мінеральної сировини та 0,2 % від загальних викидів діоксинів і фуранів в області.

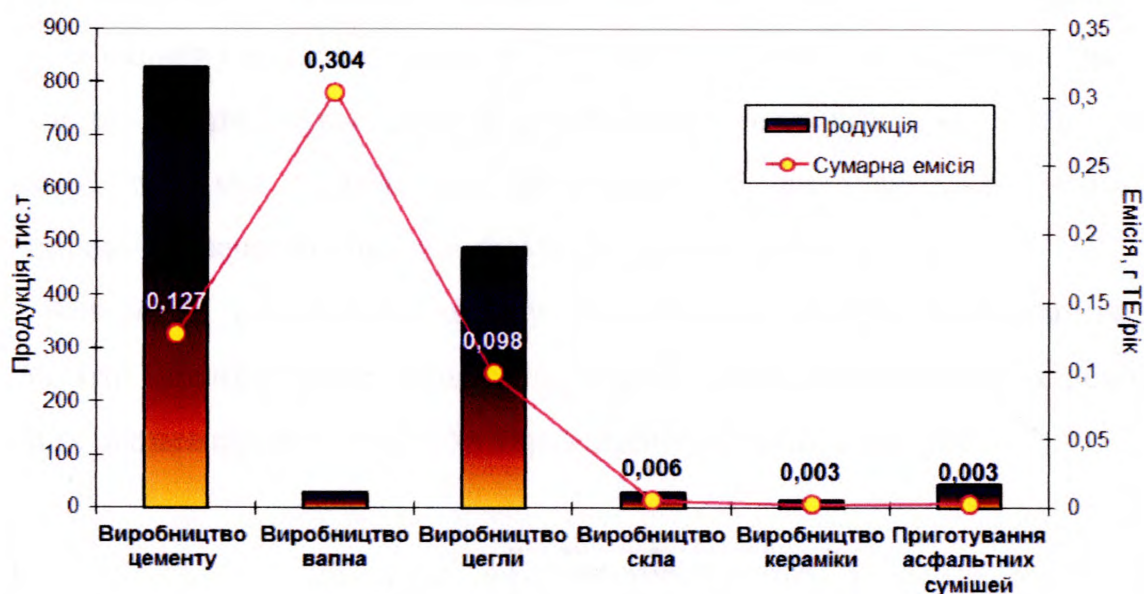


Рис. 4.6. Виробництво продукції з мінеральної сировини та емісія діоксинів і фуранів у Львівській області

На жаль, на сьогодні відсутні фактори емісії діоксинів і фуранів для обортових випалювальних печей у разі використання альтернативного палива на основі горючих відходів. Згідно з технологічними нормативами допустимих викидів забруднюючих речовин [42] для усіх нових обортових

печей у разі спільного спалювання у них з вугіллям чи природним газом альтернативного палива передбачено обмеження вмісту ПХДД/ПХДФ у відхідних газах до $0,1 \text{ нг TE/м}^3$. Однак визначення вмісту цих токсинів у складі відхідних газів на існуючих установках не передбачено.

4.3. Оцінювання впливу на довкілля заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом

Оцінювання і порівняння впливу на довкілля використання вугілля та співспалювання горючих відходів як альтернативного палива проведено згідно з методикою IMPACT 2002+ (ver. 2.1) [143]. Випалювання портландцементного клінкеру складається з двох паралельних процесів – згорання палива і випалу сировини. Усі наведені результати прогнозу впливу на довкілля не враховують викиди від випалювання сировинних компонентів клінкеру, оскільки вважається, що вони не впливають на кількість забруднюючих речовин, що утворюються при згоранні палива.

Алгоритм оцінювання впливу на довкілля полягає у перемноженні результатів інвентаризації процесу (кількості спожитих/емітованих речовин із різних елементарних потоків) з характерними факторами (рис. 4.7).

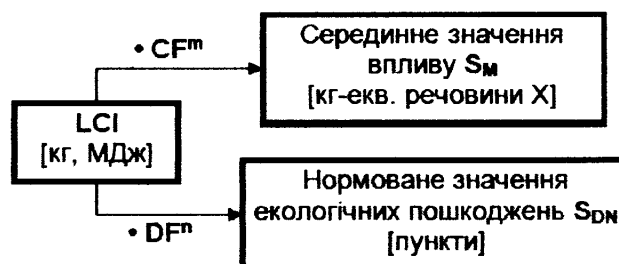


Рис. 4.7. Алгоритм оцінювання впливу на довкілля, де:

LCI – елементарний потік;

CF^m – серединний характерний фактор [кг-екв речовини X/кг емісії];

DF^n – нормований фактор пошкоджень [пункти/кг викидів]

У результаті інвентаризації процесу згорання палива (кам'яне вугілля, зношені автомобільні шини, ТП-1) в обертовій печі (етап I) виявлено забруднюючі речовини (рис. 4.8), які зв'язуються через серединні категорії (етап II) з категоріями пошкоджень (етап III) довкілля.

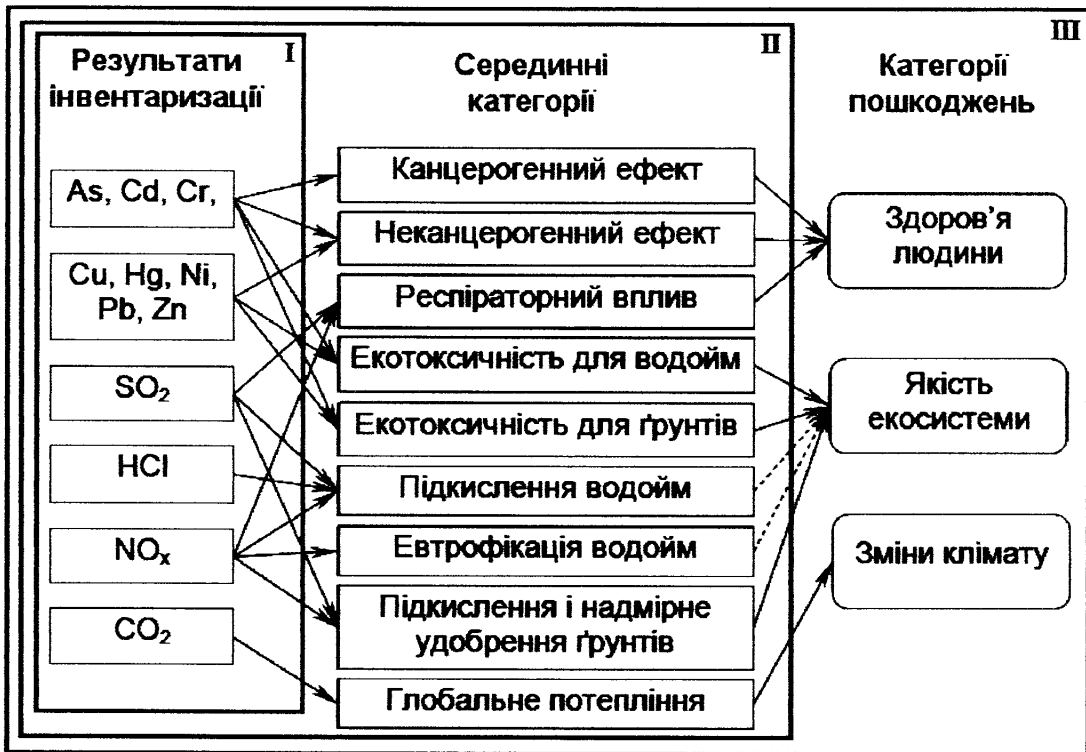


Рис. 4.8. Загальна схема оцінювання впливу на довкілля згорання палива в обертових випалювальних печах за методикою IMPACT 2002+

Як видно з рис. 4.8, забруднюючі речовини у більшості випадків здійснюють негативний вплив одразу на декілька процесів у довкіллі. Пунктирними стрілками представлені шляхи впливу між серединними категоріями і категоріями пошкоджень, які, як передбачається, існують, але кількісно не змодельовані, через обмеженість інформації. На основі даних про вміст окремих хімічних елементів та енергетичні характеристики кам'яного вугілля, зношених шин і твердого альтернативного палива ТП-1 з суміші відходів оброблення макулатури, відходів тари пластикової дрібної використаної і тирси деревинної (див. табл. 3.6) проведено інвентаризацію

процесу згорання палива, необхідного для одержання однієї тонни клінкеру в обертовій випалювальній печі.

4.3.1. Оцінювання потенційного негативного впливу спалювання палива на рівні серединних категорій. За результатами інвентаризації викидів (рис. 4.8), пов'язаних зі спалюванням палива, оцінено потенційний вплив на довкілля на рівні серединних категорій від згорання кам'яного вугілля, зношених автомобільних шин і ТП-1. Як видно з рис. 4.9, негативний вплив на довкілля, пов'язаний з глобальним потеплінням найвищий у разі спалюванням кам'яного вугілля і менший на 24 та 15 % у разі згорання ТП-1 і зношених автомобільних шин відповідно.

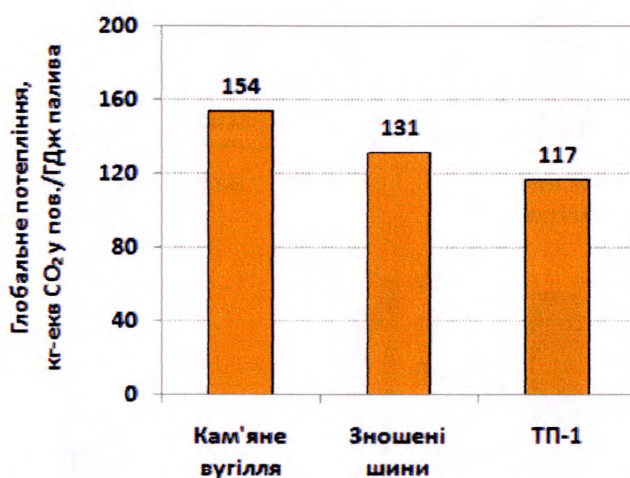


Рис. 4.9. Потенційний негативний вплив згорання різних палив на глобальне потепління

Для визначення токсичності для людини (канцерогенний і неканцерогенний ефект) і екотоксичності для водойм і ґрунтів досліджено вплив 8 важких металів: арсену (As), кадмію (Cd), хрому (Cr), міді (Cu), ртуті (Hg), нікелю (Ni), свинцю (Pb) і цинку (Zn), які є найбільш пріоритетними для розрахунків токсичності [169]. Для різних категорій впливу токсичності різні важкі метали мають основне значення, як це видно на рис. 4.10, б, г і рис. 4.11, б, г. Згідно з розрахунками, найбільший потенційний канцерогенний і неканцерогенний ефекти викликало згорання кам'яного вугілля (рис. 4.10, а, в), у якому підвищений вміст арсену і ртуті спричиняв

основний токсичний ефект (рис. 4.10, б, г). У разі згорання зношених автомобільних шин потенційний канцерогенний ефект викликаний вмістом хрому, а неканцерогенний ефект – вмістом цинку і ртуті у їх складі. Потенційний канцерогенний і неканцерогенний ефект від згорання ТП-1 становить відповідно $7,7 \cdot 10^{-6}$ і $1,3 \cdot 10^{-4}$ кг-екв. хлоретилену в пов./ГДж палива.

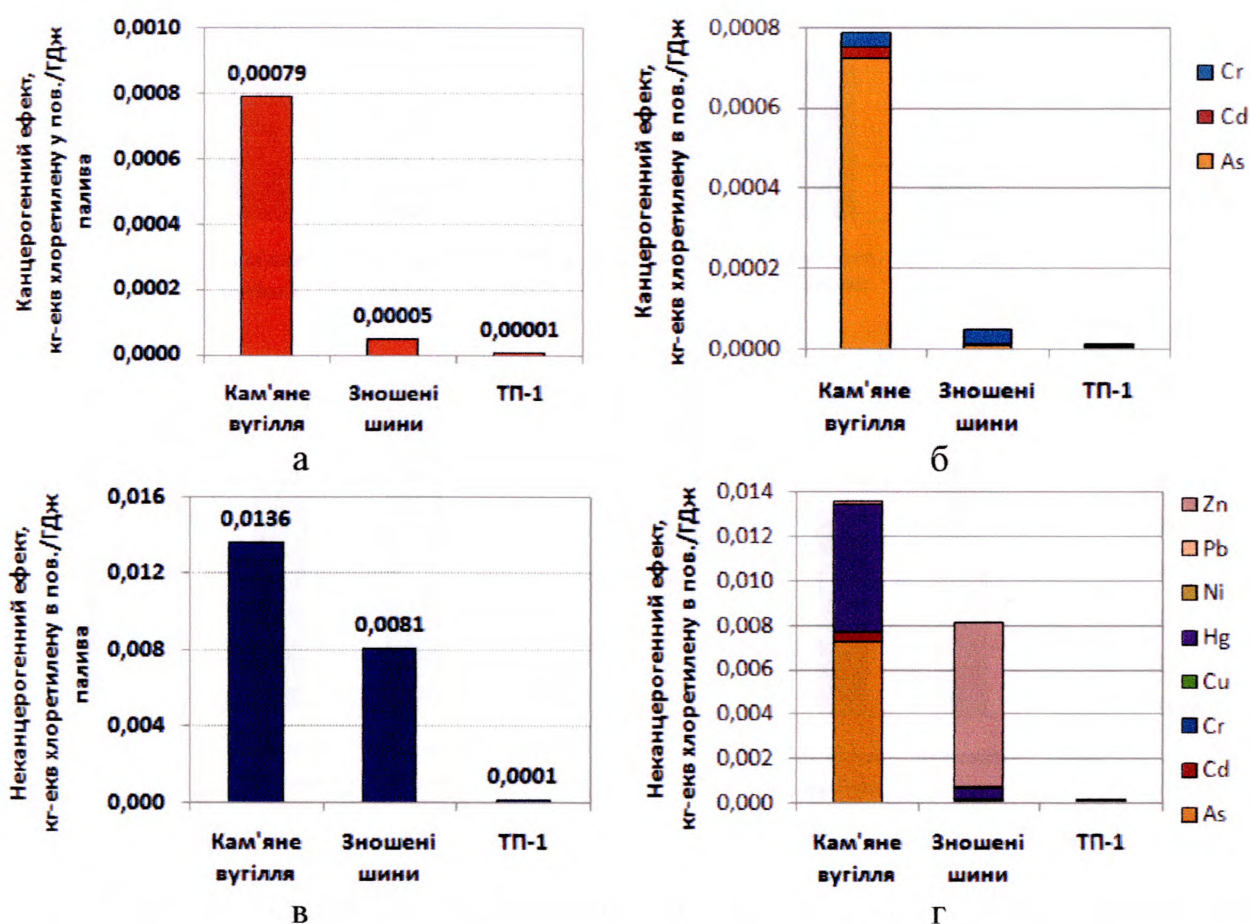


Рис. 4.10. Потенційний негативний вплив згорання різних палив на канцерогенний (а, б) і неканцерогенний ефект (в, г)

Серед досліджуваних палив найвагоміший вплив на екотоксичність для водойм і ґрунтів потенційно викликало згорання зношених автомобільних шин (рис. 4.11, а, в), у складі яких підвищений вміст цинку, міді і ртуті спричиняв основний токсичний ефект (рис. 4.11, б, г). Екотоксичність згорання кам'яного вугілля для ґрунтів і водойм зумовлена в основному

підвищеним вмістом ртуті та купруму (рис. 4.12, б, г). Потенційна екотоксичність для водойм згорання ТП-1 становила 0,4 кг-екв. триетиленгліколю у воду/ГДж, а екотоксичність для ґрунтів – 0,2 кг-екв. триетиленгліколю у ґрунт/ГДж.

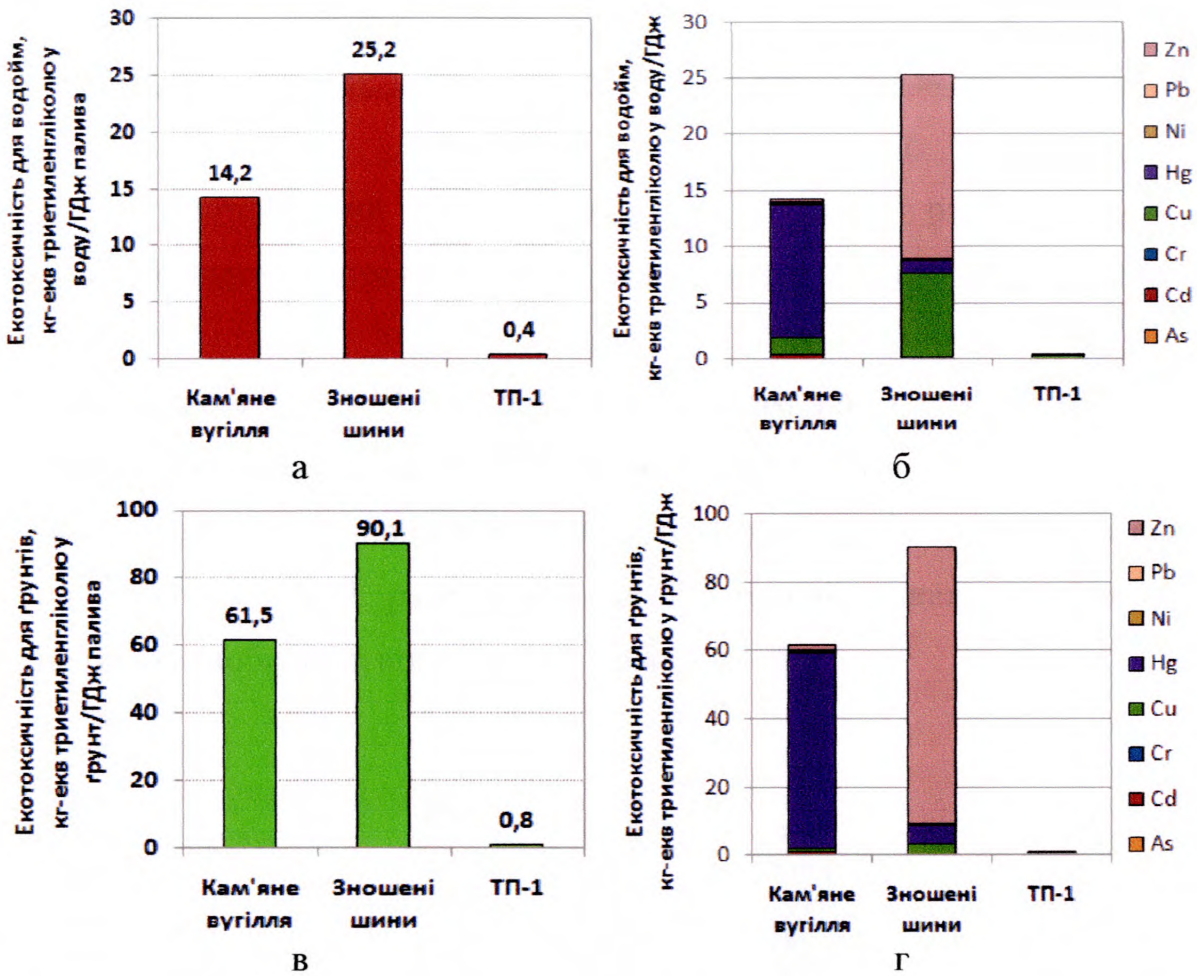


Рис. 4.11. Потенційний негативний вплив згорання різних палив на екотоксичність для водойм (а, б) і екотоксичність для ґрунтів (в, г)

Згорання кам'яного вугілля потенційно зумовлює у 3 рази вищий негативний вплив на підкислення водойм (рис. 4.12, а) та підкислення і надмірне удобрення ґрунтів (рис. 4.12, б) ніж згорання зношених автомобільних шин чи ТП-1. Потенційний вплив на підкислення водойм зношених шин і ТП-1 практично однаковий, а вплив ТП-1 на підкислення і надмірне удобрення ґрунтів у 1,5 рази більший ніж зношених шин.

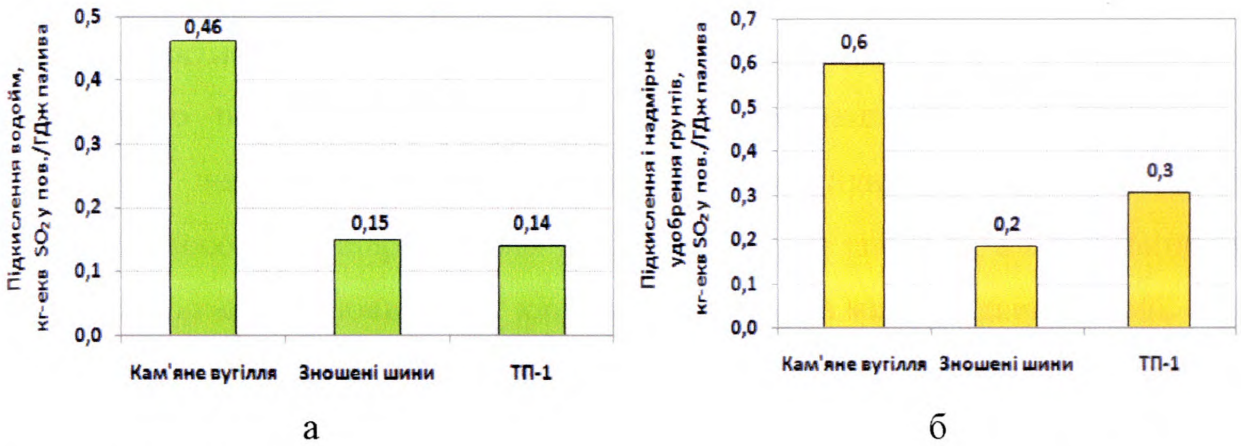


Рис. 4.12. Потенційний негативний вплив згорання різних палив на підкислення водойм (а) та підкислення і надмірне удобрення ґрунтів (б)

Як видно з рис. 4.13, а, згорання ТП-1 і кам'яного вугілля потенційно зумовлює приблизно у тричі вищий негативний вплив на евтрофікацію водойм порівняно зі зношеними шинами. Водночас, згорання кам'яного вугілля зумовлює у 3 рази вищий респіраторний вплив, ніж згорання зношених автомобільних шини чи ТП-1 рис. 4.14, б.

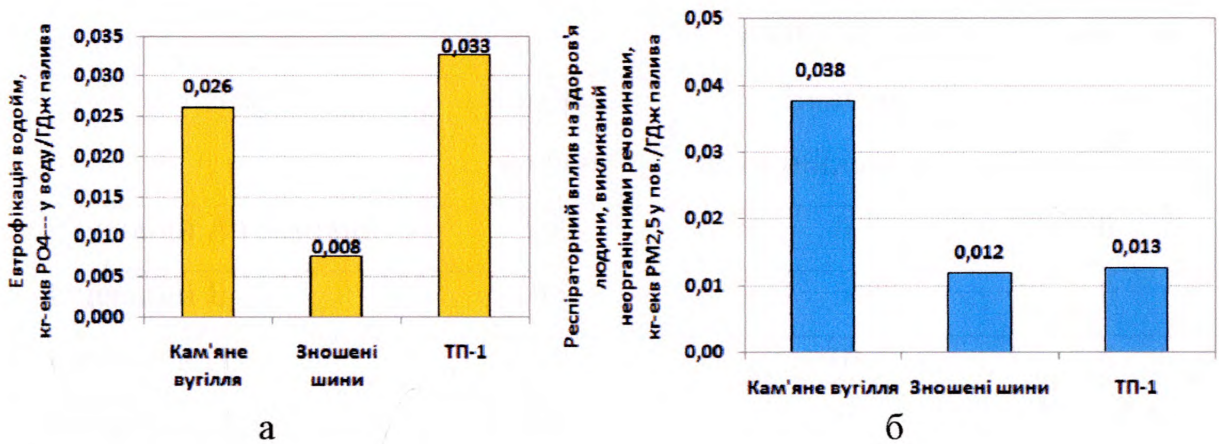


Рис. 4.13. Потенційний негативний вплив згорання різних палив на евтрофікацію водойм (а) та респіраторний вплив на здоров'я людини, викликаний неорганічними речовинами (б)

Витрата палива на випалювання клінкеру мокрим способом порівняно з сухим практично удвічі вища, об'єми викидів відхідних газів на тонну одержаного портландцементного клінкеру відповідно більші. Вплив на процеси у довкіллі представлений у відносних одиницях (%) для печей мокрого способу не відрізняється від печей сухого способу, а в абсолютних одиницях (кг-екв. речовини X/т клінкеру) цей вплив майже удвічі вищий.

Зведені результати оцінювання негативних впливів згорання палива в обертових випалювальних печах (кам'яне вугілля, вугілля і ТП-1) на окремі процеси у довкіллі за різними сценаріями (табл.4.2) представлено у відносних одиницях на рис. 4.14 та в абсолютних одиницях у табл. В.1 Додатка В. Чим вищі значення показника (рис. 4.14), тим більший вплив на довкілля чинить процес; від'ємні значення (нижче нульової відмітки) відображають кращий ефект з екологічної точки зору порівняно з базовим сценарієм.

Таблиця 4.2

Склади палива за різними сценаріями

Сценарій	Склад палива, % е.е.		
	Кам'яне вугілля	Зношені автомобільні шини	ТП-1
Сценарій А (базовий)	100	0	0
Сценарій Б	95	5	0
Сценарій В	90	10	0
Сценарій Д	80	10	10
Сценарій Е	70	15	15
Сценарій Є	60	20	20
Сценарій Ж	70	10	20
Сценарій З	60	10	30

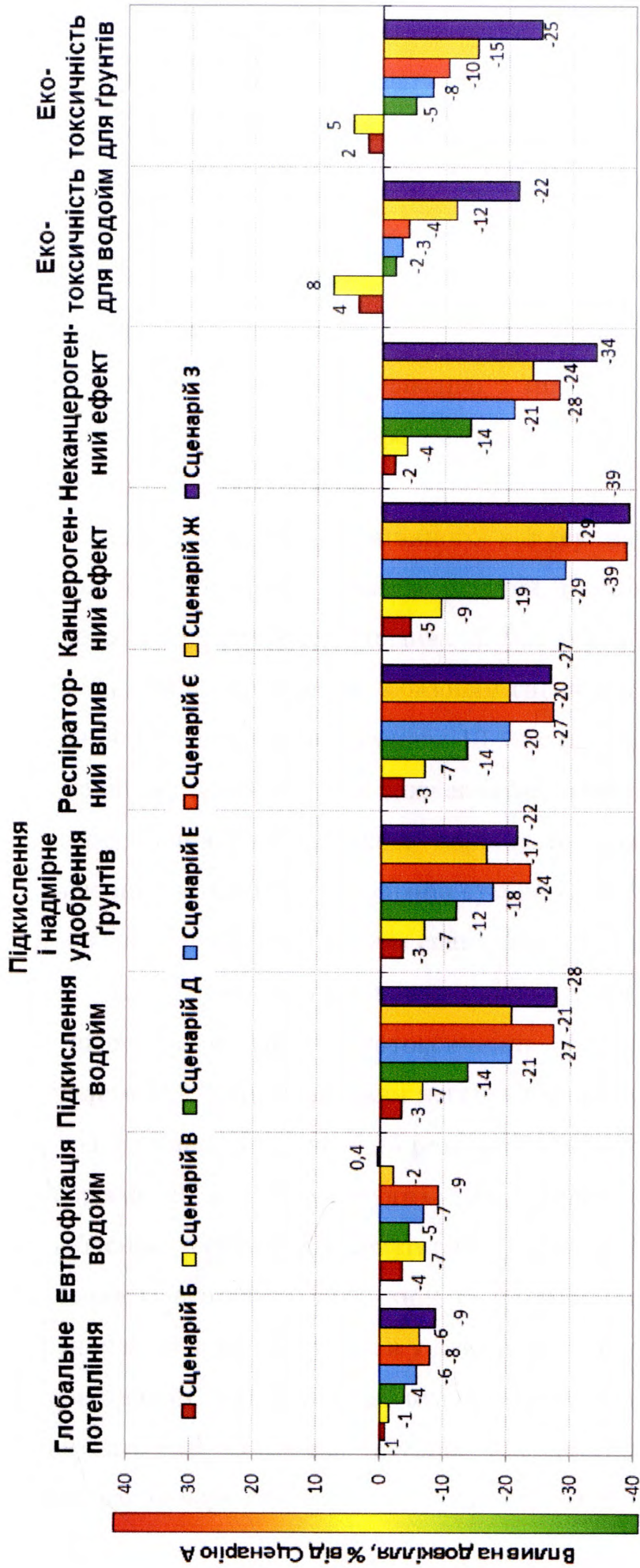


Рис. 4.14. Порівняння потенційного впливу спалювання палива в обертових випалювальних печах за різними сценаріями на негативні процеси у довкіллі

Як видно з табл. В.1 Додатка В і рис. 4.14, заміщення кам'яного вугілля 5–10 % е.е. зношених автомобільних шин (Сценарій Б і Сценарій В) потенційно збільшувало вплив на екотоксичність для водойм на 3,6–7,2 кг-екв. триетиленгліколю у воду/ $t_{кл}$ (4–8 %) і вплив на екотоксичність для ґрунтів на 9,5–18,9 кг-екв. триетиленгліколю у ґрунт/ $t_{кл}$ (2–5 %) порівняно зі Сценарієм А. Водночас, прогнозується зниження негативного впливу на глобальне потепління, евтрофікацію і підкислення водойм, підкислення і надмірне удобрення земель, респіраторний ефект і токсичність для людини порівняно з базовим сценарієм.

Задля зменшення негативного впливу на усі розглянуті процеси у довкіллі у роботі запропоновано Сценарій Д, оскільки використання 10 % е.е. твердого альтернативного палива ТП-1 потенційно знизить техногенний вплив на довкілля порівняно з базовим сценарієм та Сценаріями Б і В. У разі заміни 30 % е.е. кам'яного вугілля 10 % е.е. зношених шин і 20 % е.е. ТП-1 (Сценарій Ж) прогнозується зниження негативного впливу на усі серединні категорії впливу на довкілля порівняно з базовим сценарієм. У разі збільшення частки ТП-1 у паливній суміші до 30 % е.е. (Сценарій З) виявлено найбільше, порівняно з базовим сценарієм, потенційне зниження негативного впливу на глобальне потепління, підкислення водойм, канцерогенний і неканцерогенний ефект, екотоксичність для водойм і ґрунтів поряд з незначним (0,4 %) підвищенням негативного впливу на підкислення водойм.

Представлені на рис. 4.14 результати оцінювання впливу на довкілля за Сценаріями Д, Е і Є показують, що заміщення частки кам'яного вугілля розробленим твердим альтернативним паливом ТП-1 у рівних пропорціях зі зношеними автомобільними шинами потенційно знизить негативний вплив згорання палива на усі процеси у довкіллі порівняно з базовим сценарієм та з використанням вугілля і зношених автомобільних шин, що дозволить заміщувати 10–40 % е.е. вугілля альтернативним паливом у процесі випалювання портландцементного клінкеру.

4.3.2. Оцінювання потенційного негативного впливу спалювання палива на пошкодження довкілля. Результати обчислення показника пошкоджень кількісно представляють якісні зміни і є завершальним етапом оцінювання впливу досліджуваного процесу на довкілля (рис. 4.15). Нормовані значення пошкодження довкілля (S_{DN}), згідно з ІМРАСТ 2002+, подано у пунктах, які характеризують середньорічний вплив однієї особи на довкілля.

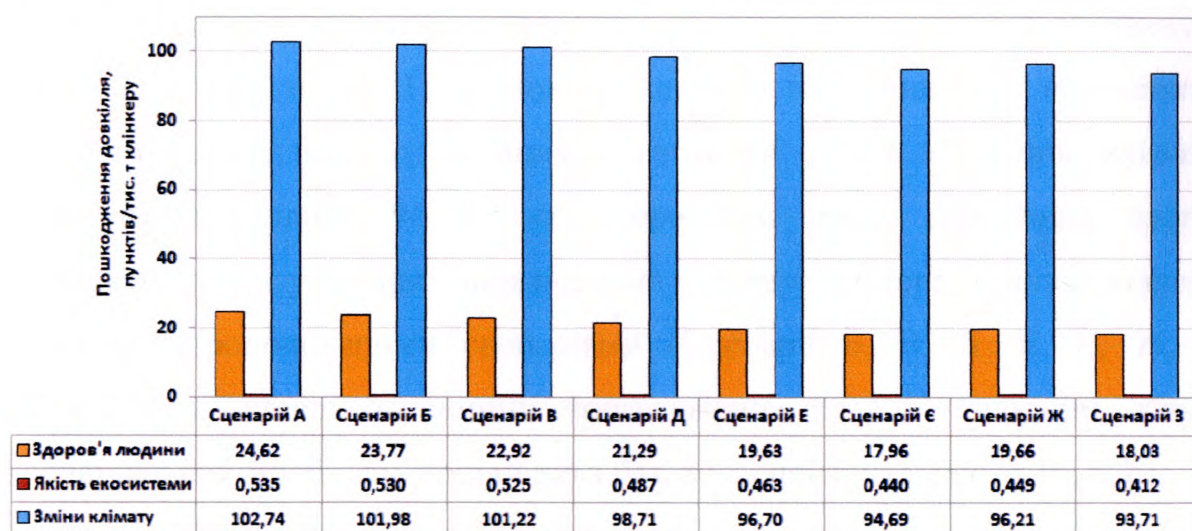


Рис. 4.15. Потенційний вплив згорання палива в обертових випалювальних печах мокрого способу за різними сценаріями на пошкодження довкілля

Як показано на рис. 4.8, усі дев'ять серединних категорій згруповані у три категорії пошкоджень довкілля. Категорія пошкодження “Здоров'я людини” представлена як сумісний вплив серединних категорій “Токсичність для людини” (канцерогенний і неканцерогенний ефект) та “Респіраторний вплив”. Категорія пошкодження “Якість екосистеми” є сумісним ефектом серединних категорій “Екотоксичність водойм”, “Екотоксичність ґрунтів” та “Підкислення і надмірне удобрення ґрунтів”. Слід зазначити, що загальна якість екосистеми у версії 2.1 ІМРАСТ 2002+ недооцінюється, оскільки підкислення та ефтрофікацією водойм не

приймають до уваги. Категорія пошкодження “Зміни клімату” відповідає серединній категорії “Глобальне потепління”.

Згорання палива при виробництві портландцементного клінкеру викликає найбільш значні потенційні пошкодження довкілля, пов’язані зі змінами клімату і здоров’ям людини (рис. 4.16). “Пункти” представляють відношення загальнорічної кількості пошкоджень довкілля, викликаних викидами у довкілля та видобутком корисних копалин до населення Європи. Згорання палива для виробництва 1 тис. т портландцементного клінкеру у типовій обертовій печі 4x150 м мокрого способу виробництва за наведеними сценаріями зумовлює потенційний негативний вплив на зміни клімату, еквівалентний впливу 94–103 осіб протягом року. Заміщення частки кам’яного вугілля у процесі випалювання клінкеру альтернативним паливом за усіма запропонованими сценаріями (Сценарії Б, В, Д, Е, Є, Ж, З) спричинятиме менші потенційні пошкодження здоров’я людини, якості екосистеми і змін клімату, порівняно з базовим сценарієм (рис. 4.16, а, б).

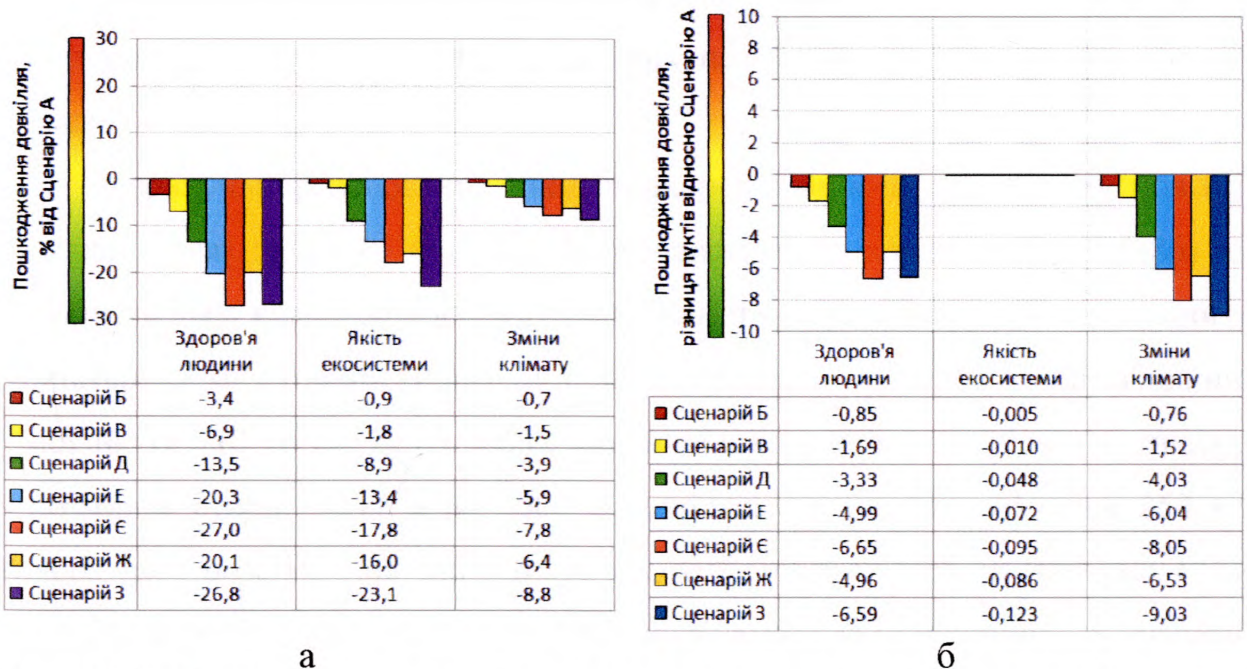


Рис. 4.16. Порівняння потенційного впливу згорання палива у відносних одиницях (а) та абсолютних одиницях (б) в печах мокрого способу випалу за різними сценаріями на пошкодження довкілля

У разі заміщення 40 % е.е. кам'яного вугілля 20 % е.е. зношених автомобільних шин і 20 % е.е. ТП-1 (Сценарій Є) спостерігалось найбільше зниження потенційного негативного впливу на здоров'я людини (27 % або 6,65 пункти) порівняно з базовим сценарієм (рис. 4.16, а, б). А у разі заміщення 40 % е.е. кам'яного вугілля 10 % е.е. зношених автомобільних шин і 30 % е.е. ТП-1 (Сценарій З) виявлено максимальне зниження потенційного негативного впливу на якість екосистеми (23,1 % або 0,123 пункти) та зміни клімату (8,8 % або 9,03 пункти). Використання твердого альтернативного палива поряд зі зношеними шинами для випалювання однієї тисячі тонн клінкеру за Сценарієм Д викликатиме менші на 3,2 пункти пошкодження здоров'я людини, на 0,05 пункти – якості екосистеми і на 3,3 пункти – змін клімату, порівняно з базовим сценарієм. Слід зазначити, що потенційний негативний вплив згорання палива на пошкодження довкілля за запропонованими сценаріями для печей сухого способу випалу вдвіччі нижчий ніж для печей мокрого способу випалу (рис. 4.16, б). Значення рівня пошкоджень довкілля подані у відносних одиницях (рис. 4.16, а) універсальні для печей сухого і мокрого способу випалу.

Розрахунки розсіювання шкідливих речовин в атмосферному повітрі виконані для печі № 6 ПАТ «Миколаївцемент» згідно з (ЗНД–86) з використанням комплексу «ЕОЛ(ГАЗ) 2000[h]», версія 3.1, рекомендованого Міністерством охорони навколишнього природного середовища України (лист №5185/18-10 від 22.05.2003), виконані у розрахункових прямокутниках з розміром сторін 3000 м на 4000 м з кроком розрахункової сітки 250 м. Аналіз карт розсіювання забруднюючих речовин в атмосфері (рис.рис. Г.1–Г.3, Додаток Г) від згорання кам'яного вугілля (існуючий) та у разі заміщення 40 % е.е. кам'яного вугілля 20 % е.е. зношених автомобільних шин і 20 % е.е. ТП-1 (проектний) (табл. Г.1, Додаток Г) показав, що максимальна концентрація забруднюючих речовин не перевищує ГДК в атмосферному повітрі.

4.4. Польові дослідження вмісту забруднюючих речовин у викидах обертових печей

Технологічними нормативами допустимих викидів забруднюючих речовин [42] та вимогами Директиви Парламенту і Ради ЄС 2000/76/ЄС про спалювання відходів [43] встановлено перелік забруднюючих речовин, концентрацію яких слід визначати у відхідних газах обертових випалювальних печей у разі використання горючих відходів як альтернативного палива. Поточні та перспективні технологічні нормативи допустимих викидів [42] для існуючих та нових установок встановлені для суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом; SO₂, NO_x (у перерахунку на NO₂); CO. Для існуючих обертових випалювальних печей у разі спільного спалювання в них з вугіллям чи природним газом попередньо оброблених відходів встановлюються поточні технологічні нормативи допустимих викидів окремих забруднюючих речовин: HCl, HF, Cd+Pb, Hg, Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V. Для нових і таких, що проектується, будуються або модернізуються обертових випалювальних печей у разі спільного спалювання в них з вугіллям чи природним газом попередньо оброблених відходів встановлюються перспективні технологічні нормативи допустимих викидів окремих забруднюючих речовин, які, крім перелічених вище, включають діоксини і фурани та загальний органічний вуглець (згідно з додатком II Директиви ЄС/2000/76). Дані технологічні нормативи стосуються стаціонарних сталих режимів роботи устаткування і не поширюються на пуско-зупинні режими.

Дослідження складу відхідних газів обертових випалювальних печей здійснено на польських цементних заводах, де використовували альтернативне паливо на основі горючих відходів. В обертових випалювальних печах як основне паливо спалювали вугілля (вугільний пил) з калорійністю 26,0 МДж/кг, а співспалювали альтернативне паливо,

представлене зношеними автомобільними шинами (26,0 МДж/кг), просоченим твердим альтернативним паливом типу PASi (9,2 МДж/кг), подрібненим твердим альтернативним паливом типу PASr (23,8 МДж/кг).

Відбирання зразків газоповітряних викидів для вимірювання концентрації забруднюючих речовин у відхідних газах обортових випалювальних печей (рис. 4.17) здійснювали з використанням газового аналізатора Фур'є Gasmeter серії DX (CO , CO_2 , NO_x , SO_2), аналізатора OXITRACE 3220 (O_2), переносного полуменевого аналізатора загального органічного вуглецю – 3010 MINIFID ($\text{C}_{\text{орг}}$), автоматичного аспіратора ASP-2 II або ASP-3 II (HCl і HF), пробовідбірника EMIOTEST[®] 2598 (поліхлоровані дібензо-пара-діоксини/поліхлоровані дібензофурані (ПХДД/ПХДФ) та важкі метали).



а



б

Рис. 4.17. Відбирання зразків відхідних газів з вугільного млина (а) і обортової печі (б) цементного заводу

Дані результатів вимірювань містили інформацію про фізичні параметри замірів (параметри каналу, метеорологічні умови, температура, вологість та густина відхідних газів тощо) та вміст і емісію забруднюючих речовин (кислотні гази, важкі метали, діоксини і фурані тощо).

4.4.1. Встановлення залежності вмісту забруднюючих речовин у викидах обертових випалювальних печей від використання альтернативного палива з допомогою основних статистичних досліджень. Еколого-математична модель залежності викидів забруднюючих речовин від співспалювання вугілля і альтернативного палива на основі відходів в обертових випалювальних печах створена за допомогою застосування інструменту математичної статистики. Опрацьовано результати 69 замірів вмісту 20 забруднюючих речовин у викидах цементних заводів. У деяких випадках не проводили визначення всіх 20 забруднюючих речовин, а на частині заводів не співспалювали альтернативне паливо під час проведення замірів, такі зразки відбраковані. У 58 % випадків обертові печі були оснащені рукавними тканинними фільтрами, а решта – електрофільтрами.

У процесі збору даних постала проблема їх неоднорідності щодо об'ємів використання альтернативного палива: частина даних була подана у кількості спаленого палива (тонн), а решта – у відсотках енергетичної заміни традиційного палива. Тому запропонований розрахунок енергетичного еквівалента заміни природного палива альтернативним на основі відходів.

Позначимо W_d калорійність палива, а Q – кількість спалюваного палива, тоді енергія E , що виділяється при спалюванні палива, описуватиметься рівнянням:

$$E = W_d \cdot Q, \quad (4.7)$$

де E – енергія, що виділяється при спалюванні палива, МДж;

W_d – калорійність палива, МДж/кг;

Q – кількість спалюваного палива, кг.

Позначимо x природне паливо, а y – альтернативне, тоді величина $E_{x,y}$ визначатиме енергію, що виділяється при співспалюванні природного і альтернативного палива в обертовій печі, а рівняння (4.7) набуде вигляду:

$$E_{x,y} = \sum_{x=1}^n E_x + \sum_{y=1}^n E_y, \quad (4.8)$$

де $E_{x,y}$ – загальна енергія палива, МДж;

E_x – енергія спалювання природного палива, МДж;

E_y – енергія спалювання альтернативного палива, МДж.

Позначимо e_{E_y} енергетичний еквівалент альтернативного палива, який дорівнює сумі енергії E_y , що виділяється при спалюванні альтернативного палива, розділеній на суму загальної енергії $E_{x,y}$ і помножену на 100 %:

$$e_{E_y} = \frac{\sum_{y=1}^n E_y}{E_{x,y}} \cdot 100\% , \quad (4.9)$$

де e_{E_y} – енергетичний еквівалент альтернативного палива, % е.е,

$E_{x,y}$ – загальна енергія палива, МДж;

E_y – енергія спалювання альтернативного палива, МДж.

Таким чином, використовуючи рівняння (4.9), дані про кількість спалюваного альтернативного палива у процесі відбору зразків було перетворено в придатні для статистичної обробки однорідні змінні величини.

На першому етапі статистичної обробки експериментальних даних проведено основні статистичні дослідження – визначено мінімальні/максимальні значення, середнє та медіану для кожного з параметрів дослідження. Результати представлено у табл. 4.3. Дані вмісту оксидів азоту представлено у перерахунку на NO_2 . Як видно з табл. 4.3, дослідження охоплюють широкий діапазон даних вмісту забруднюючих речовин у викидах обертювих випалювальних печей при заміні традиційного палива альтернативним у кількості від 9,5 до 51,6 % е.е.

Таблиця 4.3

**Порівняння результатів замірів вмісту забруднюючих речовин у
викидах обертових випалювальних печей з вимогами
Директиви 2000/76/ЄС**

Параметри досліджень	Мінімум	Максимум	Середнє	Медіана	Вимоги
Альтернативне паливо, % е.е.	9,4	51,6	25,5	23,0	-
Суспендовані тверді частинки, недиференційовані за складом, мг/м ³	0,32	876,92	30,31	5,46	30
SO ₂ , мг/м ³	1,0	1807,6	368,2	27,4	50
NO _x , мг/м ³	195,7	1677,8	764,6	629,7	800 ¹ /500 ₂
CO, мг/м ³	225,6	3133,8	1158,2	964,0	50
HCl, мг/м ³	0,2	68,1	5,1	1,4	10
HF, мг/м ³	0,02	2,17	0,20	0,11	1
C _{орг} , мг/м ³	1,8	200,0	33,1	18,8	10
Hg, мг/м ³	0,0001	0,0878	0,0052	0,0020	0,05
Cd+Tl, мг/м ³	0,0001	0,1081	0,0138	0,0070	0,05
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+ +Mn+Ni+V, мг/м ³	0,0013	0,7595	0,1004	0,0227	0,5
Діоксини і фурани, нг ТЕ/м ³	0,0011	0,5000	0,0372	0,0089	0,1

¹ для старих заводів; ² для нових заводів

Порівняно з вимогами Директиви Парламенту і Ради ЄС 2000/76/ЄС, у досліджуваних результатах замірів для більшості забруднюючих речовин спостерігалось перевищення вимог. Подані у табл. 4.3 значення медіани і середнього для досліджуваних даних дозволяють оцінити систематичними чи випадковими були такі перевищення вимог у викидах обертових випалювальних печей. Так, середнє значення вмісту C_{орг} у викидах перевищує вимоги більш як у 3 рази, SO₂ – у 6 разів, CO – у 22,5 рази. Максимальні значення HCl, HF, суми Cd і Tl, суми Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V та діоксинів і фуранів також перевищують вимоги, однак їх середні

значення майже на порядок нижчі від вимог. Перевищення вимог щодо викидів ртуті у досліджуваній вибірці не виявлено.

Для пошуку взаємозв'язку між кількістю співспалюваного альтернативного палива в обертових випалювальних печах та викидами забруднюючих речовин проведено визначення парного коефіцієнта кореляції (Пірсона) з використанням інструментів Microsoft Excel (табл. 4.4). Для уникнення фіктивної або наведеної кореляції максимальні значення (критичні точки) відкидали. Як видно з табл. 4.4, чіткої залежності вмісту окремих забруднюючих речовин у викидах обертових печей від ступені заміни природного палива альтернативним не виявлено.

Таблиця 4.4

Коефіцієнт кореляції вмісту забруднюючих речовин у викидах обертових печей від кількості співспаленого альтернативного палива

Забруднюючі речовини	Коефіцієнт кореляції
Суспендовані тверді частинки, недиференційовані за складом	-0,35
SO ₂	0,11
NO _x	0,17
CO	0,60
HCl	-0,44
HF	0,35
C _{орг}	0,16
Hg	-0,25
Cd+Tl	-0,20
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	-0,02
Діоксини і фурани	-0,36

На кореляційних полях (рис. 4.18–4.21) суцільною лінією позначено граничнодопустимі значення забруднюючих речовин у викидах обертових печей згідно з вимогами Директиви 2000/76/ЕС. Візуальний аналіз кореляційних полів (рис. 4.18, а, б) дозволяє припустити існування прямої

залежності ($r = 0,60$) між вмістом CO у відхідних газах (рис. 4.18, а) та оберненої залежності ($r = -0,35$) вмісту суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом (рис. 4.18, б) і збільшенням частки співспалюваного альтернативного палива. Кореляція між вмістом у відхідних газах обертових печей діоксиду сірки (рис. 4.18, в) і оксидів азоту (рис. 4.18, г) та ступенем заміни природного палива альтернативним – відсутня, що підтверджують значення коефіцієнта кореляції (табл. 4.4).

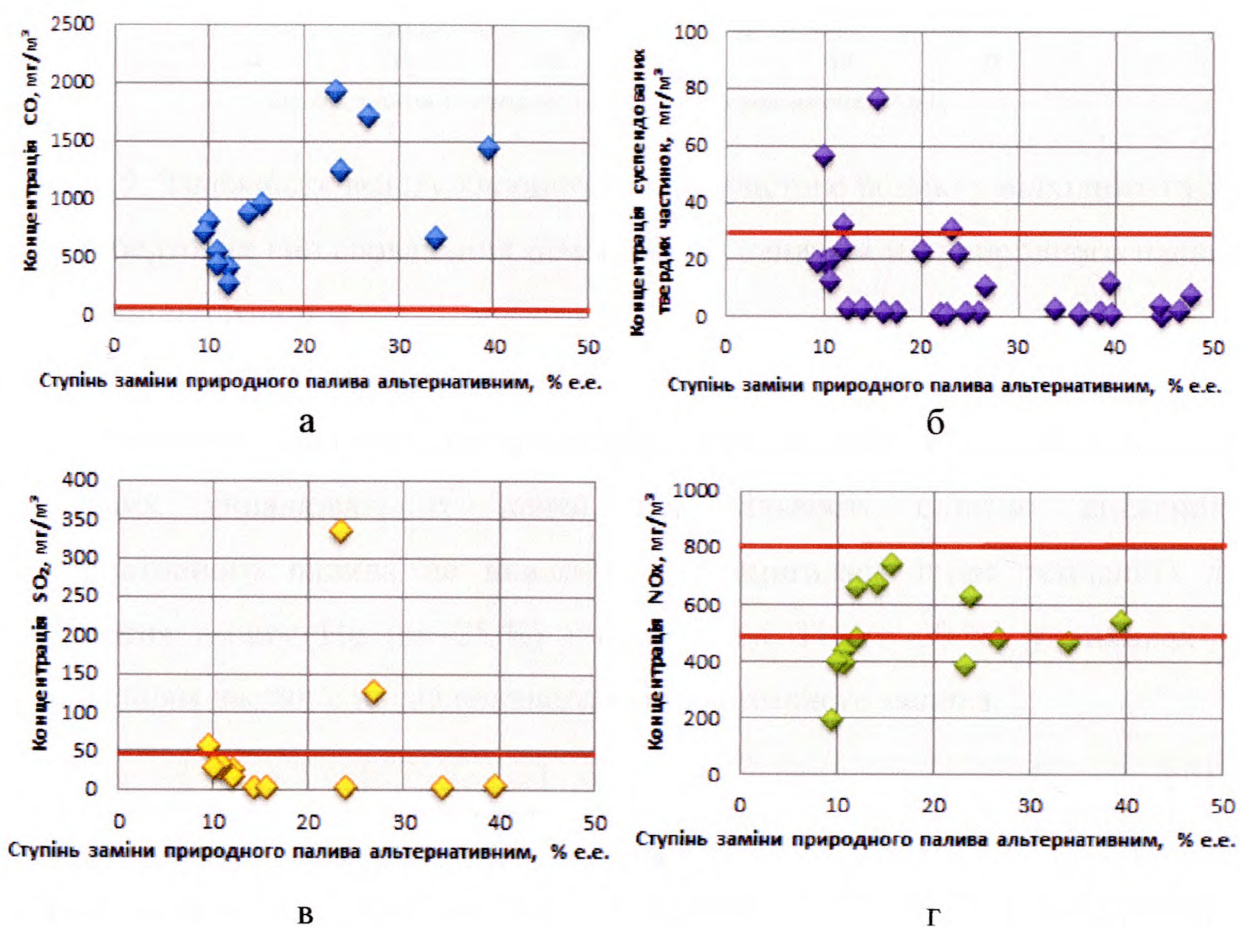


Рис. 4.18. Залежність вмісту монооксиду азоту (а), суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом (б), діоксиду сірки (в) та оксидів азоту (г) у відхідних газах обертових випалювальних печей від ступеня заміни природного палива альтернативним

Аналізом вмісту HCl і HF (рис. 4.19) у відхідних газах виявлено незначну залежність підвищення концентрації HF ($r=0,35$) та зниження

концентрації HCl ($r = -0,44$) у викидах від кількості співспаленого альтернативного палива.

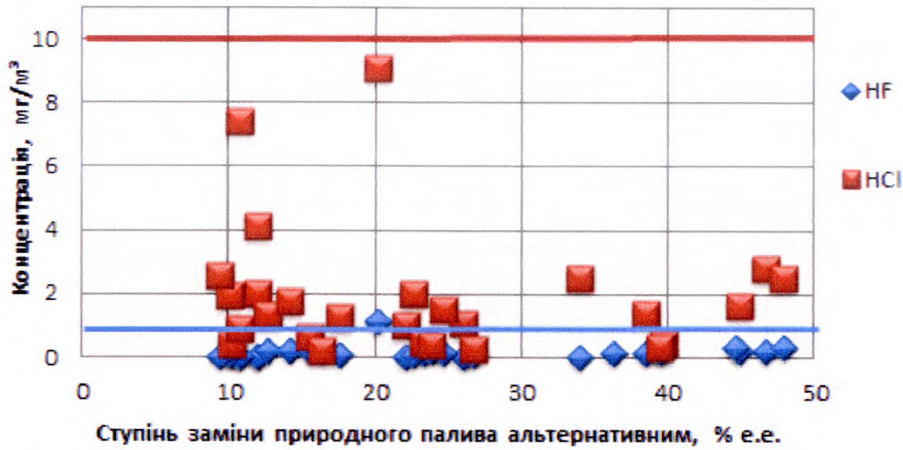


Рис. 4.19. Залежність вмісту хлористого і фтористого водню у відхідних газах обортових випалювальних печей від ступеня заміни природного палива альтернативним

Значущої залежності вмісту важких металів (рис. 4.20, а, б) у викидах обортових випалювальних печей від кількості спільно спаленого альтернативного палива не вивлено. Спостерігалася лише тенденція до зменшення вмісту Hg ($r = -25\%$) і суми Cd і Tl ($r = -20\%$) у викидах із збільшенням частки співспалюваного альтернативного палива.

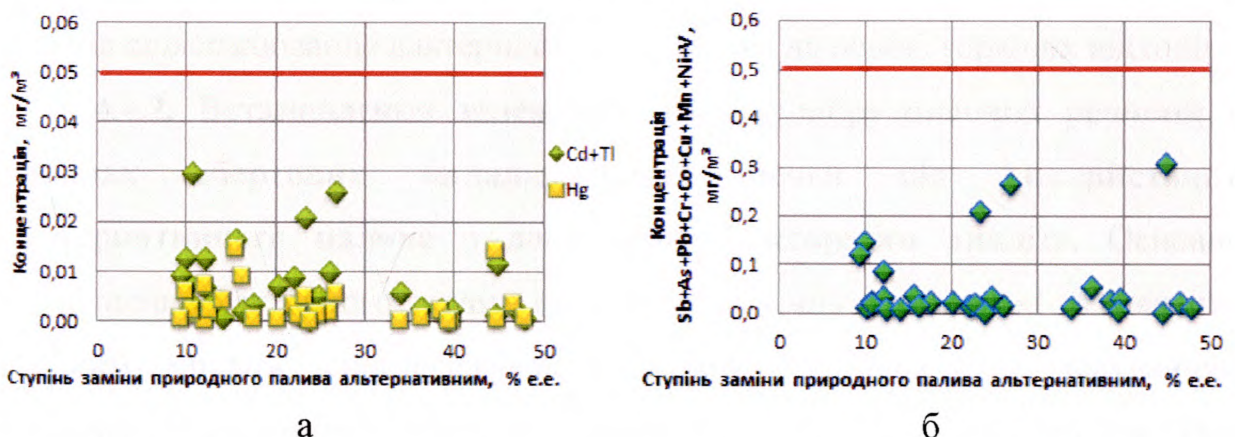


Рис. 4.20. Залежність вмісту важких металів: Hg і Cd+Tl (а) та Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V (б) у відхідних газах обортових випалювальних печей від ступеня заміни природного палива альтернативним

Взаємозв'язку між кількістю співспаленого альтернативного палива і вмістом загального органічного вуглецю (рис. 4.21, а) не виявлено, виявлено незначну залежність ($r = -0,36$) зниження концентрації діоксинів і фуранів у викидах зі збільшенням частки співспалюваного альтернативного палива (4.21, б).

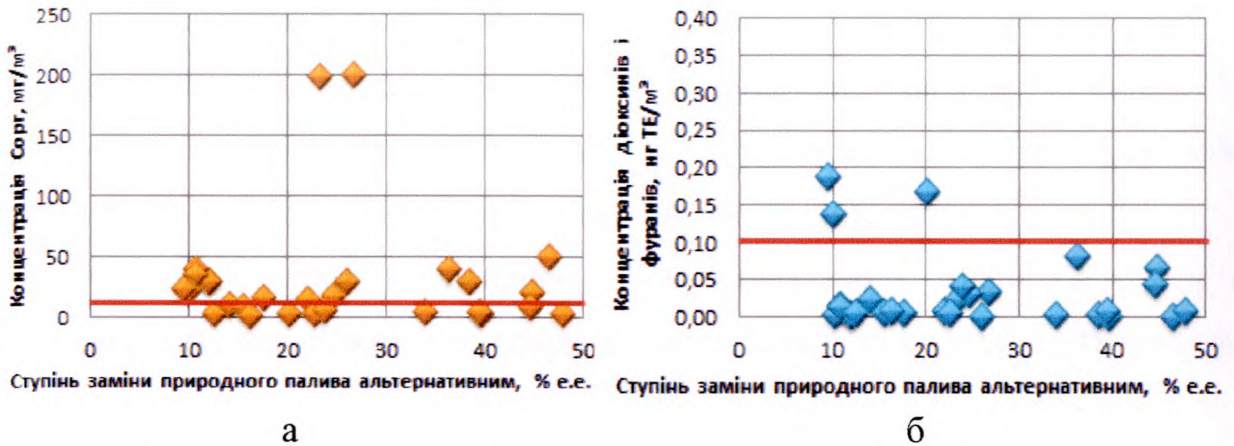


Рис. 4.21. Залежність вмісту загального органічного вуглецю (а) та діоксинів і фуранів (б) у відхідних газах обертових випалювальних печей від ступеня заміни природного палива альтернативним

Опрацювання результатів замірів вмісту окремих забруднюючих речовин у відхідних газах обертових випалювальних печей вказує на відсутність значущої парної кореляції між збільшенням їх концентрації від об'ємів співспалювання альтернативного палива на основі горючих відходів.

4.4.2. Встановлення залежності вмісту забруднюючих речовин у викидах обертових випалювальних печей від використання альтернативного палива з допомогою факторного аналізу. Основне припущення факторного аналізу полягає у тому, що кореляційні зв'язки між великим числом спостережуваних змінних визначаються існуванням меншого числа гіпотетичних неспостережених змінних або факторів. При цьому знаходять множину випадкових величин $f_1, f_2 \dots f_n$, після врахування яких кореляційна матриця стає діагоналлю, тобто кореляції стають незалежними. Загальною моделлю у факторному аналізі є лінійне рівняння:

$$x_p = \sum_{k=1}^n l_{pk} \cdot f_k + e_p, \quad (4.10)$$

де l_{pk} – факторне навантаження (навантаження p -ої змінної на k -ий фактор);

f_k – значення k -го фактору;

e_p – відхилення;

x_p – спостережувані змінні.

Величини e_p є незалежними між собою і від факторів f_k . З рівняння 4.10 зрозуміло, що множину спостережуваних кореляційних змінних x_p можна описати мінімальним (оптимальним) числом гіпотетичних змінних f_k і множиною незалежних відхилень e_p . Допустимо, що x_p підпорядковується багатомірному нормальному розподілу і їх дисперсії та кореляції утворюють матрицю R :

$$R = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & r_{13} & \dots & r_{1m} \\ r_{21} & 1 & r_{23} & \dots & r_{2m} \\ r_{31} & r_{32} & 1 & \dots & r_{3m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{m1} & r_{m2} & r_{m3} & \dots & 1 \end{bmatrix}, \quad (4.11)$$

Основна теорема факторного аналізу стверджує, що коефіцієнт кореляції двох незалежних змінних можна визначити сумою добутків двох факторних навантажень. Якщо дві змінні мають один фактор f_k , тоді рівняння матиме вигляд:

$$r_{12} = l_{1k} \cdot l_{2k} \quad (4.12)$$

Якщо факторів є багато (n), то кореляція буде впливом кожного фактора, а рівняння (4.12) перепишеться так:

$$r_{12} = l_{11} \cdot l_{21} + l_{12} \cdot l_{22} + l_{13} \cdot l_{23} + \dots + l_{1n} \cdot l_{2n}, \quad (k = 1, n) \quad (4.13)$$

Позначимо V_p дисперсію відхилення e_p , тоді будь-який коефіцієнт кореляції r_{pq} визначається через суму добутків навантажень l_{pk} та l_{qk} і дисперсію V_p .

Тоді:

$$r_{pq} = \sum_{i=1}^k l_{pi} \cdot l_{qi} + V_p, \quad (p \neq q) \quad (4.14)$$

Задача факторного аналізу полягає у лінійному перетворенні p -мірного простору в k -мірний шляхом перетворення кореляційної матриці R (рівняння (4.11)) у матрицю факторних навантажень l :

$$R = L \cdot L' + V, \quad (4.15)$$

де L – матриця факторних навантажень;

L' – транспонована L матриця, де стрічки і стовбці замінені;

V – діагональна матриця з дисперсіями відхилення V_p .

Таким чином, кореляційна матриця з числом змінних p і факторних навантажень k матиме вигляд:

$$\begin{array}{c} \overbrace{\begin{bmatrix} 1 & r_{12} & r_{13} & \dots & r_{1p} \\ r_{21} & 1 & r_{23} & \dots & r_{2p} \\ r_{31} & r_{32} & 1 & \dots & r_{3p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{p1} & r_{p2} & r_{p3} & \dots & 1 \end{bmatrix}}^R = \overbrace{\begin{bmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} & \dots & l_{1k} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} & \dots & l_{2k} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} & \dots & l_{3k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{p1} & l_{p2} & l_{p3} & \dots & l_{pk} \end{bmatrix}}^L \cdot \overbrace{\begin{bmatrix} l_{11} & l_{21} & l_{31} & \dots & l_{p1} \\ l_{12} & l_{22} & l_{32} & \dots & l_{p2} \\ l_{13} & l_{23} & l_{33} & \dots & l_{p3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ l_{1k} & l_{2k} & l_{3k} & \dots & l_{pk} \end{bmatrix}}^{L'} + \\ + \overbrace{\begin{bmatrix} V_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & V_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & V_3 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & V_p \end{bmatrix}}^V \end{array}, \quad (4.16)$$

Залежність між змінними графічно описує лінія регресії кореляційного поля. Змінна, яка визначається лінією регресії, містить у собі найбільш вагомі риси двох залежних між собою змінних. Таким чином відбувається об'єднання двох залежних змінних в один фактор. Після виділення першого фактору, тобто після того, як проведено першу лінію регресії, проводять наступну лінію, яка максимізує залишок варіації (розсіяння даних навколо першої прямої) і т.д. Такий тип обертання факторної структури називається обертанням, що максимізує дисперсію (варімакс), оскільки критерій (ціль)

обертання полягає у максимізації дисперсії (мінливості) «нової» змінної (фактора) і мінімізації розсіяння навколо неї. Перший фактор найсильніше корелює зі змінними, оскільки фактори виділяються послідовно і кожен наступний містить менше загальної дисперсії, ніж попередній. У результаті проведеного факторного аналізу, здійсненого з використанням програми STATISTICA 6.0, виділено 5 значущих факторів (ті, власні значення яких більші 1). Ці фактори, факторні навантаження, загальна дисперсія і частка від загальної дисперсії представлені у табл. 4.5.

Таблиця 4.5

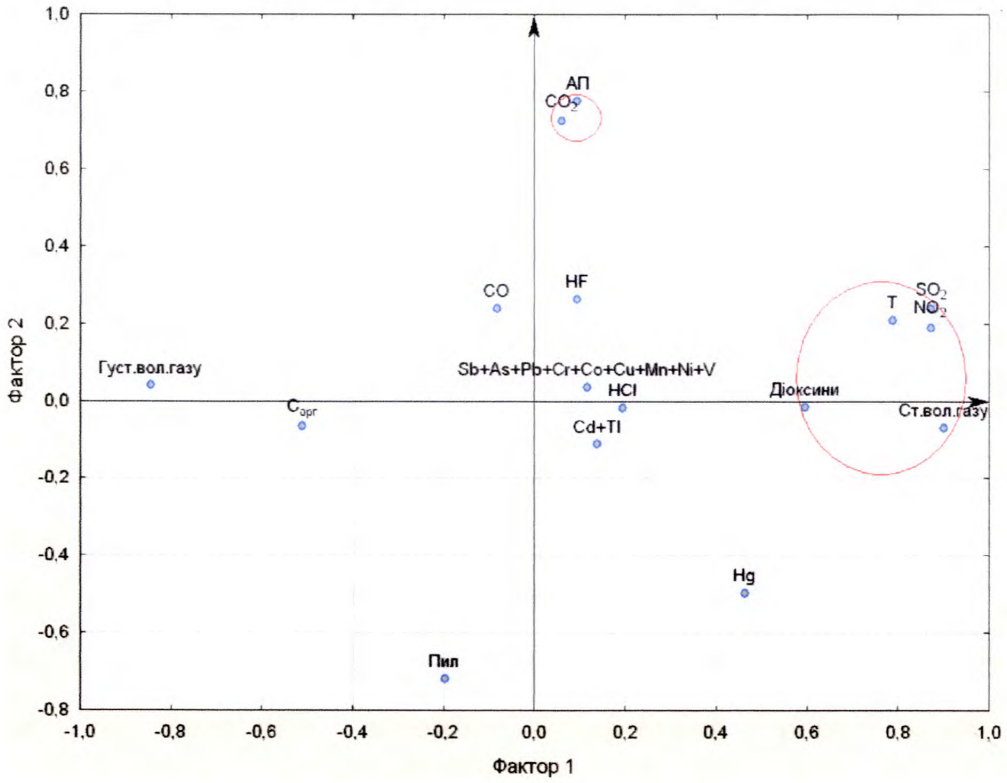
Факторні навантаження (варімакс обертання)

Змінні	Фактор	Фактор	Фактор	Фактор	Фактор
	1	2	3	4	5
АП	0,09	0,78	-0,06	0,02	0,18
C _{орг}	-0,51	-0,07	0,06	0,22	0,60
HCl	0,19	-0,02	-0,02	0,86	-0,18
HF	0,09	0,26	-0,52	-0,20	0,53
Суспендовані тверді частинки, недиференційовані за складом (пил)	-0,20	-0,72	0,01	0,29	0,02
SO ₂	0,87	0,24	0,14	0,18	-0,21
NO _x	0,87	0,19	0,06	-0,13	-0,08
CO	-0,08	0,24	0,20	-0,28	0,80
Hg	0,46	-0,50	-0,28	0,02	0,26
Cd+Pb	0,14	-0,11	0,92	0,01	0,06
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0,12	0,04	0,85	-0,07	0,09
Діоксини	0,60	-0,01	-0,14	-0,20	-0,06
Температура (Т)	0,79	0,21	0,26	0,33	-0,03
Ступінь вологості газу (Ст.вол. газу)	0,90	-0,07	0,00	0,20	0,01
CO ₂	0,06	0,72	-0,20	0,37	0,21
Густина волого газу (Густ.вол.газу)	-0,85	0,04	-0,31	-0,27	-0,04
Загальна дисперсія	4,63	2,17	2,21	1,45	1,52
Частка від загальної дисперсії, %	29	14	14	9	9

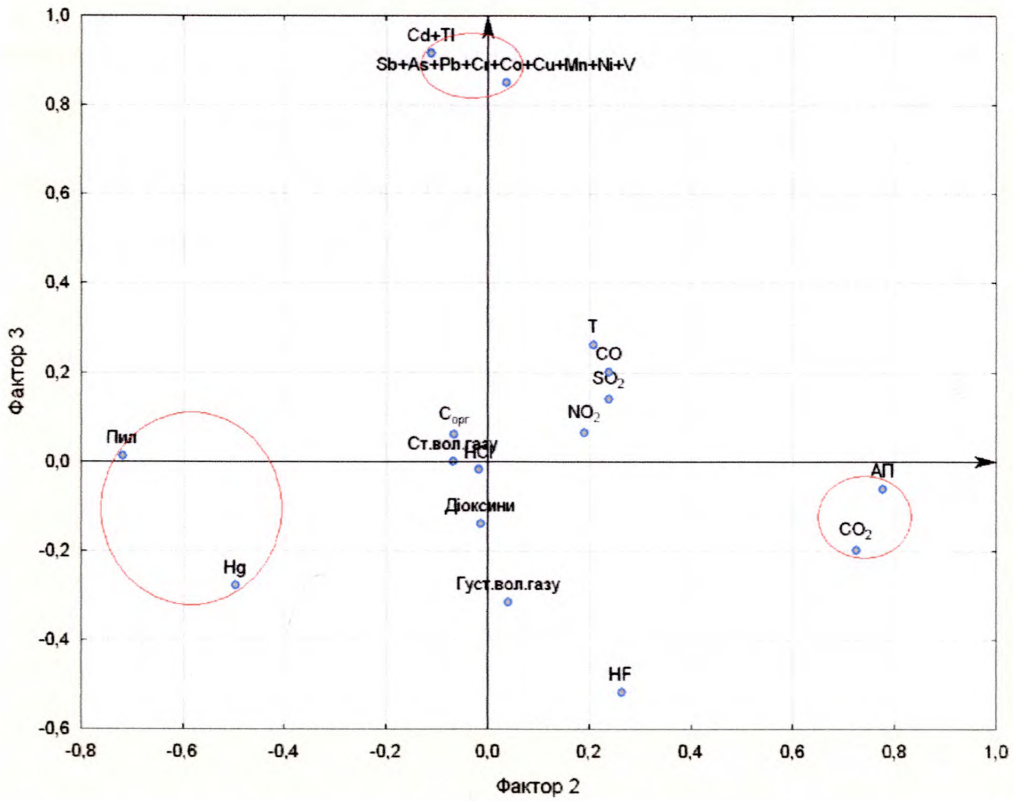
Факторні навантаження (табл. 4.5) – це кореляції між змінними і факторами. Жирним шрифтом у табл. 4.5 виділено найбільш значущі факторні навантаження, які формують асоціації за факторами. Виявлено такі фактори: фактор 1 – SO_2 , NO_x , температура газів, ступінь вологості газу, діоксини і фурани, Hg, $C_{\text{орг}}$ і густина вологого газу в умовах заміру; фактор 2 – альтернативне паливо, CO_2 , Hg і суспендовані тверді частинки, недиференційовані за складом; фактор 3 – Cd і Tl, сума , As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, HF; фактор 4 – HCl; фактор 5 – CO, HF і $C_{\text{орг}}$. Ці 5 факторів пояснюють 75 % дисперсії статистичного матеріалу. Частка загальної дисперсії, яку деталізує кожен окремо фактор, зазначена в останньому рядку табл. 4.5. На діаграмі факторних навантажень (рис. 4.22) показано, як на площині ці змінні зібрані в асоціації за факторами.

Фактор 1 має найвищі значення факторних навантажень і пов'язаний з викидами кислотних оксидів SO_2 , NO_x , основними параметрами газу у проводі та у меншій мірі діоксинами/фуранами, Hg та $C_{\text{орг}}$. Фактор 2 відповідає за викиди CO_2 і ступінь заміщення вугілля альтернативним паливом при випалі портландцементного клінкеру, а також – за викиди суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом та ртуті. Факторні навантаження ртуті і суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом мають від'ємні значення, між ними та викидами CO_2 , як і використанням альтернативного палива існує обернена кореляційна залежність. Фактор 3 відповідає за вміст у відхідних газах обертової печі важких металів, об'єднаних у дві групи: високотоксичних – Cd, Tl і незначно менш токсичних Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V (рис. 4.22, б). Четвертий фактор відповідає за вміст HCl у відхідних газах обертової печі.

З допомогою діаграм у просторі можна побачити та оцінити просторові взаємозв'язки між трьома факторами одночасно (рис. 4.23). На рис. 4.23, б показано асоціацію факторних навантажень CO і $C_{\text{орг}}$ на фактор 5.

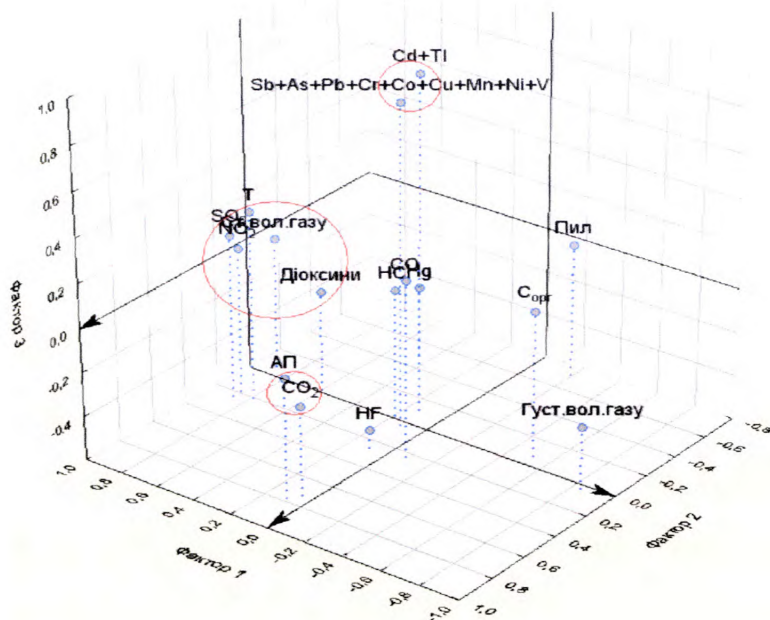


а

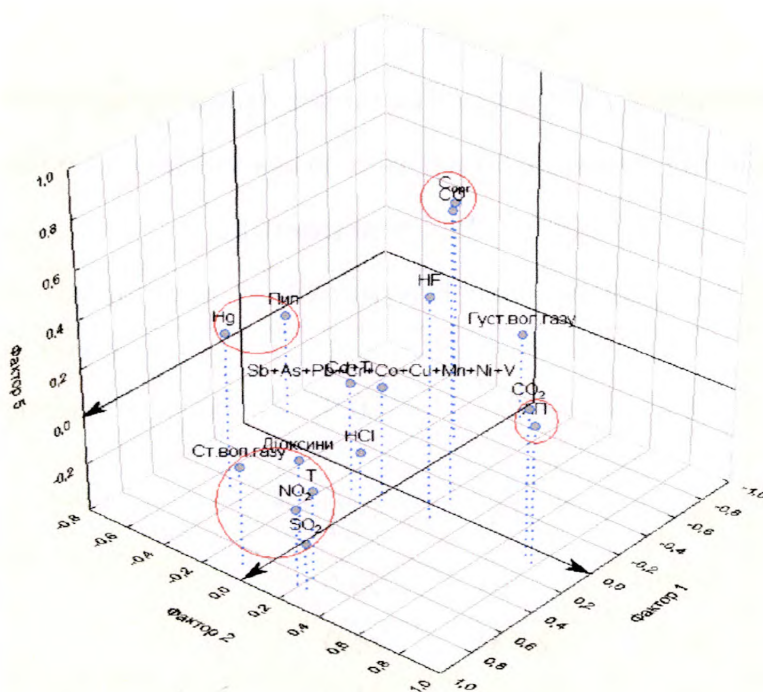


б

Рис. 4.22. Діаграма факторних навантажень на фактор 1, фактор 2 (а) і фактор 2, фактор 3 (б), обертання – варімакс, виділення – головні компоненти



а



б

Рис. 4.23. Просторова діаграма факторних навантажень на фактор 1, фактор 2, фактор 3 (а) і фактор 1, фактор 2, фактор 5 (б), обертання – варімакс, виділення – головні компоненти

Просторове зображення дозволило також виділити від'ємну асоціацію ртуті та пилу, які, як і CO_2 та альтернативне паливо залежні від фактору 2, але кореляції між ними мають обернений характер.

4.4.3 Порівняння викидів обертових випалювальних печей і сміттєспалювальних заводів. Зразки відхідних газів сміттєспалювальних заводів відбирали та аналізували аналогічно до зразків з цементних заводів. У процесі відбирання зразків в обертових печах 10–52 % е.е. вугілля заміщували альтернативним паливом на основі горючих відходів. На сміттєспалювальних заводах спалювали від 2 до 5750 кг/год комунальних відходів, осадів стічних вод, синтетичних матеріалів, ветеринарних, медичних, небезпечних відходів, тощо. Досліджено і проаналізовано 48 результатів замірів викидів обертових випалювальних печей (див. табл. 4.3) і 92 результати замірів зі сміттєспалювальних заводів (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

**Концентрація забруднюючих речовин у відхідних газах
сміттєспалювальних заводів порівняно з вимогами
Директиви 2000/76/ЕС**

Параметри досліджень	Мінімум	Максимум	Середнє	Медіана	Вимоги
Суспендовані тверді частинки, недиференційовані за складом	0,07	270,22	16,65	1,98	10
SO ₂	1,65	193,65	12,23	2,95	50
NO _x	4,00	316,00	100,63	82,31	400
CO	0,65	381,83	33,24	8,41	50
HCl	0,10	128,80	6,46	2,34	10
HF	0,01	1,60	0,14	0,08	1
C _{орг}	0,10	115,64	3,72	1,10	10
Hg	0,00001	0,6719	0,0340	0,0022	0,05
Cd+Pb	0,00001	0,3268	0,0177	0,0035	0,05
Sb+As+Pb+Cr+Co+ +Cu+Mn+Ni+V	0,0007	11,1594	0,2381	0,0491	0,5
Діоксини і фурани, нг ТЕ/м ³	0,0009	67,5000	1,4832	0,1070	0,1

Для оцінювання впливу на довкілля термічної утилізації відходів проведено порівняння викидів обертових печей і сміттєспалювальних заводів (рис. 4.24–4.26). З метою візуалізації результатів замірів та оцінювання кількості і характеру перевищень вимог побудовано діаграми розмаху концентрації забруднюючих речовин у відхідних газах сміттєспалювальних заводів та обертових печей. На діаграмах навколо середньої точки (медіани) прямокутник представляє діапазон, що охоплює від 25 % до 75 % даних вибірки, а відрізки, що відходять у протилежні сторони від прямокутника (вуса) відображають діапазон решти двох четвертин вибірки та завершуються мінімумом і максимумом.

Встановлено, що максимальні значення концентрації $C_{\text{орг}}$, HCl, HF, суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом, важких металів, SO_2 , діоксинів і фуранів у відхідних газах сміттєспалювальних заводів та обертових печей перевищували вимоги Директиви 2000/76/ЄС. Середні значення концентрації суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом, SO_2 , NO_x , CO у викидах сміттєспалювальних заводів (рис. 4.24, а) не перевищували вимог.

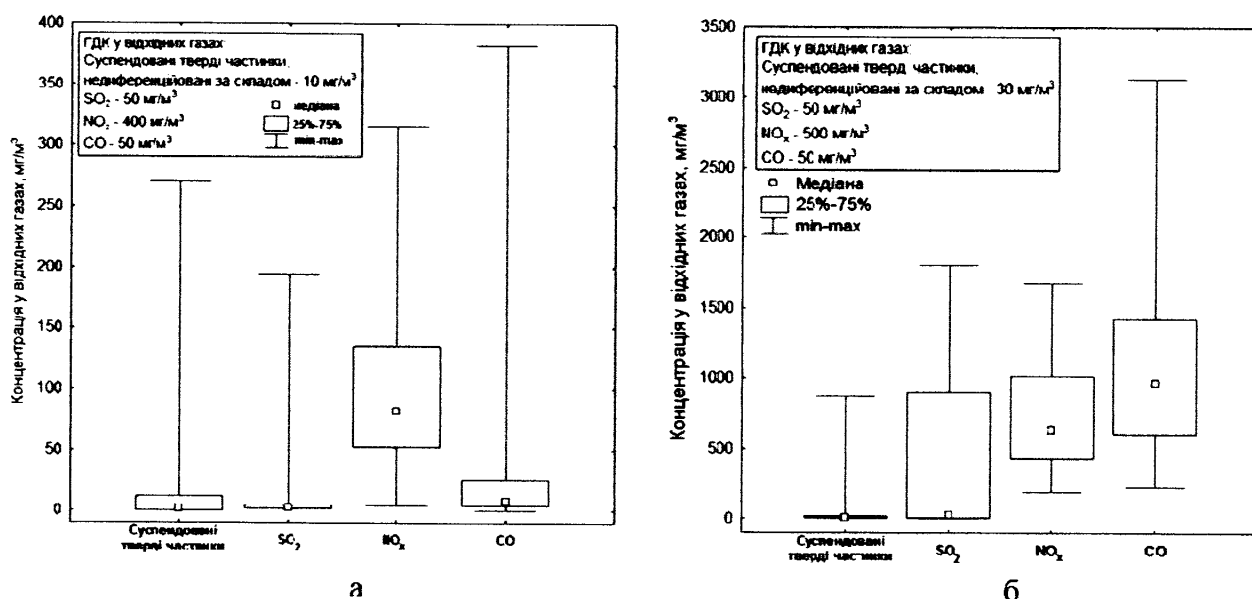


Рис. 4.24. Діаграми розмаху концентрації суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом, SO_2 , NO_x і CO у відхідних газах сміттєспалювальних заводів (а) та обертових випалювальних печей (б)

У відхідних газах обортових випалювальних печей встановлено значний вміст SO_2 , NO_x , CO (рис. 4.24, б). Ці викиди пов'язані зі специфікою випалу портландцементного клінкеру та не залежали від збільшення частки співспалюваних відходів, крім ймовірно викидів монооксиду вуглецю. Середні значення концентрації важких металів у викидах сміттєспалювальних заводів були близькими до вимог, однак спостерігалися перевищення – у 10–20 разів (рис. 4.25, а). У викидах обортових випалювальних печей не виявлено значних перевищень концентрації важких металів у відхідних газах (рис. 4.25, б), що підтверджує результати досліджень [155, 170] їх іммобілізації у процесі випалювання у структурі клінкерних мінералів. У більшості зразків викидів (75 % вибірки) обортових печей не спостерігалося перевищення вимог щодо концентрації суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом, ртуті та інших важких металів.

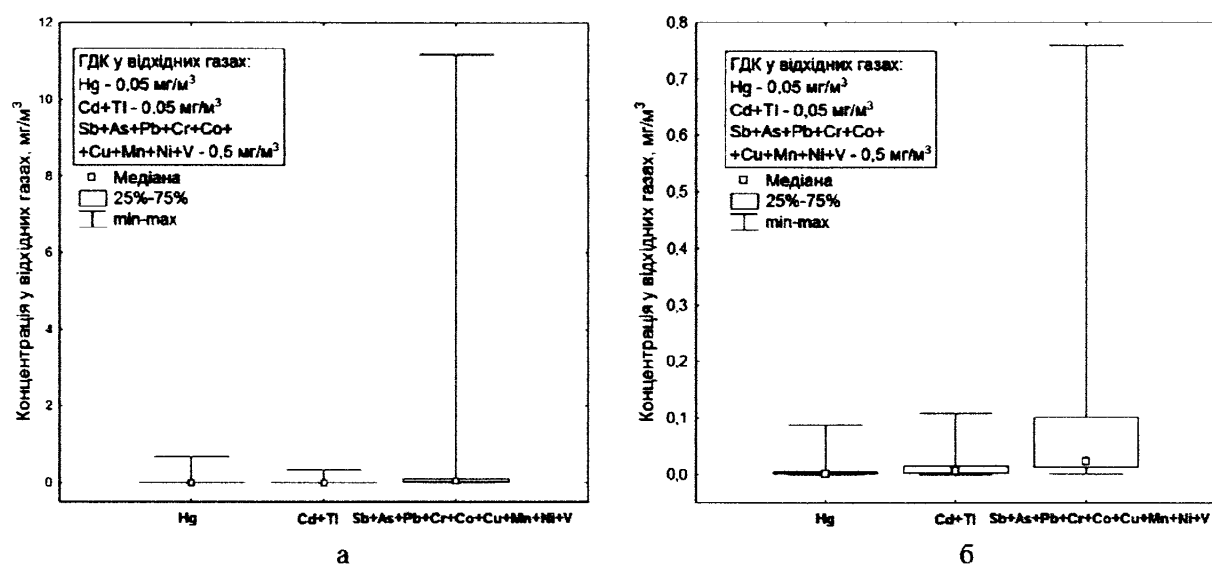


Рис. 4.25. Діаграми розмаху концентрації важких металів у відхідних газах сміттєспалювальних заводів (а) і обортових печей (б)

Середні значення вмісту $C_{\text{орг}}$ у викидах сміттєспалювальних заводів не перевищували вимог, а у викидах обортових печей – перевищували вдвічі (рис. 4.26, а). Середні значення концентрації HCl і HF були нижчими за норму як для обортових печей, так і для сміттєспалювальних заводів, але в

обох способах термічної утилізації виявлено перевищення вимог (рис. 4.26). Для обох термічних процесів спостерігалось перевищення концентрації діоксинів і фуранів, однак максимальне значення для обертових печей було незначним і становило $0,5 \text{ нг TE/м}^3$ (рис. 4.26, б), а для сміттєспалювальних заводів – $67,5 \text{ нг TE/м}^3$ (рис. 4.26, а), що у 675 разів більше дозволеного ($0,1 \text{ нг TE/м}^3$). Слід зазначити, що вміст діоксинів і фуранів у викидах сміттєспалювальних заводів у 75 % випадків становив $0,1070 \text{ нг TE/м}^3$, тоді як для обертових випалювальних печей – лише $0,0089 \text{ нг TE/м}^3$.

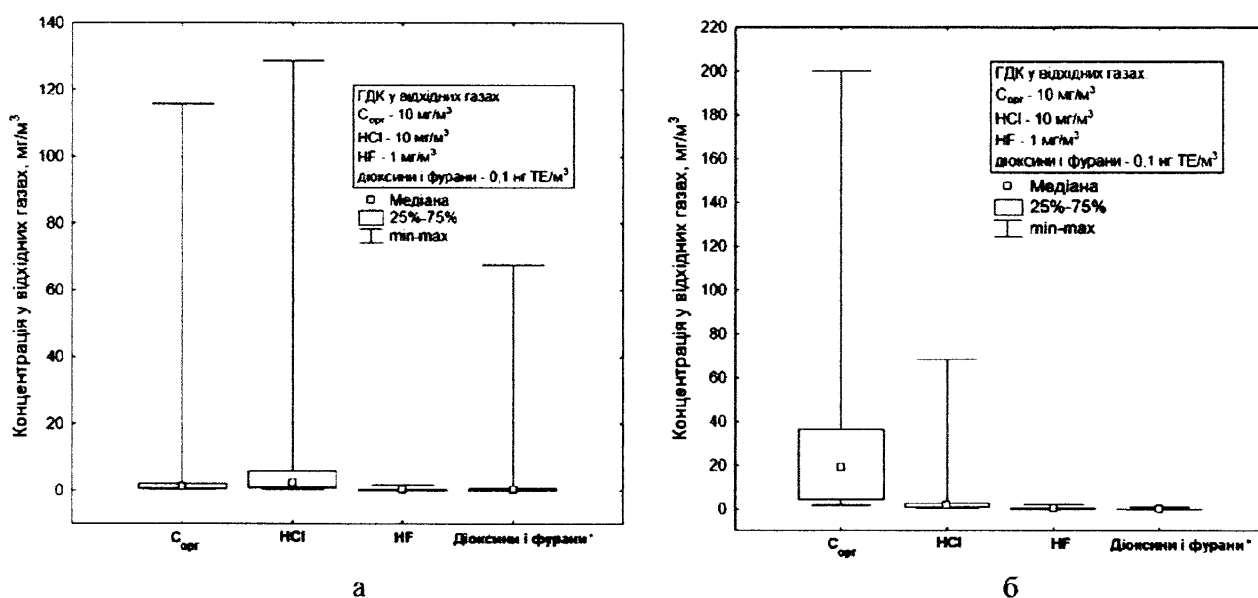


Рис. 4.26. Діаграми розмаху концентрації С_{орг}, HCl, HF, діоксинів і фуранів у відхідних газах сміттєспалювальних заводів (а) і обертових печей (б)

* – концентрація діоксинів і фуранів наведена у нг TE/м³

Порівняння концентрації забруднюючих речовин у викидах обертових печей і сміттєспалювальних заводів виявили, що вміст досліджуваних забруднюючих речовин у викидах сміттєспалювальних заводів по медіані не перевищував вимоги Директиви 2000/76/ЕС. У викидів обертових печей по медіані встановлено перевищення вимог щодо вмісту NO_x і CO, концентрація решти забруднюючих речовин не перевищувала вимог, а вміст діоксинів і фуранів був значно нижчим за вимоги.

Наведені у розділі основні результати досліджень у повній мірі відображені у публікаціях [156, 161–163, 170–178].

Висновки до розділу

1. Розрахунками потенційних викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря від згорання палива в обертовій печі 4x150 м мокрого способу виробництва, продуктивністю 34 т/год встановлено, що у разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом потенційні викиди SO_2 скорочувалися на 0,1–0,9 кг/т кл., CO_2 – на 8–99 т/т кл., HCl – збільшувалися на 0,001–0,019 кг/т кл. У разі заміщення 10–20 % е.е. кам'яного вугілля зношеними шинами або 15–30 % е.е. шинами і ТП-1 потенційні викиди NO_x зменшувалися на 0,014–0,028 та 0,004–0,037 кг/т кл. відповідно. Сумарні потенційні викиди важких металів крім Zn і Cu знижувалися у разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом.
2. Визначено, що частка діоксиду сірки у потенційних сумарних викидах, що утворюється від згорання альтернативного палива (10–40 % е.е. зношені автомобільні шини, 5–40 % е.е. ТП-1) в обертовій випалювальній печі мокрого способу не перевищує нормативних значень 50 мг/м^3 , що дозволяє застосовувати технологічний норматив викидів SO_2 залежно від вмісту сульфуру у кам'яному вугіллі чи сірчистості сировинних матеріалів.
3. Розраховано потенційні викиди поліхлорованих дібензо-пара-діоксинів і поліхлорованих дібензофуранів від виробництва цементу у Львівській області – $0,127 \text{ г TE/рік}$, що становило менше 24 % емісії у галузі виробництва продукції з мінеральної сировини та 0,2 % від загальних викидів діоксинів і фуранів в області.

4. Оцінюванням впливу на довкілля використання кам'яного вугілля і альтернативного палива у процесі виробництва клінкеру визначено, що заміщення 5–10 % е.е. кам'яного вугілля зношеними автомобільними шинами порівняно зі спалюванням виключно вугілля потенційно збільшить на 4–8 % негативний вплив на екотоксичність для водойм і ґрунтів (2–5 %), але знизить негативний вплив на глобальне потепління, евтрофікацію і підкислення водойм, підкислення і надмірне удобрення земель, респіраторний ефект і токсичність для людини. Використанням розробленого твердого альтернативного палива ТП-1 у рівних пропорціях зі зношеними автомобільними шинами для заміщення частки кам'яного вугілля виявлено зниження потенційного негативного впливу згорання палива на усі процеси у довкіллі порівняно з використанням кам'яного вугілля та вугілля і зношених автомобільних шин, що дозволяє заміщувати 10–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом.
5. Дослідженнями потенційного негативного впливу спалювання палива в обертових випалювальних печах на пошкодження довкілля встановлено, що найбільш значні пошкодження довкілля пов'язані зі змінами клімату і здоров'ям людини. Зі збільшенням частки альтернативного палива у паливній суміші прогнозується потенційне зниження рівня пошкоджень довкілля. У разі заміщення 40 % е.е. кам'яного вугілля 20 % е.е. зношених автомобільних шин і 20 % е.е. ТП-1 очікується зниження негативного впливу на здоров'я людини на 27 %, якість екосистеми – на 18 %, зміни клімату – на 8 %, порівняно з використанням самого кам'яного вугілля.
6. Результати розрахунку розсіювання забруднюючих речовин від згорання палива свідчать про те, що перевищень ГДК у приземному шарі атмосфери у разі заміщення 40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом (20 % е.е. зношених автомобільних шин і 20 % е.е. ТП-1) не виявлено.

7. Статистичним оціненням результатів замірів вмісту SO_2 , NO_x , CO , HCl , HF , $\text{C}_{\text{орг}}$, Hg , Cd+Tl , $\text{Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V}$, суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом, діоксинів і фуранів у відхідних газах обертових випалювальних печей виявлено відсутність значущої парної кореляції збільшення їх концентрації від кількості співспаленого альтернативного палива на основі горючих відходів (ступінь заміщення вугілля – 9,5...51,6 % е.е.), що підтвердили результати факторного аналізу.
8. Порівнянням максимальних концентрації $\text{C}_{\text{орг}}$, HCl , HF , суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом, важких металів, SO_2 , діоксинів і фуранів у викидах обертових випалювальних печей і сміттєспалювальних заводів встановлено перевищення вимог Директиви 2000/76/Є. У викидах обертових печей по медіані встановлено перевищення вимог щодо вмісту NO_x і CO , концентрація решти забруднюючих речовин не перевищувала вимог. Вміст діоксинів і фуранів у викидах сміттєспалювальних заводів у 75 % випадків становив $0,1070 \text{ нг ТЕ/м}^3$, тоді як для обертових випалювальних печей – лише $0,0089 \text{ нг ТЕ/м}^3$.

РОЗДІЛ 5

ПРОМИСЛОВИЙ ВИПУСК ТА ВПРОВАДЖЕННЯ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПАЛИВА В ЦЕМЕНТНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

5.1. Промисловий випуск альтернативного палива для цементної промисловості

За результатами дисертаційної роботи розроблено тверде альтернативне паливо (ТП) для цементної промисловості, захищене патентом України [157] (Додаток Д) на основі промислових відходів/утильсировини, речовин рослинного походження, домашнього/міського сміття, яке придатне для використання як додаткове/замісне паливо при випалюванні портландцементного клінкеру в обертових випалювальних печах, циклонних теплообмінниках, прекальцинаторах.

Для виготовлення твердого альтернативного палива для цементної промисловості було використано: 1) відходи тари пластикової дрібної використаної (код 7710.3.1.04 згідно з ДК 005-96 [122]); 2) відходи промивання та очищення у процесі рециркуляції паперу та картону (код 2112.2.6.02 згідно з ДК 005-96), які утворюються при виробництві паперу та виробів паперових з макулатури; 3) тирсу деревинну (код 2000.2.2.17 згідно з ДК 005-96). Введення до складу альтернативного палива відходів тари пластикової дрібної використаної і відходів промивання та очищення у процесі рециркуляції паперу та картону забезпечило підвищення калорійності твердого альтернативного палива, зменшення вмісту шкідливих елементів-домішок у портландцементному клінкері і підвищення безпечності для довкілля його використання. Тирса деревинна як компонент альтернативного палива містить карбон біологічного походження і тому не викликає негативних змін у довкіллі, пов'язаних з викидами карбону

діоксиду, оскільки викиди CO₂ від її спалювання вважаються нульовими, що водночас, з практичної точки зору, вигідно цементним заводам.

Компоненти ТП, попередньо висушені до вологості менше 20 мас.%, перемішували до одержання однорідної суміші. У разі використання палива з суміші подрібнених відходів його подають в обертову випалювальну піч через головний багатоканальний пальник. У випадку використання ТП з суміші неподрібнених відходів воно придатне для подавання у зону кальцинування обертової випалювальної печі (в тюках, сітках, контейнерах) через спеціальний шлюз або у кальцинатор через шибер чи інший пристрій (HOTDISC тощо). Тверде альтернативне паливо готували подрібненням до розмірів ≤ 10 мм і змішуванням відходів тари пластикової дрібною використаної, відходів промивання та очищення у процесі рециркуляції паперу та картону і тирси деревинної (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

**Склади твердого альтернативного палива і нижча теплота згорання
робочого палива**

№ пр.	Склад альтернативного палива, мас.%			Нижча теплота згорання, МДж/кг
	відходи тари пластикової дрібною використаної	відходи промивання та очищення у процесі рециркуляції паперу та картону	тирса деревинна	
1	10	80	10	20,8
2	35	35	30	22,0
3	80	10	10	27,2
4	7	58	35	17,9
5	88	5	7	20,5

Як видно з прикладів 4, 5 (табл. 5.1), подальше збільшення вмісту відходів промивання та очищення у процесі рециркуляції паперу та картону і тирси деревинної було недоцільне, оскільки знижувало теплоту згорання палива. Нижча теплота згорання ТП коливається в межах 20,8–

27,2 МДж/кг, що відповідає вимогам до альтернативного палива для цементної промисловості і дозволяє використовувати його як додаткове/замісне паливо при випалюванні портландцементного клінкеру.

Найбільш близьким до розробленого ТП є тверде альтернативне паливо для цементної промисловості RDF, яке містить пластикові відходи (9–20 мас.%), відсортовані висококалорійні фракції твердих побутових відходів – паперові відходи (25–55 мас.%), компост (0–15 мас.%), текстильні відходи (0–5 мас.%), горючі і негорючі рештки (31–40 мас.%). Однак, описаний вище склад твердого альтернативного палива характеризується низькою теплотою згорання (близько 17 МДж/кг), що не задовольняє технологічні вимоги для обертових випалювальних печей – калорійність палива більше 19 МДж/кг і не може повноцінно замінювати природне паливо (кам'яне вугілля). Горюча фракція комунальних відходів палива RDF може містити у своєму складі небезпечні відходи – медичні, фармацевтичні, органічні розчинники, мінеральні масла, феноли, поверхнево-активні речовини, галогенорганічні сполуки, відходи, що містять важкі метали і їх сполуки тощо. Оскільки паливо подається безпосередньо в обертові випалювальні печі, це може збільшити вміст шкідливих елементів-домішок у складі клінкеру і спричинити перевищення технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин.

Вміст шкідливих елементів-домішок (табл. 5.2) у ТП (приклади 1–3) визначали за загальноприйнятими методиками (див. Розділ 2.2.2). Як видно з табл. 5.2, за вмістом досліджуваних елементів-домішок, ТП безпечно для довкілля, оскільки відповідає вимогам Європейського об'єднання відповідального спалювання та поводження зі спеціальними відходами (EURITS) і вимогам для цементних заводів Групи “Lafarge” та має значно нижчий вміст шкідливих елементів-домішок у своєму складі порівняно з твердим альтернативним паливом RDF. На ПП «СЦ-Сервіс-Центр Стрий» створено дослідну партію альтернативного палива на основі горючих відходів тари пластикової дрібної використаної, відходів целюлозно-

паперового виробництва та відходів тирси деревинної з заданими фізико-хімічними властивостями (фізичний стан, калорійність, хімічний склад, токсичність, кількісний та хімічний склад золи, вологість, однорідність, гранулометричний склад), необхідними для енергетичного використання при випалі портландцементного клінкеру в обертових печах (Додаток К).

Таблиця 5.2

Порівняння вмісту шкідливих елементів-домішок у твердому альтернативному паливі з вимогами до якості палива з відходів для цементної промисловості і твердим альтернативним паливом RDF

Параметри	Вимоги		Тверде альтернативне паливо RDF [25, 150, 151]	Розроблене тверде альтернативне паливо
	EURITS	Група "Lafarge"		
S, мас. %	<0,4	<1	0,1–0,2	0,08–0,21
Cl, мас. %	<0,5	<1	0,3–0,7	0,12–0,32
Cu, мг/кг	<200	<100	48–98	1,83–5,68
Pb, мг/кг	<200	<100	25–121	1,39–7,69
Co, мг/кг	<200	<15	2–4	0,19–0,59
Cd, мг/кг	<10	<15	0,6–2,2	0,03–0,08
Cr, мг/кг	<200	<100	20–140	0,03–0,06
Ni, мг/кг	<200	<50	6–21	0,35–1,80
As, мг/кг	<10	<20	1,0–8,8	0,78–2,88
Mn, мг/кг	<200	<100	28–210	2,51–10,35
Sn, мг/кг	<200	<20	4–10	0,14–0,28
Zn, мг/кг	<500	<500	225–340	6,73–12,54

З метою створення можливості використання окремих горючих відходів як альтернативного палива в цементному виробництві та встановлення технічних вимог, регулювання відносин між виробником (постачальником) та споживачем твердого альтернативного палива розроблено проекти технічних умов: ТУ У 37.2-02071010-122:2007 «Вторинні паливні матеріали для енергетичного використання в цементній

промисловості (Сировина вторинна гумова. Зношені автомобільні шини)» (Додаток Е), ТУ У 37.2-02071010-123:2007 «Вторинні паливні матеріали для енергетичного використання в цементній промисловості (Відходи виробництва целюлози, паперу та виробів паперових)» (Додаток Ж), ТУ У 37.2-02071010-124:2007 «Вторинні паливні матеріали для енергетичного використання в цементній промисловості (Відходи виробництва прокладок поролонових шумо-, термоізоляційних)», ТУ У 37.2-02071010-125:2007 «Вторинні паливні матеріали для енергетичного використання в цементній промисловості (Тирса деревинна)» (Додаток З), ТУ У 37.2-02071010-126:2007 «Вторинні паливні матеріали для енергетичного використання в цементній промисловості (Тара пластикова дрібна використана)» (Додаток И). В ТУ визначено повний комплекс вимог до альтернативного палива на основі горючих відходів, а саме: технічні вимоги; вимоги безпеки, охорони довкілля, утилізування; методи випробування; правила приймання; транспортування і зберігання; гарантії виробника.

5.1. Промислове впровадження альтернативного палива у цементному виробництві

На ПАТ «Миколаївцемент» здійснено впровадження зношених автомобільних шин (Додаток Л) та твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів (Додаток М) як альтернативного палива з метою часткової заміни природного газу і кам'яного вугілля при випалі портландцементного клінкеру в обертових печах.

Установку для подачі альтернативного палива запроектовано для введення цілих зношених автомобільних шин з кордом, із зовнішнім діаметром не більше 750 мм у зону з високими температурами ($T_{\text{газового потоку}} \approx 1200\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{матеріалу}} \approx 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) обертових печей № 4 і № 5

(4x150 м) мокрого способу виробництва портландцементного клінкеру. Зношені автомобільні шини за допомогою похилого стрічкового конвеєра подаються на ваговий роликовий конвеєр та поступають на решітку лотка очікування перед шлюзом для завантаження у піч. Шлюз відкривається при кожному оберті печі протягом 3 секунд і після взаємодії з кулачковим механізмом таке альтернативне паливо потрапляє у випалювальну піч (рис. 5.1).

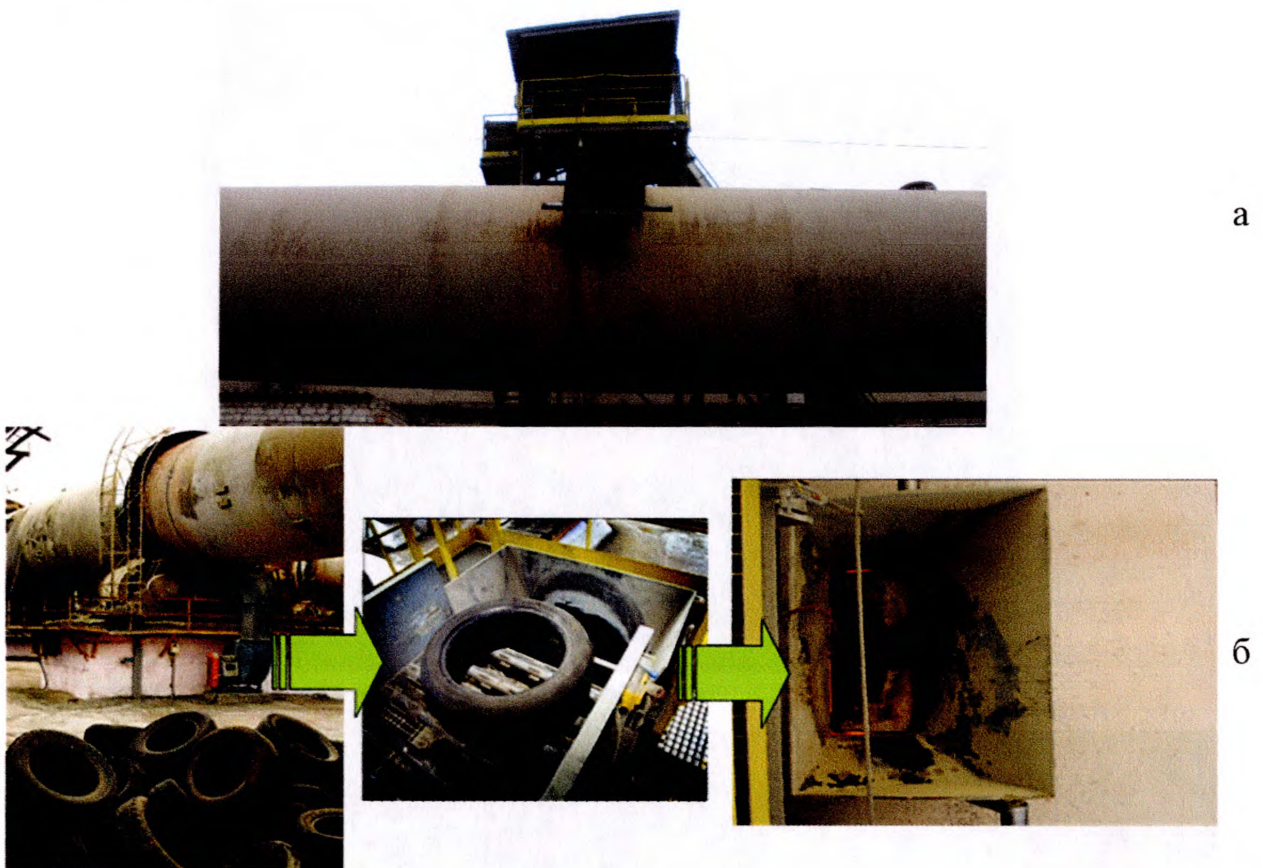


Рис. 5.1. Конструкція шлюзу завантаження палива великих розмірів (а) та спосіб подавання зношених автомобільних шин в обертovu випалювальну піч (б)

Запроектовано і встановлено багатоканальний пальник для вдунання твердого альтернативного палива (ТП) на основі подрібнених до ≤ 10 мм горючих відходів (відходи тари пластикової дрібної використаної, відходи оброблення макулатури, тирса деревинна) безпосередньо у зону спалювання ($T_{\text{Газового потоку}} \approx 2000$ °С, $T_{\text{матеріалу}} \approx 1450$ °С) обертovих печей № 4 і № 6

мокрого способу виробництва портландцементного клінкеру.

Альтернативне паливо привозять на завод автотранспортом та розвантажують на відкритий операційний склад (шини) або у приймальний бункер 55 м³ (ТП). Тверде альтернативне паливо на основі подрібнених горючих відходів на ПАТ «Миколаївцемент» вивантажують з приймального складу (рис. 5.2, а) за допомогою рухомих підлог на шнекові транспортери; за допомогою повітрорудвки, паливо подається через багатоканальний пальник для спалювання в обертові печі (рис. 5.2, б).



а



б

Рис. 5.2. Приймальний склад (а) та спосіб подавання подрібненого твердого альтернативного палива ТП-1 в обертову випалювальну піч

Робота установки контролюється фотодатчиками та електронною системою керування. Для підвищення точності дозування, зношені автомобільні шини необхідно попередньо вручну сортувати згідно з

розмірами. Максимальна проектна продуктивність системи для кожної печі 2 т/год зношених автомобільних шин, що відповідає заміні 24 % е.е. природного палива та 4 т/год твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів, що відповідає заміні 31 % е.е. природного палива. Відповідно до умов роботи обертової печі, вимог екологічного законодавства та якості одержуваного клінкеру експериментальними дослідженнями, розрахунками та моделюванням процесу співспалювання природного і альтернативного палив підібрано оптимальну кількість співспалювання кам'яного вугілля і зношених автомобільних шин та/або твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів для забезпечення нормального протікання технологічного процесу випалу портландцементного клінкеру та недопущення підвищення викидів забруднюючих речовин обертових печей.

Відхідні гази з обертових печей №№ 4, 5 і 6 проходять через пилеосаджувальну камеру і далі розгалужуються на 2 потоки в 6 секцій електрофільтра (обертові печі №№ 5, 6) та 8 секцій електрофільтра (обертова піч № 4), де проходить кінцева очистка газів від завислих речовин. Очищені гази димотягом викидаються через димову трубу в атмосферу. Уловлені завислі речовини пневмопомпами повертається через гарячий кінець в обертову випалювальну піч.

У 2008 р. використано 1374 т зношених автомобільних шин як альтернативного палива, в 2009 р. – 3901 т, у 2010 р. – 3166 т, з січня до вересня 2011 р. – 2447 т. Витрата зношених автомобільних шин в середньому становила 367 кг/год (8800 кг/добу; 264000 кг/місяць), а коефіцієнт заміни природного палива (вугілля) цим видом альтернативного палива на ВАТ «Миколаївцемент» станом на вересень 2011 р. складав 1,97 % е.е. У 2008 р. використано 69,2 т твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів, у 2009 р. – 65,5 т, у 2010 р. – 38,6 т. Витрата твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів на ВАТ «Миколаївцемент» в середньому становила 5767 кг/місяць.

Загалом у період з 2008 р. до 2011 р. спалено 10888 т зношених автомобільних шин і 173 т твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів типу ТП-1. Екологічний ефект впровадження заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом полягав у скороченні викидів CO_2 на 43 тис. т, скороченні кількості горючих відходів на 11 тис. т порівняно з використанням виключно кам'яного вугілля; фактичний економічний ефект склав близько 8,8 млн грн при ціні вугілля 630,8 грн/т [179], що еквівалентно близько 14 тис. т зекономленого кам'яного вугілля. За умов верифікації Одиниць Скорочення Викидів (ОСВ) і їх продажу на міжнародному ринку (11 євро/т CO_2) підприємство має додаткову можливість одержати компенсацію за скорочення викидів CO_2 на близько 43 тис. т у розмірі 469 тис. євро.

На рис. 5.3 схематично показано порівняння викидів парникових газів (CO_2 та метану) у випадку складування відходів на сміттєзвалищах та у разі їх використання як альтернативного палива у цементному виробництві [166].

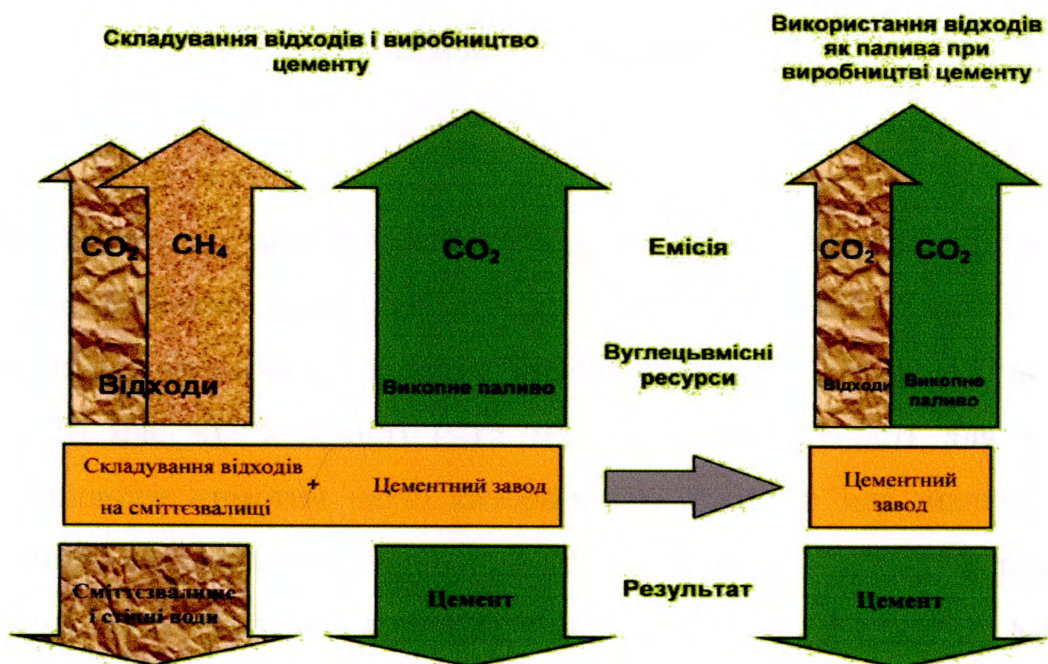


Рис. 5.3. Екологічний ефект скорочення викидів парникових газів у разі використання відходів як альтернативного палива у цементному виробництві

У випадку заміщення частки кам'яного вугілля альтернативним паливом на основі відходів у процесі випалювання портландцементу загальна кількість викидів парникових газів значно скорочується за рахунок елімінації викидів, які б утворилися при окремому складуванні відходів та викидів від згорання кам'яного вугілля на цементному заводі. Результатом складування відходів є утворення сміттєзвалищ, а у разі використання їх як альтернативного палива в обертових випалювальних печах – цінний будівельний матеріал – цемент.

Впровадження використання ТП дозволяє досягнути технічний результат: підвищення теплоти згорання твердого альтернативного палива, зниження вмісту шкідливих елементів-домішок у складі палива і, відповідно, одержаного портландцементного клінкеру, підвищення екологічної безпеки цементного виробництва, скорочення використання невідновних природних палив (кам'яне вугілля) і вирішення проблем термічної утилізації відходів без шкоди для довкілля.

Висновки до розділу

1. Розроблено і запатентовано склади твердого альтернативного палива для цементної промисловості на основі горючих відходів, яке за показниками нижчої теплоти згорання (20,8–27,2 МДж/кг), вологості (<20 мас.%), зольності (<15 мас.%) та безпечності для довкілля відповідає вимогам щодо калорійності, оскільки має значно нижчий вміст шкідливих елементів-домішок у своєму складі порівняно з подібним твердим альтернативним паливом RDF чи кам'яним вугіллям. На ПП «СЦ-Сервіс-Центр Стрий» створено дослідну партію альтернативного палива на основі горючих відходів тари пластикової дрібної використаної, відходів целюлозно-паперового виробництва та відходів тирси деревинної з заданими фізико-хімічними властивостями,

необхідними для енергетичного використання при випалі портландцементного клінкеру в обертових печах.

2. Розроблено проекти технічних умов на вторинні паливні матеріали для енергетичного використання у цементній промисловості горючих відходів (зношені автомобільні шини; відходи виробництва целюлози, паперу та виробів паперових; відходи виробництва прокладок поролонових шумо-, термоізоляційних; тирса деревинна; тара пластикова дрібна використана) як альтернативного палива.
3. На ПАТ «Миколаївцемент» впроваджено зношені автомобільні шини як альтернативне паливо у зоні кальцинування обертових печей №№ 4 і 5 (4x150 м) мокрого способу виробництва портландцементного клінкеру (максимальна проектна продуктивність кожної печі – 2 т/год, що відповідає заміні 24 % е.е. природного палива), а також тверде альтернативне паливо на основі подрібнених горючих відходів безпосередньо в зону спалювання обертових печей №№ 4 і 6 (максимальна проектна продуктивність кожної печі – 4 т/год, що відповідає заміні 31 % е.е. природного палива).
4. Екологічний ефект промислового впровадження заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом на ПАТ «Миколаївцемент» у період з 2008 р. до 2011 р. полягав у скороченні викидів CO₂ на 43 тис. т та кількості горючих відходів на 11 тис. т порівняно з використанням виключно кам'яного вугілля; фактичний економічний ефект склав близько 8,8 млн грн, що еквівалентно 14 тис. т зекономленого кам'яного вугілля. За умов верифікації Одиниць Скорочення Викидів (ОСВ) і їх продажу на міжнародному ринку підприємство має додаткову можливість одержати компенсацію за скорочення викидів CO₂ на близько 43 тис. т у розмірі 469 тис. євро.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті дисертаційних досліджень вирішено актуальне науково-прикладне завдання підвищення екологічної безпеки цементного виробництва за рахунок заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом на основі горючих відходів в обертових печах у процесі випалювання портландцементного клінкеру.

1. На основі аналізу літературних джерел встановлено можливість зниження негативного впливу процесу випалювання портландцементного клінкеру на стан екологічної безпеки за рахунок використання твердого альтернативного палива на основі горючих відходів для заміни частки кам'яного вугілля в обертових випалювальних печах.

2. Досліджено горючі відходи (відходи оброблення макулатури, відходи тари пластикової дрібної використаної, тирса деревинна і зношені автомобільні шини) та встановлено їх придатність до застосування як компонентів альтернативного палива за теплою згорання, вологістю, зольністю, хімічним складом та вимогами екологічної безпеки.

3. Розроблено оптимальні компонентні склади екологічно безпечного твердого альтернативного палива на основі відходів оброблення макулатури, відходів тари пластикової дрібної використаної і тирси деревинної для цементної промисловості (нижча теплота згорання – 21–27 МДж/кг, зольність – 3,7–9,9 мас.%, вологість – 3,5–13,5 мас.%, вміст сульфуру 0,08–0,21 мас.%, хлору – 0,12–0,32 мас.%).

4. Введено критерій максимального заміщення природного палива альтернативним C_s у відповідності до вимог Групи «Lafarge» і EURITS, згідно з яким безпечна кількість співспалюваних зношених автомобільних шин становить 12–40 мас.%;

5. Встановлено, що в обертовій печі 4x150 м мокрого способу виробництва, продуктивністю 34 т/год у разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом потенційні викиди в атмосферне повітря SO_2 скорочуються на 0,1–0,9 кг/т кл., CO_2 – на 8–99 т/т кл., HCl – збільшуються на 0,001–0,019 кг/т кл. У разі заміщення 10–20 % е.е. кам'яного вугілля зношеними шинами або 15–30 % е.е. шинами і ТП-1 потенційні викиди NO_x зменшувалися на 0,014–0,028 та 0,004–0,037 кг/т кл. відповідно. Сумарні потенційні викиди в атмосферне повітря важких металів крім Zn і Cu знижувалися у разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом.

6. Оцінюванням впливу на довкілля використання розробленого твердого альтернативного палива ТП-1 у рівних пропорціях зі зношеними автомобільними шинами для заміщення частки кам'яного вугілля виявлено зниження потенційного негативного впливу згорання палива на усі розглянуті процеси у довкіллі порівняно з використанням кам'яного вугілля та вугілля і зношених автомобільних шин, що дозволяє заміщувати 10–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом. Встановлено, що згорання природного і альтернативного палива у процесі випалювання портландцементного клінкеру викликає найбільш значний потенційний негативний вплив на довкілля, пов'язаний зі змінами клімату та здоров'ям людини. Зі збільшенням частки альтернативного палива у паливній суміші знижувався рівень потенційного пошкодження довкілля, а у разі заміщення 40 % е.е. кам'яного вугілля 20 % е.е. зношених автомобільних шин і 20 % е.е. ТП-1 очікується зниження на 27 % потенційного негативного впливу на здоров'я людини, якість екосистеми – на 18 %, зміни клімату – на 8 % порівняно з використанням лише кам'яного вугілля.

7. Результати розрахунку розсіювання забруднюючих речовин від згорання палива свідчать про те, що перевищень ГДК досліджуваних забруднюючих речовин у приземному шарі атмосфери у разі заміщення

40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом (20 % е.е. зношених автомобільних шин і 20 % е.е. ТП-1) не виявлено.

8. Факторним аналізом підтверджено результати основних статистичних досліджень результатів замірів викидів обертових печей щодо відсутності статистично значущої залежності збільшення концентрації забруднюючих речовин (SO_2 , NO_x , CO , HCl , HF , $\text{C}_{\text{орг}}$, Hg , $\text{Cd}+\text{Pb}$, $\text{Sb}+\text{As}+\text{Pb}+\text{Cr}+\text{Co}+\text{Cu}+\text{Mn}+\text{Ni}+\text{V}$, суспендовані тверді частинки, недиференційовані за складом, діоксини і фурани) у відхідних газах обертових печей від кількості співспаленого альтернативного палива (9,5–51,6 % е.е.) на основі горючих відходів за умов налагодженої стабільної роботи пічної системи і справної системи очищення відхідних газів.

9. Здійснено в умовах ПАТ «Миколаївцемент» впровадження співспалювання з кам'яним вугіллям зношених автомобільних шин в обертових печах (4x150 м) №№ 4 і 5 мокрого способу виробництва портландцементного клінкеру та твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів (печі №№ 4 і 6). Екологічний ефект промислового впровадження заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом у період з 2008 р. до 2011 р. полягав у скороченні викидів CO_2 на 43 тис. т та кількості горючих відходів на 11 тис. т, порівняно з використанням виключно кам'яного вугілля. Фактичний економічний ефект при ціні на кам'яне вугілля 630,80 грн/т склав близько 9 млн грн, що еквівалентно 14 тис. т зекономленого кам'яного вугілля.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Municipal Solid Waste Management: Opportunities for Ukraine [Text] / IFC, World Bank Group, 2012. – 24 p.
2. Розпорядження Кабінету Міністрів України № 22-р від 03.01.2013 р. «Про схвалення Концепції Загальнодержавної програми поводження з відходами на 2013–2020 роки» [Текст].
3. Статистичний щорічник України за 2009 рік [Електронний ресурс] – Режим доступу : <http://www.ukrstat.gov.ua/>.
4. Україна: Стратегічні пріоритети. Аналітичні оцінки – 2006 [Текст] : Монографія / За ре-д. О.С. Власюка. – К. : Нісд, 2006. – С. 275.
5. Czajka K. Zasoby energetyczne odpadów [Tekst] / K. Czajka, E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczk // II Sympozjum “Energia z odpadów”. – Sopot. – 2000. – 12 s.
6. D’Obyrn K. Odpady komunalne: zbiórka, recykling, unieszkodliwianie odpadów komunalnych i komunalnopodobnych [Tekst] / K. D’Obyrn, E. Szalińska // Podręcznik dla studentów wyższych szkół technicznych. – Kraków: Wydawnictwo PK, 2005. – 138 s.
7. Guidelines on co-processing waste materials in cement production [Electronic resource] / Ed. by L. Timberlake – Final draft. – Mode of access: http://www.holcim.ch/holcimweb/gc/CH/uploads/Guidelines_Co-Processing_Full_version_2006.pdf. – Last access : 2009. – Title from the screen.
8. Krotla K. Zagospodarowanie odpadów w Wiedniu i Dolnej Austrii / K. Krotla, W. Rogalski // AURA. – 2004. – № 12. – S. 22–24.
9. Shundell G.-M. Alternative fuels: useful waste using in cement industry [Text] / G.-M. Shundell // Cement International. – 2003. – V.1. – N 4. – P. 50–60.
10. Żygadło M. Gospodarka odpadami komunalnymi [Tekst] / M. Żygadło. – Kielce: Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, 1999. – S. 17–27.

11. Woosman R. Waste – a growing resource // Global fuels magazine. – 2008. – May. – P. 20–25.
12. Виговська Г. П. Поводження з відходами в Україні: підсумки і перспективи [Електронний ресурс] / Г. П. Виговська, В. С. Міщенко // 5-я Междунар. конф. «СОТРУДНИЧЕСТВО ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ОТХОДОВ», 2–3 апреля 2008 г., Харьков. – Режим доступа : <http://waste.com.ua/cooperation/2008/theses/vygovska.html>.
13. Шмандій В. М. Теоретичні та практичні аспекти управління екологічною безпекою на основі антропоцентричного підходу [Текст] / В. М. Шмандій, Е. В. Харламова // Вісник ХНУ ім. В. Н. Каразіна, № 1070. Серія «Екологія», вип. 9. – 2013. – С. 24–30.
14. Петрук В. Г. Зведений звіт про стан організації інтегрованого управління та поводження з твердими побутовими відходами у м. Вінниці та Вінницькій області [Текст] / В. Г. Петрук, О. В. Мудрак / Вінниця, 2006. – 64 с.
15. Czapla A. Doświadczenia Lafarge Cement Polska S.A. Cementownia Małogoszcz ze współpalaniem paliw alternatywnych [Текст] / А. Czapla. – Warszawa, 2004. – 17 s.
16. Gąska K. Podstawy optymalizacji procesów formowania paliw z odpadów komunalnych [Текст] / К. Gąska, J. Wandrasz // Przegląd Komunalny. – 2007. – № 9 (192). – S. 70–72.
17. Hansen M. K. Possibilities for the use of alternative fuels in the cement industry [Text] / M. K. Hansen // Global fuels magazine. – 2008, May. – P. 29–32.
18. Sarna M. Paliwa alternatywne z odpadów dla cementowni – doświadczenia Lafarge Cement Polska S.A. [Текст] / M. Sarna, E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczyk // Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Seria : Inżynieria Środowiska. – Koszalin : Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, 2003. – Zeszyt Nr 21. – S. 309–316.

19. Wandrasz J. W. Paliwa formowane. Biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych [Tekst] / J. W. Wandrasz, A. J. Wandrasz. – Warszawa, 2006. – 466 s.
20. Współspalanie paliw alternatywnych w przemyśle cementowym – zrównoważony rozwój [Tekst]. – Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu i Wapna., 2003. – S. 3–27.
21. Виллич Ф. Подготовка и применение альтернативных видов топлива в цементной промышленности [Текст] / Ф. Виллич, Г. Штурм // ZKG International. – 2000. – Т. 55. – № 10. – С. 62–69.
22. Филин В. Перспективы использования вторичных топливных материалов в цементных печах ОАО «Днепроцемент» и ОАО «Кривой Рог цемент» [Текст] / В. Филин, И. Бугай // Материалы международной научно-технической конференции «Экология промышленных предприятий. Проблема утилизации отходов», Ялта. – 2004. – С. 91–94.
23. Шойер А. Применение альтернативных видов топлива и сырья в цементной промышленности [Текст] / А. Шойер // Cement International. – 2003. – Т. 1. – № 1. – С. 49–66.
24. Ibbetson C., Wengenroth K. Optimisation of secondary fuels from waste management processes [Text] / C. Ibbetson, K. Wengenroth // Global fuels magazine. – 2007, Jun. – P. 22–26.
25. Sassenrath B. Preparation and handling of RDF [Text] / B. Sassenrath // Global fuels magazine. – 2007, December. – P. 33–34.
26. Hock U. System technology for the use of alternative fuels for kiln firing in the cement industry [Text] / U. Hock // Global fuels magazine. – 2007, December. – P. 21–22.
27. Loréa C. The ‘Co-processing’ of waste in the cement industry [Text] / C. Loréa // Global fuels magazine. – 2007, June. – P. 12–15.
28. Maringolo V. Use of waste-derived fuels and materials in the Brazilian cement industry [Text] / V. Maringolo // Global fuels magazine. – 2007, June. – P. 33–34.

29. Venta G.J. Use of alternative fuels in the Canadian and US cement industry: opportunities and barriers [Text] // Global fuels magazine. – 2007, February. – P. 20–26.
30. Lechtenberg D. Rebuilding Beirut with alternative fuels [Text] / D. Lechtenberg // Global fuels magazine. – 2007, February. – P. 32–34.
31. Lang, Th.A. Use of alternative fuels and raw materials at Holcim cement plants in Europe [Text] / Th.A. Lang // Cement International. – 2003. – № 4 (Vol. 1). – P. 62–70.
32. Poskrobko S. O termicznej utylizacji odpadów opakowaniowych [Tekst] / S. Poskrobko, J. Łach // Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej. Budowa i Eksploatacja Maszyn. – 2006. – Z. 13. – S. 197–220.
33. Аналіз регуляторного впливу до проекту наказу Міністерства екології та природних ресурсів «Про встановлення Мінімальних розмірів плати за послуги з організації збирання, заготівлі та утилізації зношених шин» [Електронний ресурс] – Режим доступу : http://www.menr.gov.ua/docs/normbaza/regulatory/analiz-rehuliatorno-ho-vplyvu/arv_21032013.doc.
34. Анализ воздействия на окружающую среду отходов переработки шин в условиях их захоронения [Электронный ресурс] / [Н. С. Горбань и др.]. – Режим доступа : <http://waste.ua/cooperation/2005/theses/gorban.html>.
35. Use of tire derived fuel in clinker burning / [P. Pipilikaki et al] // Cement & Concrete Composites, 27 (2005). – P. 843–847.
36. Програма поводження з твердими побутовими відходами, затверджена постановою Кабінету Міністрів України № 265 від 04.03.2004 р.
37. Закон України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року» № 2818-VI від 21 грудня 2010 року.
38. Обласна програма поводження з твердими побутовими відходами на період 2007–2015 років. Рішення Львівської обласної ради № 310 від 12.06.07 року.

39. Постанова Кабінету Міністрів України № 1256 від 8 грудня 2010 р. Перелік проектів із пріоритетних напрямів соціально-економічного та культурного розвитку (національні проекти).
40. Національний план дій з охорони навколишнього природного середовища на 2011–2015 роки, затверджений розпорядженням Кабінету Міністрів України № 577-р від 25 травня 2011 р.
41. Офіційний вісник України. – № 85, 2012 (16.11.12).
42. Наказ МОНПС України № 23 від 20.01.2009 р. «Про затвердження технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин із устаткування (установок) для виробництва цементного клінкеру в обертових випалювальних печах, виробнича потужність яких перевищує 500 тонн на день». – Офіційний вісник України від 20.02.2009, 2009 р. – № 10. – С. 13.
43. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste // Official Journal L 332/103, 28.12.2000. – P. 1–72.
44. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами) / (ДСП-201-97) (Із змінами, внесеними згідно з наказом Міністерства охорони здоров'я № 30 (v0030282-00) від 23.02.2000). Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України від 9 липня 1997 р. № 201. – 2006. – 55 с.
45. Закон України “Основи законодавства України про охорону здоров'я” / Постанова ВР № 2801-XII від 19 листопада 1992 р. № 4. : Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1993. – № 4. – Ст. 19.
46. Закон України «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» // Відомості Верховної Ради України. – 1994. – № 27. – Ст. 218.
47. Закон України “Про охорону навколишнього природного середовища” // Відомості Верховної Ради України. – 1991. – № 41. – Ст. 546.

48. Закон України «Про охорону атмосферного повітря» //Відомості Верховної Ради України – 1992 – № 50. – Ст. 678.
49. Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів / (ДСП-173-96) (Із змінами, внесеними згідно з наказами Міністерства охорони здоров'я № 362 (z0908-07) від 02.07.2007 і № 653 (z0885-09) від 31.08.2009). Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України 19 червня 1996 р. № 173. – К. : Міністерство охорони здоров'я України, 1996. – 72 с.
50. Закон України «Про ратифікацію Кіотського протоколу до Рамкової Конвенції Організації Об'єднаних Націй про зміну клімату» № 1430-IV від 04.02.2004. / Відомості Верховної Ради України, 2004. – № 19. – Ст. 261.
51. Закон України «Про Концепцію загальнодержавної програми адаптації законодавства України до законодавства Європейського Союзу» № 228-IV від 21.11. 2002 р. / Відомості Верховної Ради України, 2003. – № 3. – Ст. 12.
52. Момот О. І. Менеджмент якості та елементи системи якості [Текст] / О. І. Момот // Навч. посібник. – К. : Центр учбової літератури, 2007 – 368 с.
53. Dyrektywa 2006/12/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie odpadów – Dz.U. L 114/10 z 27.4.2006.
54. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance) (OJ L 312, 22.11.2008, p. 3–30).
55. Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control (Codified version) (Text with EEA relevance) (OJ L 24, 29.1.2008, p. 8–29).
56. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1999:182:0001:0019:EN:PDF>

57. Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants OJ L 309, 27.11.2001. – P. 1–21.
58. Draft guidelines on BAT and BEP for cement kilns firing hazardous wastes [Electronic resource]. – Mode of access : http://chm.pops.int/Portals/0/docs/from_old_website/documents/meetings/bat_bep/2nd_session/inf8/EGB2_INF8_hazwaste_ckilns.pdf
59. Sładeczek F. Wymagania najlepszych dostępnych technik (BAT) dla współspalania odpadów w przemyśle cementowym [Tekst] / F. Sładeczek // Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. – Warszawa–Opole, 2012. – nr. 11. – S. 125–135.
60. Cement / [Electronic resource] / U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. – February, 2014 // Mode of access : <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2014-cemen.pdf>. – Last access : 2014. – Title from the screen.
61. Статистичний щорічник України за 2013 р. [Текст] / за ред. О. Г. Осауленка. – К. : Державна служба статистики України, 2014. – С. 116.
62. Пащенко О.О. В'язучі матеріали [Текст] / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. – К. : Вища школа, 1995. – 416 с.
63. Guidelines on co-processing waste materials in cement production [Electronic resource] / Ed. by L. Timberlake – Final draft. – Mode of access: http://www.holcim.ch/holcimweb/gc/CH/uploads/Guidelines_Co-Processing_Full_version_2006.pdf. – Last access : 2009. – Title from the screen.
64. Król A. Beton i jego składniki w aspekcie wymagań środowiskowych [Tekst] / A. Król // Budownictwo, Technologie, Architektura. – 1 (33), 2006. – S. 53–56.
65. Golda A. Drugie życie betonu [Tekst] / A. Golda, A. Król // Budownictwo, Technologie, Architektura. – 4 (36), 2006. – S. 44–47.

66. Andrade F.R.D. Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker [Text] / F.R.D. Andrade, V. Maringolo, Y. Kihara // *Cement and Concret Research*. –33, 2003. – P. 63–71.
67. Gineys N. Managing Trace Elements in Portland Cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts [Text] / N. Gineys, G. Aouad and D. Damidot // *Cement & Concrete Composites*. – 32, 8, 2010. – P. 563–570.
68. Comparison of the fixation of heavy metals in raw material, clinker and mortar using a BCR sequential extraction procedure and NEN7341 test [Text] / [J. Zhang et al.] // *Cement and Concret Research*. – 38, 2008. – P. 675–80.
69. Badania zawartości jonów metali ciężkich w wodzie kontaktującej się z wykładziną cementową rur wodociągowych [Tekst] / [B. Kowalska et al.] // *Ochrona Środowiska*. – vol. 33. – nr 4/2011. – S. 41–45.
70. Best Available Techniques For The Cement Industry [Text]. – Brussels: CEMBUREAU – The European Cement Association. – 1999. – P. 204–212.
71. Grochowalski A. Nowoczesne metody termiczne jako jedyny, skuteczny sposób utylizacji odpadów niebezpiecznych w tym weterynaryjnych i szpitalnych [Tekst] / A. Grochowalski // VI Konf. Nauk. „Dioksyny w przemyśle i środowisku”. – Kraków: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej. – 2002. – S. 1–13.
72. Scur P. Environmental compatibility and plant safety when using secondary materials at the Rudersdorf cement works [Text] / P. Scur, A. Rott // *ZKG International*. – 1999. – V. 52. – N 11. – P. 596–607.
73. Sustainable cement production: Co-processing of alternative fuels and raw materials in the European cement industry [Electronic resource] : http://www.holcim.ch/holcimweb/gc/CH/uploads/Sustainable_cement_production_2009.pdf. – Last access : 2009. – Title from the screen.
74. Van Loo, W. Dioxin/Furan formation and release in the Cement Industry [Text] / W. van Loo // *Recent Advances in the Environmental Toxicology and*

- Health Effects of PCBs : Proc. IV PCB Workshop (Zakopane, Poland 6–10.09.2006). – Katowice : Uniwersytet Śląski, 2006. – p. 12–18.
75. Skjeggerud, K. Results from burning alternative fuels [Text] / K. Skjeggerud, N. Streit // Cement International. – 2009. – № 4 (Vol. 1). – P. 42–47.
76. Rajniak I. Operating conditions of combustion system and concentration of PCDD and PCDF in the flue gases [Text] / I. Rajniak, P. Dilara // Proc. Of the JRC Workshop on the “Determination of dioxins in industrial emissions”. – Brno, 2002. – P. 15–33.
77. ALF-CEMIND [Electronic resource] / Final Publishable Report, January 2008. – Mode of access : http://ec.europa.eu/energy/renewables/bioenergy/doc/market_support/alf_cemind_final_publishable_report.pdf. – Last access : 2014. – Title from the screen.
78. The Cement Industry and Global Climate Change: Current and Potential Future Cement Industry CO₂ Emissions [Text] / [M. Natesan at al.] // 6th International Conference : “Greenhouse Gas Control Technologies”. – Oxford : Pergamon, 2003. – P. 995–1000.
79. A guidance manual for estimating greenhouse gas emissions from fuel combustion and process-related sources for cement production [Text]. – Ottawa: Environment Canada. – 2004. – 77 p.
80. Global Mitigation of Non-CO₂ Greenhouse Gases [Text] / United States Environmental Protection Agency. – Washington, 2006. – 438 p.
81. Вуглецевий потенціал проектів із збільшення енергоефективності підприємств [Електронний ресурс] / Брошури компанії Global Carbon. Режим доступу : http://www.global-carbon.com/images/GC_brochure_ua_01Nov2009_0.pdf. – Last access : 2014. – Title from the screen.
82. Закон України «Про альтернативні види палива» від 14.01.2000 року №1391 – XIV // Відомості Верховної Ради. – 2000. – № 12.
83. Guidelines on co-processing waste materials in cement production [Electronic resource] : The GTZ-Holcim Public Private Partnership – Mode of

- access : [http://www.holcim.com/gc/CORP/uploads/ GuidelinesCOPROCEM_web.pdf](http://www.holcim.com/gc/CORP/uploads/GuidelinesCOPROCEM_web.pdf). – Last access : 2014. – Title from the screen.
84. Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production [Text]. – Brussels: CEMBUREAU – The European Cement Association. – 1999. – 25 p.
85. Проект регіонального стратегічного плану управління твердими побутовими відходами в Донецькій області на 2005–2009 рр. [Текст]. – Донецьк – 2004. – 121 с.
86. Переробка відходів ПЕТ [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.galpet.com.ua/uk/pererabotka-othodov-pet>. – Останній доступ : 2013. – Заголовок з екрану.
87. Strona Internetowa Stowarzyszenie Producentów Cementu [Electronic resource] / Mode of access : <http://www.polskicement.pl/?s=1/3/6/4/>. – Last access : 2014. – Title from the screen.
88. Alternative fuels [Electronic resource] / Mode of access : <http://www.cembureau.be/topics/alternative-fuels-raw-materials/alternative-fuels>. – Last access : 2014. – Title from the screen.
89. Global industrial energy review [Text] / Global Fuels Magazine. February 2007. – P. 11–19.
90. Gallestey E. From plant information management systems to process economic optimisation: Real time cement kiln fuel mix optimisation [Text] / E. Gallestey // Global fuels magazine. – 2008. – February. – P. 31–34.
91. Lechtenberg D. Alternative fuels – history and outlook [Text] / D. Lechtenberg // Global fuels magazine. – 2008. – February. – P. 28–30.
92. Lechtenberg D. Tunisia: Waste management and the cement industry [Text] / D. Lechtenberg // Global fuels magazine. – 2008. – May. – P. 18–19.
93. Vaseghi R. Iran's industry: Fuel consumption now and in the future [Text] / R. Vaseghi // Global fuels magazine. – 2007. – June. – P. 27–31.

94. Comparative life cycle assessment of two options for waste tyre treatment: material recycling vs. co-incineration in cement kilns. Executive summary [Text] / Genan Business & Development A/S, 2009. – 10 p.
95. Сырье вторичное резиновое. Покрышки и камеры шин. Технические условия : ГОСТ 8407:1989. – [Введен в действие 1991–01–01]. – Москва : Государственный комитет СССР по управлению качеством продуктов и стандартам, 1990. – 8 с. – (Государственный стандарт Союза ССР).
96. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Стандартное руководство по использованию топлива, полученного из отходов шин (ASTM D6700:2001 (2006), MOD) : ГОСТ Р 54260:2010. – [Введен в действие 2012–01–01]. – Москва : Стандартинформ, 2011. – 24 с.– (Национальный стандарт Российской Федерации).
97. Use of tire derived fuel in clinker burning [Text] / [P. Pipilikaki et al.] // Cement & Concrete Composites. – 27, 2005. – P. 843–847.
98. Toxicological chemistry and biochemistry [Text] / by Stanley E. Manahan. – 3rd ed. CRC Press LLC. – 2003. – 425 p.
99. Wielgoński G. Spalanie odpadów – Nowa dyrektywa Unii Europejskiej [Tekst] / G. Wielgoński // Przegląd Komunalny. – № 3 (126), 2002. – S. 40–41.
100. Классен В. К. Обжиг цементного клинкера [Текст] / В. К. Классен. – Красноярск. : Стройиздат Красноярск. отд., 1994. – 323 с.
101. LCA of thermal treatment of waste streams in cement clinker kilns in Belgium: TNO report [Text]. – Brussels : TNO, 2007. – 105 p.
102. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives [Text] / [G. Habert et al.] // Cement and Concrete Research, May 2010. – Volume 40, Issue 5. – P. 820–826.
103. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000 [Text] / E. G. Pacyna, J. M. Pacyna, F. Steenhuisen, S. Wilson // Atmospheric Environment, 2006. – Volume 40, Issue 22. – P. 4048–4063.

104. Саранчук В. Стан вуглехімії в Україні [Текст] / В. Саранчук // Донецьк. вісн. НТШ. – т. 3. – Донецьк, 2003. – 136 с.
105. Панов Б. С. Про проблеми екології у зв'язку з ртутноносністю вугілля Донбасу [Текст] / Б. С. Панов, С. В. Сахно // Эл. журнал «Проблеми екології». – № 1–2. – Донецьк : ДонНТУ, 2004. – С. 145–150.
106. Falandysz J. Dioksyны і substancje dioksynopodobne [Tekst] / J. Falandysz // AURA. – 2001. – 2. – S.19–21.
107. Mortality among workers employed in the production of chemicals contaminated with 2,3,7,8-TCDD [Text] / [M. A.Fingerhut et al.] / Final Report, 1991. – National Technical Information Service Doc., no. PB 91–125971.
108. Grochowalski A. Dioksyны [Tekst] / A. Grochowalski // Mat. Międzynarodowej Konferencji „Dioksyны w przemyśle і środowisku”. – Kraków (Poland). – 2001. – S. 1–38.
109. Makles Z. Niebezpieczne dioksyны [Tekst] / Z. Makles, A. Świętkowski, S. Grybowska. – Warszawa: „Arkady”, 2001. – 244 s.
110. Olendrzyński K. Oszacowanie krajowej emisji dioksyn (PCDD/F) і polichlorowanych bifenyli (PCBs) до повітря [Tekst] / K. Olendrzyński, I. Kargulewicz // Mat. VI Konferencji Naukowej „Dioksyны w przemyśle і środowisku”. – Kraków: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej, 2002. – S. 64–75.
111. Poland Inventory of Dioxin and Furan Releases in Poland [Text] / DANCEE–Danish Cooperation for Environment in Eastern Europe. COWI A/S, Denmark and dk-TEKNIK ENERGY AND ENVIRONMENT. – 2002. – P. 52.
112. Standardized toolkit for identification of dioxin and furan releases [Text] / Ed. by H. Fiedler // Edition 2.1. – Geneva : UNEP Chemicals, 2005. – 253 p.
113. Дослідження політики та законодавства у сфері управління хімічними речовинами в Україні [Текст]. – Київ: ВЕГО „МАМА-86”, 2003.– 102 с.
114. Integrated Pollution Prevention and Control [Text] // A Practical Guide, Edition 4. – Department for Environment, Food and Rural Affairs. – London, June 2005. – 133 p.

115. Karstensen Kåre Helge (2006). Co-processing of hazardous wastes in cement kilns - an important factor in the formation of dioxins? [Text] / Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemistry.
116. Karstensen Kåre Helge (2008). Formation, release and control of dioxins in cement kilns [Text] // *Chemosphere* 70. – 4. – P. 543–560.
117. Кобрин В. Н. Система управління екологічної безпекою при утилізації твердих побутових і промислових відходів [Текст] / В. Н. Кобрин, Н. В. Нечипорук, В. В. Вамболь // *Екологічна безпека: науковий журнал*. – Кременчук: КрНУ, 2014. – Вып. 2/2014 (18). – С. 24–29.
118. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste // *OJ*, 1999. – L 182. – P. 1–19.
119. International Best Practices for Pre-Processing and Co-Processing Municipal Solid Waste and Sewage Sludge in the Cement Industry [Electronic resource] – Mode of access : http://eaei.lbl.gov/sites/all/files/co-processing_2.pdf. – Last access : 2014. – Title from the screen.
120. Taruya T. Reuse of sewage sludge as raw material of Portland cement in Japan [Text] / T. Taruya, N. Okuno, K. Kanaya // *Water Science and Technology*, 2002. – 46 (10). – P. 255–258.
121. Poulsen T. G. Strategic Environmental Assessment of alternative Sewage Sludge Management Scenarios [Text] / T. G. Poulsen, J. A. Hansen // *Waste Management and Research*, 2003. – № 21. – P. 19–28.
122. Державний класифікатор України. Класифікатор відходів ДК 005-96, наказ Держстандарту України від № 89 від 29.02.1996 [Електронний ресурс] / Режим доступу : <http://zakon.nau.ua/doc/?code=v0089217-96>
123. Studies and Determination of Heavy Metals in Waste Tyres and their Impacts on the Environment [Text] / Pawan Raj Shakya, Pratima Shrestha, Chirika Shova Tamrakar, Pradeep K. Bhattarai // *Pak. J. Anal. & Envir. Chem.*, 2006. – Vol. 7. – No. 2.

124. Environmental benefits of recycling. An international review of life cycle comparisons for key materials in the UK recycling sector [Electronic resource] – Mode of access : http://www.realrecycling.org.uk/resources/files/env_and_carbon_benefits/env%20benefits%20of%20recycling%20-%20full%20report-%20WRAP.pdf. – Last access : 2014. – Title from the screen.
125. Sunthonpagasit N. Scrap tires to crumb rubber: feasibility analysis for processing facilities [Text] / N. Sunthonpagasit, M. R. Duffey // Resources, Conservation and Recycling, 2004. – Volume 40, Issue 4. – P. 281–299.
126. Шубин Ю. П. Полезные элементы-примеси в углях Донбасса разных марок [Текст] / Ю. П. Шубин // Наукові праці УкрНДМІ НАН України, 2008. – № 2. – С. 192–198.
127. Юдович Я. Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях [Текст] / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 654 с.
128. Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння (ISO 1928:1995, IDT) : ДСТУ ISO 1928:2006. – [Чинний від 2008–07–01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2008. – 48 с. – (Національні стандарти України).
129. Гущин С. Н. Расчеты горения топлив [Текст] : Учеб. пособие / С. Н. Гущин, М. Д. Казяев. – Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1995. – С. 9.
130. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности (ISO 1171:1997, IDT) : ГОСТ 11022:1995. – [Введен в действие 1997–01–01]. – Минск : Стандартиформ, 2006. – 6 с. – (Межгосударственный стандарт).
131. Топливо твердое минеральное. Методы определения общей влаги (ISO 589:2003, IDT, ISO 5068-1:2007, IDT) : ГОСТ Р 52911:2008. – [Введен в действие 2009–01–01]. – Москва : Стандартиформ, 2008. – 8 с. – (Национальный стандарт Российской Федерации).
132. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов : ГОСТ 26929:1994. –

- [Введен в действие 1996–01–01]. – Минск : Стандартиформ, 2006. – 9 с. – (Межгосударственный стандарт).
133. Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка (ISO 334:1992, IDT) : ДСТУ 3528:1997 (ГОСТ 8606:1994). – [Чинний від 1998–07–01]. – К. : Держспоживстандарт України, 1992. – 32 с. – (Національні стандарти України).
134. Паливо тверде мінеральне. Методи визначення хлору (ISO 587:1997, IDT) : ДСТУ ГОСТ 9326:2003. – [Чинний від 2004–07–01]. – К. : Держспоживстандарт України, 1992. – 12 с. – (Національні стандарти України).
135. Паливо тверде мінеральне. Визначення вмісту загального фтору у кам'яному вугіллі, коксі і золі виносу : ISO 11724:2004. – [Чинний від 2004–11–01]. – Швейцарія. : ISO, 2004. – 16 с. – (Міжнародні стандарти).
136. Реактивы и особо чистые вещества. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии определения примесей химических элементов : ДСТУ ГОСТ 22001:2008. – [Чинний від 2008–10–01] . – К. : Держспоживстандарт України, 2003. – 8 с. – (Національні стандарти України).
137. Кислота соляна технічна. Визначення вмісту миш'яку фотометричним методом із застосуванням діетилдитіокарбамату срібла (ISO 2590:1973, ISO 5785:1978) : ДСТУ 3754 (ГОСТ 30621-98). – [Чинний від 2000–01–01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2000. – 22 с. – (Національні стандарти України).
138. Линник С. Л. Сучасні тенденції розвитку аналітичної хімії селену та арсену (Огляд) [Текст] / С. Л. Линник, О. А. Запорожець // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – т. 3, № 1. – С. 22–49.
139. Визначення вмісту ртуті в об'єктах виробничого, навколишнього середовища і біологічних матеріалах. Методичні вказівки МВ 10.1-115:2005 : затверджено і введено в дію наказом Міністерства охорони здоров'я України № 263 від 10 червня 2005 р.

140. EN 1948-3:1996 «Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 3: Identification and quantification». – [Valid from 2006–01–23]. – Brussels : CEN, 2006. – 64 p. – (European standard)
141. Commission Directive 2002/69/EC of 26 July 2002 laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of dioxins and the determination of dioxin-like PCBs in foodstuffs.
142. Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs – Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs : Sampling : EN 1948-1:1996, IDT. – [Valid from 2006–01–23]. – Brussels : CEN, 2006. – 64 p. – (European standard).
143. Humbert S. IMPACT 2002+: User guide draft for ver. 2.1 [Text] / S. Humbert, M. Margni and O. Jolliet // Industrial Ecology & Life Cycle Systems Group, GECOS, EPFL, Switzerland, Lausanne 2005.
144. Stationary source emissions – Manual method of determination of HCl – Part 1: Sampling of gases : EN 1911-1:1998.– [Valid from 1998–03–23]. – Brussels : CEN, 1998. – 16 p. – (European standard).
145. Викиди стаціонарних джерел. Відбирання проб для автоматичного визначення концентрації газових викидів стаціонарними системами контролю (ISO 10396:2007, IDT) : ДСТУ ISO 10396:2009. – [Чинний від 2011–01–01] : затверджено і введено в дію наказом Державного комітету України з питань технічного регулювання та споживчої політики №485 від 30 грудня 2009 р. – (Національні стандарти України).
146. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases. Continuous flame ionization detector method : BS EN 12619:1999. – [Valid from 1999–11–15]. – Brussels : CEN, 1999. – 20 p. – (European standard).
147. Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon in flue gases from solvent using processes –

- Continuous flame ionization detector method : BS EN 13526:2002. – [Valid from 2002–12–24]. – Brussels : CEN, 2001. – 24 p. – (European standard).
148. Вознесенский В. А. Эс-модели в компьютерном строительном материаловедении [Текст] : материалы к 45-му междунар. семинару по моделированию и оптимизации композитов - МОК' 45 Одесса 28-29 апр. 2006 / В. А. Вознесенский, Т. Ляшенко; Одесская гос. акад. стр-ва и archit. – Одесса : Астропринт, 2006. – 116 с.
149. Керівництва МГЕЗК 2006 р. [Електронний ресурс] / [Гглстон Г. І. та ін.] // Вид. EGES, Японія. Режим доступу : <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html>. – Останній доступ : 2014. – Заголовок з екрану.
150. Refuse derived fuel, current practice and perspectives [Text] / Final report WRc Ref: CO5087-4, 2003. – 219 p.
151. Marsh R. Physical and thermal properties of extruded refuse derived fuel [Text] / [R. Marsh and others] // Fuel Processing Technology, 2007. – Volume 88, Issue 7. – P. 701–706.
152. Methodology for the Determination of Technical Co-incineration Criteria [Electronic resource] : http://www.incineration.info/files/publications/Eurits_tech_criteria_coincin.doc. – Last access : 2013. – Title from the screen.
153. Influence of zinc oxide in clinker on the properties of clinker and cement [Text] / Shimosaka Kenichi, Inoue Toshikatsu, Tanaka Hisanobu, Kishimoto Yukinao // JCA Proceedings of Cement & Concrete (Japan Cement Association). – 2006. – № 59. – P. 94–101.
154. Використання альтернативного палива в цементній промисловості [Текст] / [М. А. Саницький, С. Я. Хруник та ін.] // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Теорія і практика будівництва. – 2007. – № 600. – С. 258–264.
155. Екологічні аспекти спалювання вторинних паливних матеріалів у цементних печах [Текст] / М. А. Саницький, С. Я. Хруник, О. Т. Мазурак, І. І. Кіракевич // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Теорія і практика будівництва. – 2007. – № 602. – С. 160–165.

156. Energetyczne wykorzystanie odpadów w przemyśle cementowym [Tekst] / J. Bień, M. Sanytsky, K. Rećko, S. Khrunyk // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym. Praca zbiorowa / pod red. T. Bobko. – Częstochowa (Polska), 2007. – S. 11–16.
157. Тверде альтернативне паливо для цементної промисловості : пат. 83071 Україна : МПК C10L 5/48, C10L 5/44, C10L 5/46 / Хруник С. Я., Саницький М. А. ; власник патенту Національний університет “Львівська політехніка”. – № u 2013 02698 ; заявл. 04.03.13 ; опубл. 27.08.13, Бюл. № 16. – 3 с.
158. Використання альтернативних палив у цементній промисловості [Текст] / М. А. Саницький, С. Я. Хруник, Т. Є. Марків, О. Т. Мазурак // Матер. IV міжнар. наук.-практ. конф. “Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні”. – Львів : ЛьВЦНТЕІ, 2007. – С. 152–156.
159. Хруник С. Я. Прогнозування впливу на довкілля використання твердого альтернативного палива в цементній промисловості [Текст] / С. Я. Хруник // Екологічна безпека та природокористування. – 2014. – Вип. 14. – С. 107–115.
160. Саницький М. А. Екологічні аспекти співспалювання альтернативного палива в обертових цементних печах [Текст] / М. А. Саницький, С. Я. Хруник, К. Чернер // Будівельні матеріали та вироби. – 2011. – № 1 (66). – С. 2–6.
161. Khrunyk S. Bezpieczeństwo ekologiczne wykorzystania paliw alternatywnych z odpadów w przemyśle cementowym [Tekst] / S. Khrunyk // IX Konferencja Naukowa „Dioksyny w przemyśle i środowisku” (Kraków – Tomaszowice 12–13.06.2008). – Kraków : Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej, 2008. – S. 110–117.
162. Khrunyk S. Gospodarka odpadami i zalety termicznej utylizacji odpadów w piecach cementowych na Ukrainie [Tekst] / S. Khrunyk // X Jubileuszowa Konferencja Naukowa „Dioksyny w przemyśle i środowisku” (Kraków -

- Tomaszowice 04–05.06.2009). – Kraków: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Krakowskiej, 2009. – S. 112–117.
163. Хруник С. Екологічні аспекти використання альтернативних палив в цементному виробництві [Текст] / С. Хруник, М. Саницький, К. Рецько // Матер. IV міжнар. наук.-практ. конференції „Новини наукової думки 2008”. – Прага (Чехія). – т. 12. – С. 67–74.
164. Хруник С. Перспективи диверсифікації енергоресурсів та підвищення екологічної безпеки в цементній промисловості [Текст] / С. Хруник // Геодезія, архітектура та будівництво: Матер. II міжнар. конф. молодих вчених ГАС-2009. – Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2009. – С. 109–110.
165. Хруник С. Я. Екологічні аспекти комплексної утилізації горючих відходів в цементних печах [Текст] / С. Я. Хруник, М. А. Саницький // «Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні» : Міжнар. наук.-практ. конф. молодих вчених і студентів : зб. тез доп. – ч. 2. – К. : КНУБА, 2011. – С. 144–147.
166. Хруник С. Я. Екологічна безпека використання альтернативного палива в цементній промисловості [Текст] / С. Я. Хруник // КАЗАНТИП-ЭКО–2012. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: сб. трудов XX юбилейной междунар. науч.-практ. конференции, Щелкино, АР Крым : в 3 т. Т. 3 / ГП «УкрНТЦ «Энергосталь». – Харків : НТМТ, 2012. – С. 322–329.
167. Comparison of the environmental impact of the incineration of calorific industrial waste in a rotary kiln and a cement kiln in view of fuel substitution : Report for EURITS [Electronic resource]. – Mode of access : <http://www.incineration.info/files/publications/KUL%20study.pdf> – Last access : 2013. – Title from the screen.

168. Виробництво основних видів промислової продукції за 2003–2012 роки [Електронний ресурс] : <http://www.ukrstat.gov.ua/> – Останній доступ : 2013. – Заголовок з екрану.
169. MIRA Indicator Report 2012 (2013) [Electronic resource]. – Mode of access : http://www.milieurapport.be/Upload/main/0_ENG_Indicatorrapport%202012/323351_mira2012E_compleet_accessible.pdf. – Last access : 2013. – Title from the screen.
170. Енергетичне використання горючих відходів як спосіб зниження негативного впливу на довкілля [Текст] / С. Я. Хруник, Ю. Л. Новицький, М. А. Саницький, О. Т. Мазурак // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Теорія і практика будівництва. – 2012. – № 737. – С. 201–207.
171. Хруник С. Я. Математико-статистична оцінка викидів від співспалювання альтернативного палива у цементній промисловості [Текст] / С. Я. Хруник, М. А. Саницький, А. Гроховальський // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Теорія і практика будівництва. – 2010. – № 664. – С. 293–300.
172. Хруник С. Я. Екологічні проблеми термічної утилізації відходів [Текст] / С. Я. Хруник, О. Т. Мазурак, Н. В. Качмар // Науковий вісник НЛТУ України. – 2012. – Вип. 22.10. – С. 100–104.
173. Khrunyk S. Environmental impact assessment of alternative fuels co-processing in rotary cement kilns [Text] / S. Khrunyk, M. Sanytskyu // *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. – 2014. – t. 17, nr 1. – S. 147–155.
174. Хрунык С. Расчет выбросов диоксида серы в атмосферу от вращающихся обжиговых печей при использовании альтернативного топлива [Текст] / С. Хрунык // *Устойчивое развитие*. – Варна : Евро-Експерт ЕООД, 2014. – № 18, апрель. – С. 35–40.
175. Хруник С. Я. Джерела емісії діоксинів і фуранів у Львівській області [Текст] / С. Я. Хруник, А. Ю. Сеньковський // Вісник Львівського університету. Серія геологічна. – 2006. – Вип. 20. – С. 199–210.

176. Khrunyk S. Environmental impact assessment of combustible wastes utilization in rotary cement kilns [Text] / S. Khrunyk // Geodesy, Architecture & Construction: Proceedings of the 5th International Conference of Young Scientists GAC-2013. – Lviv : Lviv Polytechnic Publishing House, 2013. – Electronic edition on CD-ROM. – P. 86–87.
177. Хруник С. Співспалювання горючих відходів у цементних печах [Текст] / С. Хруник // Геодезія, архітектура та будівництво: Матер. III міжнар. конф. молодих вчених GAC-2010. – Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2010. – С. 94–95.
178. Хруник С. Я. Оцінка впливу на довкілля спільного спалювання вугілля і альтернативного палива в цементній промисловості [Текст] / С. Я. Хруник, М. А. Саницький, О. Т. Мазурак // «Поводження з відходами. Цивілізаційні виклики» : Міжнар. конф. – Львів : ЛТГПЦ, 2012. – С. 30–35.
179. Інформаційна довідка про основні показники розвитку галузей паливно-енергетичного комплексу України за грудень та 2011 рік [Електронний ресурс] : http://mpe.kmu.gov.ua/fuel/control/uk/publish/article?art_id=216629&cat_id=35081. – Останній доступ : 2014. – Заголовок з екрану.

ДОДАТКИ

Матриця планування і результати повного двофакторного моделювання

Матриця планування		Утворення забруднюючих речовин від згорання палива в обертовій печі, г/кг клінкеру										Надходження шкідливих домішок з паливом в обортову випалювальну піч, мг/кг клінкеру						
в нормалізованих факторах		в натуральних факторах, % е.е.																
X ₁	X ₂	ТП-1	Зношені автомобільні шини	CO ₂	HCl	SO ₂	NO _x	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn			
1	1	10	20	962,26	1,93	58,45	13,42	26,89	0,21	6,21	16,29	0,14	4,87	3,63	192,40			
1	-1	10	0	992,44	1,70	68,66	15,56	34,44	0,26	5,87	7,75	0,18	4,64	3,52	12,54			
-1	1	0	20	987,04	1,72	64,13	13,04	30,69	0,24	6,86	17,04	0,16	5,33	3,79	193,46			
-1	-1	0	0	1017,22	1,49	74,33	15,18	38,24	0,28	6,51	8,50	0,20	5,10	3,68	13,60			
1	0	10	10	977,35	1,82	63,55	14,49	30,66	0,23	6,04	12,02	0,16	4,75	3,57	102,47			
-1	0	0	10	1002,13	1,61	69,23	14,11	34,46	0,26	6,69	12,77	0,18	5,21	3,74	103,53			
0	1	5	20	974,65	1,82	61,29	13,23	28,79	0,22	6,53	16,67	0,15	5,10	3,71	192,93			
0	-1	5	0	1004,83	1,60	71,50	15,37	36,34	0,27	6,19	8,12	0,19	4,87	3,60	13,07			
0	0	5	10	989,74	1,71	66,39	14,30	32,56	0,25	6,36	12,39	0,17	4,98	3,65	103,00			

Додаток Б

Таблиця Б.1

Технологічні нормативи допустимих викидів забруднюючих речовин

Забруднююча речовина	Директива 2000/76/ЄС від 04.12.2000 р.	Наказ МОНПС України № 23 від 20.01.2009 р.	
		Оберткові випалювальні печі	
		існуючі	нові
мг/м ³			
Суспендовані тверді частинки, недиференційовані за складом	30	30/50 ³ /10 ⁴ /800 ⁵ /1200 ⁶	30
SO ₂	50	50/150 ⁷ /800 ⁸ /1800 ^{9, 10}	50/800 ⁸ /1000 ⁹ /1200 ¹⁰
NO _x	500 ¹ /800 ²	800/1200 ³ /400 ⁴	500/200 ⁴
CO	50	50 ⁴	не регламентується/50 ⁴
HCl	10	30	10
HF	1	5	1
Σ C _{орг}	10	не регламентується	10
Hg	0,05	0,2	0,05
Cd + Tl	0,05	0,2	0,05
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V	0,5	5	0,5
ПХДД/ПХДФ, нг ТЕ/м ³	0,1	не регламентується	0,1

¹ для нових печей;

² для існуючих печей;

³ до 01.01.2015 р. для оберткових випалювальних печей у разі спільного спалювання в них з вугіллям попередньо оброблених відходів при застосуванні мокрого способу виробництва клінкеру або для оберткових випалювальних печей, що спалюватимуть відходів не більше 3 тонн за годину;

⁴ у разі спільного спалювання з вугіллям чи природним газом в оберткових випалювальних печах необроблених міських відходів;

⁵ у разі використання в оберткових випалювальних печах з основним паливом біомаси (пиловловлювач ЕСФ типу ЕГ);

⁶ у разі використання в оберткових випалювальних печах з основним паливом біомаси (інший тип пиловловлювача);

⁷ у разі, якщо підприємство або компанія доведуть, що вміст у сухих відхідних газах діоксиду сірки, що утворюватиметься при спалюванні відходів або біомаси в оберткових випалювальних печах з використанням малосірчистої сировини, не перевищуватиме 50 мг/м³;

⁸ у разі, якщо підприємство або компанія доведуть, що вміст у сухих відхідних газах діоксиду сірки, що утворюватиметься при спалюванні відходів або біомаси в оберткових випалювальних печах з використанням нормальної сировини, не перевищуватиме 50 мг/м³;

⁹ у разі, якщо підприємство або компанія доведуть, що вміст у сухих відхідних газах діоксиду сірки, що утворюватиметься при спалюванні відходів або біомаси в оберткових випалювальних печах з використанням високосірчистої сировини, не перевищуватиме 50 мг/м³;

¹⁰ при спалюванні в оберткових випалювальних печах вугілля із вмістом сірки на робочу масу більше 2 %.

Додаток В

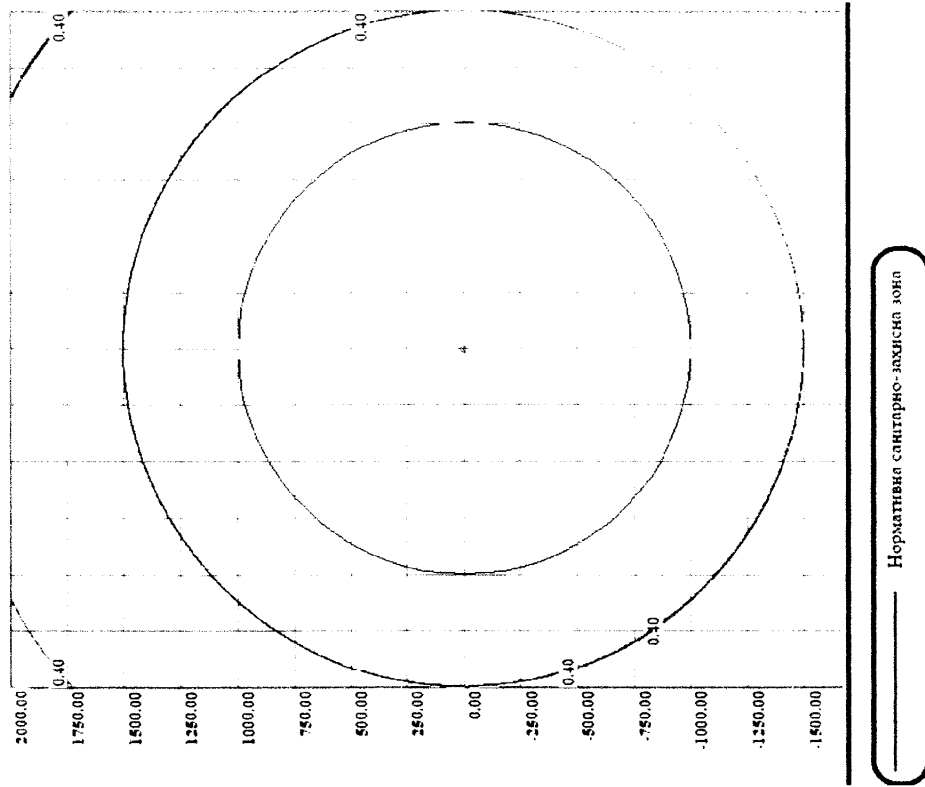
Таблиця В.1

**Вплив на довкілля згорання вугілля і спільного спалювання вугілля та
альтернативного палива при випалі портландцементного клінкеру в
обертовій печі 4x150 м мокрого способу**

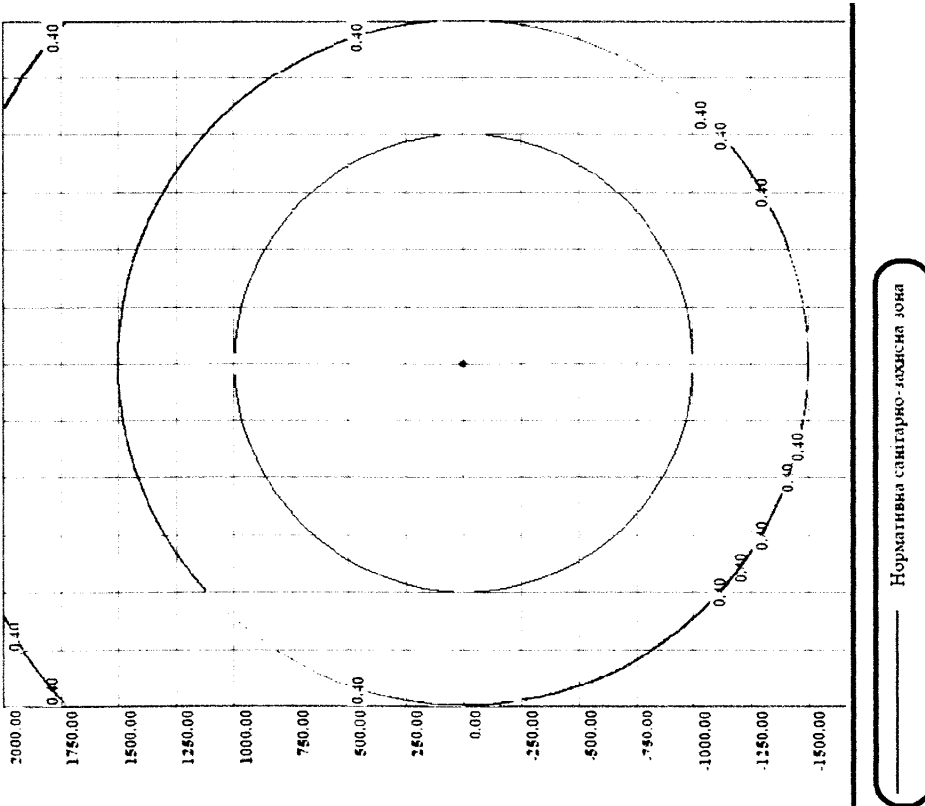
Серединні категорії впливу на довкілля	Сценарії							
	А	Б	В	Д	Е	Є	Ж	З
Глобальне потепління, кг-екв. CO ₂ у повітря/ T _{кл}	1017	1009	1002	977	957	937	952	927
Евтрофікація водойм, кг-екв. PO ₄ ³⁻ у воду/ T _{кл}	0,025	0,025	0,024	0,024	0,024	0,023	0,025	0,026
Підкислення водойм, кг-екв. SO ₂ у повітря/ T _{кл}	3,0	2,9	2,8	2,6	2,4	2,2	2,4	2,2
Підкислення і надмірне удобрення земель, кг-екв. SO ₂ у повітря/ T _{кл}	4,0	3,8	3,7	3,5	3,3	3,0	3,3	3,1
Респіраторний вплив на здоров'я людини, викликаний неорганічними речовинами, кг-екв. PM _{2,5} у повітря/ T _{кл}	0,25	0,24	0,23	0,22	0,20	0,18	0,20	0,18
Канцерогенний ефект, кг-екв. хлоретилену у повітря/ T _{кл}	0,005	0,005	0,005	0,004	0,004	0,003	0,004	0,003
Неканцерогенний ефект, кг-екв. хлоретилену у повітря/ T _{кл}	0,090	0,088	0,086	0,077	0,071	0,065	0,068	0,059
Екотоксичність для водойм, кг-екв. триетиленгліколю у воду/ T _{кл}	94,0	97,6	101,2	92,1	91,1	90,1	82,9	73,7
Екотоксичність для ґрунтів, кг-екв. триетиленгліколю у ґрунт/ T _{кл}	406,1	415,6	425,0	384,9	374,3	363,7	344,8	304,7

Вихідні дані для розрахунку розсіювання забруднюючих речовин в атмосфері від згорання кам'яного вугілля (існуючий) та у разі заміщення вугілля 20 % е.е. зношених автомобільних шин і 20 % е.е. ТП-1 (проектний)

Забруднююча речовина	ГДК, мг/м ³	Концентрація забруднюючої речовини у відхідних газах мг/м ³				Потужність викиду			
		існуючий		проектний		г/с		т/рік	
		існуючий	проектний	існуючий	проектний	існуючий	проектний	існуючий	проектний
Водень хлористий (соляна кислота) по молекулі HCl	0,2	3,3	4,7	0,3	0,5	10,1	14,4		
Ангідрид сірчистий	0,5	279,5	198,4	27,2	19,3	856,9	608,3		
Азоту діоксид	0,2	19,0	17,3	1,8	1,7	58,3	53,0		
Арсен, неорганічні сполуки (в перерахунку на арсен)	0,0030	0,00037	0,00022	0,000036	0,000021	0,0011	0,0007		
Кадмію оксид (в перерахунку на кадмій)	0,0003	0,00055	0,00035	0,000053	0,000034	0,0017	0,0011		
Хрому трьохвалентні зеднання (в перерахунку на Cr ³⁺)	0,0100	0,00019	0,00015	0,000018	0,000015	0,0006	0,0005		
Міді оксид (в перерахунку на мідь)	0,0020	0,00033	0,00053	0,000032	0,000052	0,0010	0,0016		
Ртуть металева	0,0003	0,00963	0,00596	0,000936	0,000579	0,0295	0,0183		
Нікелю окис (в перерахунку на нікель)	0,0010	0,00020	0,00016	0,000019	0,000016	0,0006	0,0005		
Свинець та його зеднання окрім тетраетил свинцю (перер. на свинець)	0,0010	0,00232	0,00209	0,000226	0,000203	0,0071	0,0064		
Цинку окис (в перерахунку на цинк)	0,0500	0,00092	0,01085	0,000089	0,001055	0,0028	0,0333		

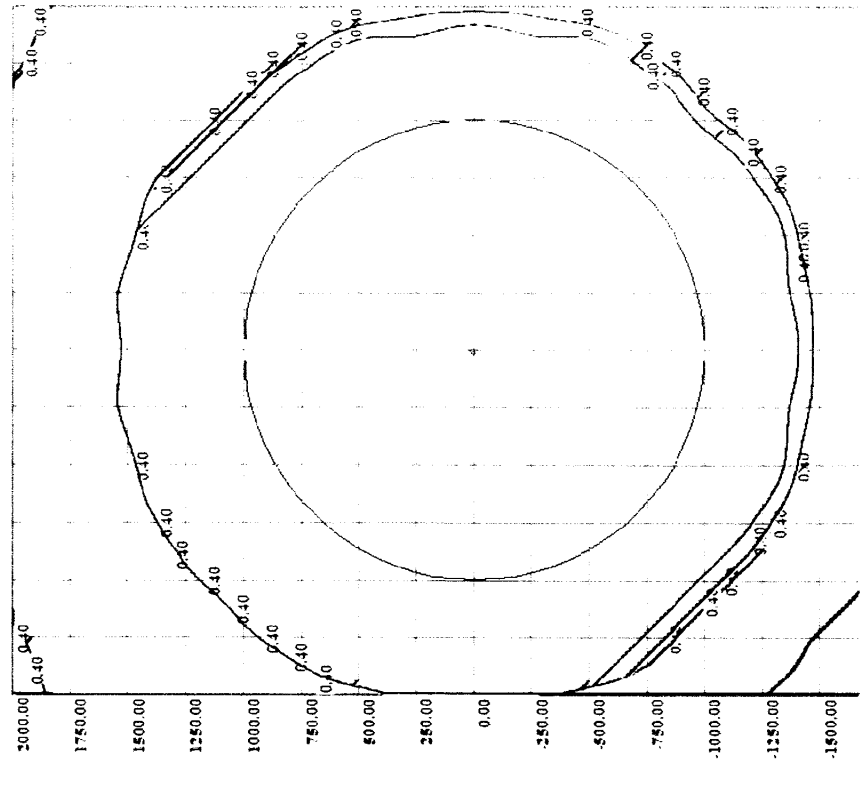


б



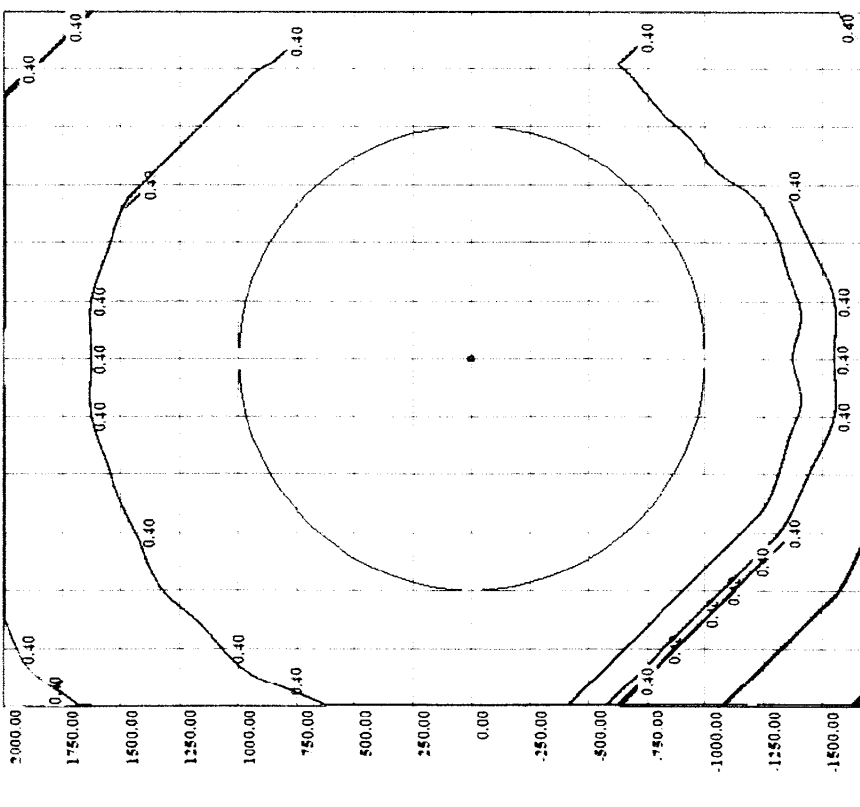
а

Рис. Г.1. Карти розсіювання викидів водню хлористого у разі згорання 100 % е.е. кам'яного вугілля (а) і у разі співспалювання 60 % е.е. кам'яного вугілля+20 % е.е. зношених автомобільних шин+20 % е.е. ТП-1 (б) в обертовій випалювальній печі



Нормативна санітарно-захисна зона

б

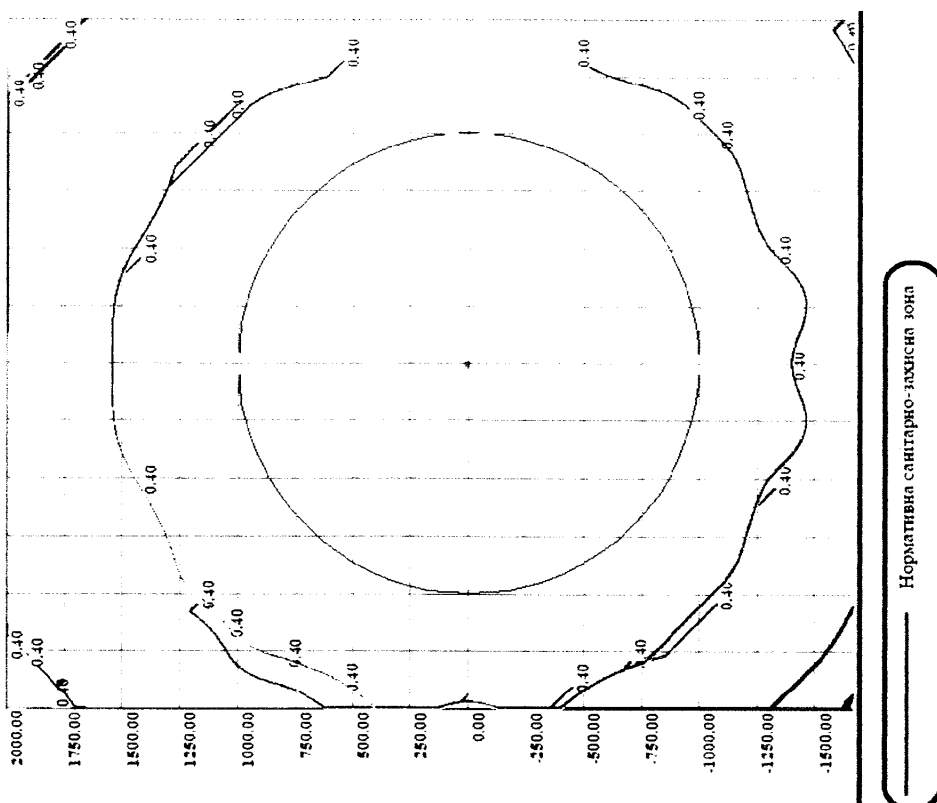


Нормативна санітарно-захисна зона

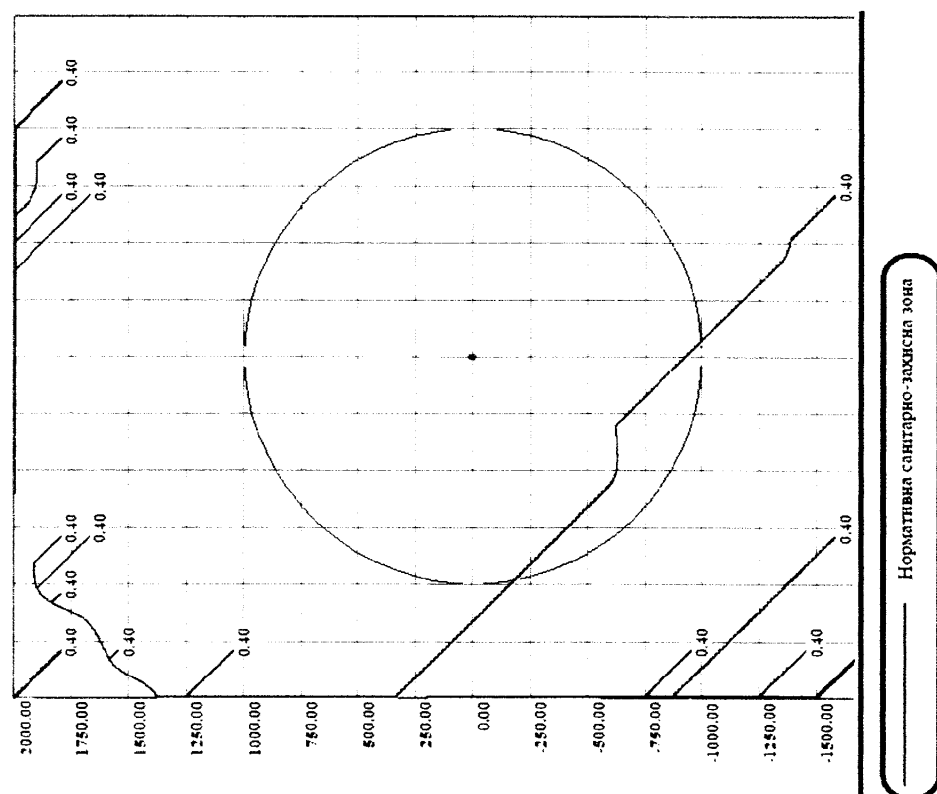
а

Рис. Г.2. Карти розсіювання викидів міді оксиду у разі згорання 100 % е.е. кам'яного вугілля (а) і у разі співспалювання 60 % е.е. кам'яного вугілля+20 % е.е. зношених автомобільних шин+20 % е.е. ТП-1 (б) в обертовій випалювальній печі

печі



б



а

Рис. Г.3. Карти розсіювання викидів цинку окису у разі згорання 100 % е.е. кам'яного вугілля (а) і у разі співзалежання 60 % е.е. кам'яного вугілля+20 % е.е. зношених автомобільних шин+20 % е.е. ТП-1 (б) в обертовій випалювальній печі

Додаток Д



Додаток Е

ДКПП 37.20.10

УКНД 13.030.50

ПОГОДЖЕНО

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор
ПП „СЦ-Сервіс-Центр Стрий“

Проректор з наукової роботи
Національного університету
„Львівська політехніка“



**ВТОРИННІ ПАЛИВНІ МАТЕРІАЛИ
ДЛЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ
В ЦЕМЕНТНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ**
(СИРОВИНА ВТОРИННА ГУМОВА, ЗПОШЕНІ
АВТОМОБІЛЬНІ ШИНИ)

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 37.2-02071010-122:2007

(Уведено вперше чи на заміну ВПЕРШЕ)
Дата надання чинності 02.11.2007р.
Чинні до 01.01.2018р.

ПОГОДЖЕНО

РОЗРОБЛЕНО

Генеральний директор
ВАТ „Миколаївцемент“

Керівник ВЛБМВ
Національного університету
„Львівська політехніка“



д.т.н., проф. Саницький М.А.
" " "
к.т.н. Марків Т.Є.
м.н.с. Хруник С.Я.

Інв.№ориг.	122
Підпис і дата	<u>02.11.07</u>
Зам.інв.№	
Інв.№дубл.	
Підпис і дата	

Додаток Ж

ДКПП 37.20.10УКНД 13.030.50

ПОГОДЖЕНО

Директор "СЕРВІС-ЦЕНТР СТРИЙ"
ПП "СЦ-Сервіс-Центр Стрий"

К. Чернер

"20" 02.08

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
Національного університету
"Львівська політехніка"

З.Г. Піх

"02" 08

**ВТОРИННІ ПАЛИВНІ МАТЕРІАЛИ
ДЛЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ
В ЦЕМЕНТНІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ**

(ВІДХОДИ ВИРОБНИЦТВА ЦЕЛЮЛОЗИ, ПАПЕРУ ТА ВИРОБІВ ПАПЕРОВИХ)

ТЕХНІЧНІ УМОВИ**ТУ У 37.2-02071010-123:2007**(Уведено вперше чи на заміну ВПЕРШЕ)Дата надання чинності 20.02.2008Чинні до 01.01.2018

Інв.№ориг.	123	Підпис і дата	В.П. 02.08.08
Зам.інв.№		Інв.№зубл.	2
Підпис і дата	В.П. 02.08.08	Інв.№зубл.	
Підпис і дата		Інв.№зубл.	

ПОГОДЖЕНО

Генеральний директор
ВАТ "Миколаївцемент"

Собала Є.Г.

РОЗРОБЛЕНО

Керівник ВЛБМВ
Національного університету
"Львівська політехніка"д.т.н., проф. М.А. Саницький Саницький М.А.

"20" 02.08

к.т.н. Т.Є. Марків Марків Т.Є.аспірант С.Я. Хруник Хруник С.Я.

2007

Додаток 3

ДКПП 37.20.10.20.10.40

УКНД 13.030.50

ПОГОДЖЕНО

Директор "СЦ-Сервіс-Центр Стрий"
 ПП „СЦ-Сервіс-Центр Стрий”



К. Чернер

„ 12 ” 05. 2008



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
 Національного університету
 "Львівська політехніка"

З.Г. Піх

„ 12 ” 05. 2008

**ВТОРИННІ ПАЛИВНІ МАТЕРІАЛИ
 ДЛЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ
 В ЦЕМЕНТНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ
 (ТИРСА ДЕРЕВИННА)**

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 37.2-02071010-125:2007

(Уведено вперше чи на заміну ВПЕРШЕ)

Дата надання чинності 12.05.2008

Чинні до 01.01.2018

Інв. № ориг.	125	Підпис і дата	05/12/08
Зам. інв. №		Інв. № зубл.	2
Підпис і дата	05/12/08	Підпис і дата	05/12/08

ПОГОДЖЕНО

Генеральний директор
 ВАТ „Миколаївцемент”



Собала Є.Г.

РОЗРОБЛЕНО

Керівник ВЛБМВ
 Національного університету
 "Львівська політехніка"

д.т.н., проф. Саницький М.А.

„ 12 ” 05. 2008

к.т.н. Марків Т.С.

аспірант Хруник С.Я.

2007

Додаток И

ДКПП 37.20.10.24.16.60

УКНД 13.030.50

ПОГОДЖЕНО

Директор
ПП „СЦ-Сервіс-Центр Стрий”

К. Чернер

20 05.08

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з наукової роботи
Національного університету
Львівська політехніка

З.Г. Піх



**ВТОРИННІ ПАЛИВНІ МАТЕРІАЛИ
ДЛЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ
В ЦЕМЕНТНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ
(ТАРА ПЛАСТИКОВА ДРІБНА ВИКОРИСТАНА)**

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 37.2-02071010-126:2007

(Уведено вперше чи на заміну ВПЕРШЕ)
Дата надання чинності 20.05.2008
Чинні до 01.01.2018

ПОГОДЖЕНО

Генеральний директор
П/АТ „Міколайцемент”

Собала Є.Г.



РОЗРОБЛЕНО

Керівник ВЛБМВ
Національного університету
"Львівська політехніка"

д.т.н., проф. Саницький М.А.

20 05.08

к.т.н. Марків Т.С.

аспірант Хруник С.Я.

2007

Інв.№ориг.	126
Підпис і дата	<u>С.Р.Ковалюк</u> 20.05.08
Зам.інв.№	
Інв.№дубл.	
Підпис і дата	

Додаток К

ЗАТВЕРДЖЕНО:
 Проректор з наукової роботи
 Національного університету
 „Львівська політехніка”
 Рих З.Г.
 м. п.



ЗАТВЕРДЖЕНО:
 Директор
 ПП „СЦ-СЕРВІС-ЦЕНТР-СТРИЙ”
 Чернер К.
 м. п.



А К Т

Нами, заст. директора ПП „СЦ-СЕРВІС-ЦЕНТР-СТРИЙ” Куцелою О. і представниками Національного університету „Львівська політехніка” д.т.н., проф. Саницьким М.А., к.т.н, асист. Марківим Т.Є., м.н.с. Хруник С.Я., складено акт про те, що створено експериментальні зразки альтернативного палива на основі горючих відходів тари пластикової дрібної використаної, відходів целюлозно-паперового виробництва та відходів тирси деревинної з фізико-хімічними властивостями (фізичний стан, калорійність, хімічний склад, токсичність, кількісний та хімічний склад золи, вологість, однорідність, гранулометричний склад), необхідними для енергетичного використання при випалі портландцементного клінкеру в обертових печах.

Представник

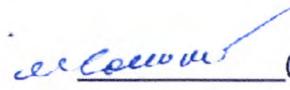
ПП „СЦ-СЕРВІС-ЦЕНТР-СТРИЙ”


 (Куцела О.)

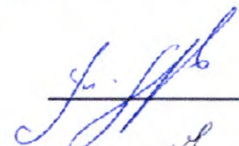
Представники

Національного університету „Львівська політехніка”

д.т.н., проф.


 (Саницький М.А.)

к.т.н., асист.


 (Марків Т.Є.)

м.н.с.

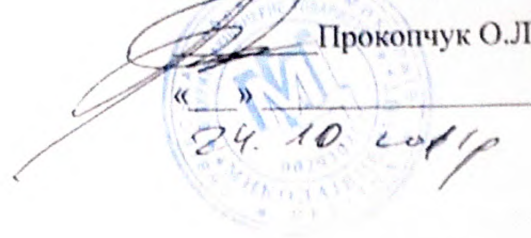

 (Хруник С.Я.)

Додаток Л

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Менеджер з виробничої екології
ВАТ «Миколаївцемент»

Прокопчук О.Л.



« 24. 10. 2019 »

АКТ

про впровадження зношених автомобільних шин
як альтернативного палива в обертових печах
за результатами дисертаційної роботи Хруник Софії Ярославівни,
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Нами, представником ВАТ "Миколаївцемент", головним технологом – начальником виробничого відділу Марушаком Р.Д. та представниками Національного університету "Львівська політехніка" д.т.н., професором Саніцьким М.А. і м.н.с. Хруник С.Я. складено даний акт про те, що на ВАТ "Миколаївцемент" проведено впровадження зношених автомобільних шин як альтернативного палива з метою часткової заміни природного газу та вугілля при випалі портландцементного клінкеру в обертових печах.

Установку для подачі альтернативного палива запроектовано для введення зношених автомобільних шин із зовнішнім діаметром не більше 750 мм у зону з високими температурами ($T_{\text{газового потоку}} \approx 1200-1300^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{матеріалу}} \approx 1100^{\circ}\text{C}$) обертових печей № 4 і № 5 (4x150 м) мокрого способу виробництва портландцементного клінкеру. Зношені автомобільні шини за допомогою похилого стрічкового конвеєра подаються на ваговий роликовий конвеєр та поступають на решітку лотка-очікування перед шлюзом для завантаження в піч. Шлюз відкривається при кожному оберті печі протягом 3 секунд і після взаємодії з кулачковим механізмом таке альтернативне паливо потрапляє у піч. Робота

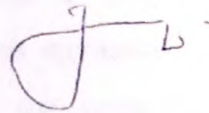
установки контролюється фотодатчиками та електронною системою керування. Для підвищення точності дозування, зношені автомобільні шини необхідно попередньо вручну сортувати згідно розмірів з певною точністю. Максимальна проектна продуктивність системи 2000 кг/год (для кожної печі), що відповідає заміні 24% енергетичного еквіваленту природного палива. Відповідно до умов роботи обертової печі, вимог екологічного законодавства та якості одержуваного клінкеру експериментальними дослідженнями, розрахунками та моделюванням процесу співспалювання природного і альтернативного палив підібрано оптимальну кількість зношених автомобільних шин для заміни частки вугілля для забезпечення нормального протікання технологічного процесу випалу портландцементного клінкеру та недопущення підвищення викидів забруднюючих речовин обертових печей.

У 2008 р. використано 1374 т зношених автомобільних шин як альтернативного палива, в 2009 р. – 3901 т, у 2010 р. – 3166 т, з січня до вересня 2011 р. – 2447 т. Витрата зношених автомобільних шин в середньому становить 367 кг/год (8800 кг/добу; 264000 кг/місяць), а коефіцієнт заміни природного палива (вугілля) цим видом альтернативного палива на ВАТ «Миколаївцемент» станом на вересень 2011 р. складає 1,97% в енергетичному еквіваленті.

Представник ВАТ «Миколаївцемент»:

Головний технолог

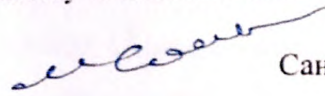
– начальник виробничого відділу



Марущак Р.Д.

Представники Національного університету «Львівська політехніка»:

Професор, д.т.н.



Саницький М.А.

Молодший науковий співробітник



Хруник С.Я.

Додаток М

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Менеджер з виробничої екології

ВАТ «Миколаївцемент»

Прокопчук О.Л.

24.10.2011р.

АКТ

про впровадження твердого альтернативного палива
на основі подрібнених горючих відходів в обертових печах
за результатами дисертаційної роботи Хруник Софії Ярославівни,
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Нами, представником ВАТ "Миколаївцемент", головним технологом – начальником виробничого відділу Марушаком Р.Д. та представниками Національного університету "Львівська політехніка" д.т.н., професором Сашницьким М.А. і м.п.с. Хруник С.Я. складено даний акт про те, що на ВАТ "Миколаївцемент" проведено впровадження твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів з метою часткової заміни природного газу та вугілля при випалі порцелянцementeментного клінкеру в обертових печах.

Для подачі альтернативного палива в обертову піч запроектовано і встановлено багатоканальний пальник для вдування твердого альтернативного палива на основі подрібнених до ≤ 10 мм горючих відходів (відходи тари пластикової дрібної використаної, відходи оброблення макулатури, тирса деревинна) безпосередньо в зону спалювання ($T_{\text{газового потоку}} \approx 2000^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{матеріалу}} \approx 1450^{\circ}\text{C}$) обертових печей № 4 і № 6 (4x150 м) мокрого способу виробництва порцелянцementeментного клінкеру.

Тверде альтернативне паливо на основі подрібнених горючих відходів транспортують з приймального складу пневматичним способом через ваговий дозатор Шенк і вдувають з гарячого кінця через форсунку головного пальника.

Робота установки контролюється дистанційно з пультової обертових печей. Максимальна проектна продуктивність системи 4000 кг/год (для кожної печі), що відповідає заміні 31% енергетичного еквіваленту природного палива. Відповідно до умов роботи обертової печі, вимог екологічного законодавства та якості одержуваного клінкеру експериментальними дослідженнями, розрахунками та моделюванням процесу співспалювання природного і альтернативного палив підібрано оптимальний склад твердого альтернативного палива на основі подрібнених відходів та його кількість для заміни частки вугілля, що дозволяє забезпечити нормальне протікання технологічного процесу випалу портландцементного клінкеру та не допускати підвищення викидів забруднюючих речовин обертових печей.

У 2008 р. використано 69,2 т твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів, у 2009 р. – 65,5 т, у 2010 р. – 38,6 т. Витрата твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів на ВАТ «Миколаївцемент» в середньому становить 5767 кг/місяць.

Представник ВАТ «Миколаївцемент»:

Головний технолог

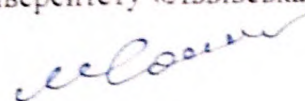
– начальник виробничого відділу



Марушак Р.Д.

Представники Національного університету «Львівська політехніка»:

Професор, д.т.н.



Саницький М.А.

Молодший науковий співробітник



Хруник С.Я.



d538