

Zbigniew DACY

Biuro Projektów "BIPROWOD" Oddział Zabrze

**BADANIA PRZEDPROJEKTOWE NAD SPALANIEM OPAKOWAŃ PO PESTYCYDACH W INSTALACJI DOŚWIADCZALNEJ B.P. "BIPROWOD" ODDZIAŁ ZABRZE**

Streszczenie. Referat zawiera krótką charakterystykę pestycydów poddanych termicznemu zniszczeniu /kaptan, sylit, zineb, sevin, tiuran, atrazyna/, opie instalacji doświadczalnej spalania odpadów oraz podstawowe parametry procesu spalania osiągnięte w trakcie badań. Zamieszczono również wyniki analityczne dotyczące zawartości zanieczyszczeń w spalinach w tym pestycydów. Określono stopień degradacji pestycydów. Ze względu na charakter odpadów i wymogi technologiczne procesu ich spalania najkorzystniejszym rozwiązaniem technicznym jest zastosowanie pieca obrotowego z komorą dopalania.

## 1. WPROWADZENIE

Poważną pozycję wśród związków chemicznych potrzebnych a jednocześnie skażających środowisko człowieka stanowią pestycydy. Znalazły one wielostronne zastosowanie przede wszystkim w rolnictwie, przechowalnictwie, leśnictwie, weterynarii i służbie zdrowia oraz w różnych przemyślach.

Terminem pestycydy objęte są wszystkie substancje lub mieszaniny substancji, która są przeznaczone do:

- zapobiegania rozwojowi lub zwalczanie wszelkiego rodzaju niepożądanych organizmów roślinnych i zwierzęcych,
- regulowanie wzrostu roślin, ich odlistniania i wysuszenia.

Uwzględniając przeznaczenie pestycydów wyodrębnia się wśród nich następujące grupy:

- zoocydy - środki do zwalczania szkodników zwierzęcych,
- fungicydy - środki grzybobójcze,
- herbicydy - środki chwastobójcze,

- regulatory wzrostu,
- atraktanty - środki zwabiające,
- repelenty - środki odstrasżające.

Formy użytkowe pestycydów zawierają oprócz koncentratu substancji czynnej nośniki /talk, mączka fyllitowa, krzemionka naturalna, krzemionka syntetyczna, pyły dymnicowe/ oraz dyspergatory /nekalina, emulgator P-3, rokafenol, rokacety, pochodne lignino-sulfonowe/.

Szerokie stosowanie pestycydów stwarza duże problemy związane z unieszkodliwianiem opakowań zarówno po surowcach, jak i po formach użytkowych pestycydów.

Przedmiotem niniejszego referatu jest unieszkodliwianie odpadów stałych z Z.Ch. "ORGANIKA - AZOT" w Jaworznie metodą spalania ze szczególnym uwzględnieniem opakowań po surowcach, wśród których znaczną część stanowią opakowania po koncentratkach pestycydów. Koncentraty pestycydów są sprowadzane z zagranicy, przy czym w zależności od rodzaju pestycydu i od kontrahenta opakowania są różne /worki papierowe, worki papierowe z wkładką tworzywową, worki z folii polietylenowej, z polipropylenu a także kombinowane/.

Będąc przedmiotem badań koncentraty pestycydów posiadają wysoką zawartość składnika czynnego:

- keptan 92 - 93 % /USA/.
- sylit min. 95 % /Szwecja, Włochy/.
- zineb 85 % /Bułgaria/.
- eevin 99 % /USA/.
- tiuram 98 % /Polska, Francja/.
- atrazyne 97 % /Szwajcaria, Anglia/.

W Zakładach Chemicznych "ORGANIKA - AZOT" ww. koncentraty przeprowadza się w formy użytkowe przy zastosowaniu różnych nośników i dyspergatorów.

Skład odpadów przewidzianych do zniszczenia metodą spalania przedstawia się następująco:

- drewno - 9,7 % ,
- papier - 70,19 % ,
- folia PE - 12,54 % ,
- surowiec - 7,57 % ,
- w tym pestycydy - 5,01 % ,
- sur.nieorg.- 2,56 % .

Jeżeli chodzi o pestycydy, to ich wzajemne udziały przedstawiają się następująco: keptan - 15,50 %, sylit - 3,88 %, tiuram - 27,91 % , sevin - 7,75 % , zineb - 6,20 % i atrazyne - 38,76 %. Udziały te są o tyle istotne, że skład poszczególnych pestycydów jest różny. Natomiast zawartość niektórych pierwiastków, jak siarka, chlor czy azot może mieć znaczny wpływ na jakość spalania, a co za tym idzie na zawartość niepożądanych składników w spalinach.

Keptan o wzorze sumarycznym  $C_9H_8O_2NSCl_3$  jest białą, krystaliczną substancją, nierozpuszczalną w wodzie, słabo rozpuszczalną w chloroformie, ksylenie i acetonie /V klasa toksyczności/.

Należy do grupy fungicydów.

Sylit -  $C_{15}H_{33}N_3O_2$  jest to biała, krystaliczna substancja, słabo rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w alkoholach.

Ma szereg własności biologicznych i fizykochemicznych warunkujących jej wysoką aktywność grzybobójczą /IV klasa toksyczności/.

Należy do grupy fungicydów.

Tiuram -  $C_6H_{12}N_2S_4$  jest to biała, krystaliczna substancja, praktycznie nierozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w chloroformie i innych rozpuszczalnikach /IV klasa toksyczności/.

Należy do grupy fungicydów.

Sevin -  $C_{12}H_{11}O_2N$  - jest to substancja bezbarwna, krystaliczna, w wodzie praktycznie nierozpuszczalna. W rozpuszczalnikach organicznych rozpuszcza się w różnym stopniu /IV klasa toksyczności/. Należy do grupy zoocydów /insektycydy/.

Zineb -  $C_4H_6N_2S_4Zn$  - jest kremowym proszkiem, nierozpuszczalnym w wodzie, rozpuszczalny w pirydynie /V klasa toksyczności/.

Należy do grupy fungicydów.

Atrazyna -  $C_8H_{14}N_5Cl$  - jest to substancja biała krystaliczna, bezwonna, słabo rozpuszczalna w wodzie, dość dobrze w chloroformie i alkoholu metylowym /IV klasa toksyczności/.

Należy do grupy herbicydów.

Problem składowania odpadowych pestycydów i opakowań po pestycydach mimo że był bardzo dokładnie badany, stwarza w dalszym ciągu kłopoty na całym świecie.

W związku z tym w wielu krajach m.in. w USA do unieszkodliwiania pestycydów zalecono zastosowanie procesów termicznej degradacji. Dwie placówki badawcze w USA /Midwest Research Institute Kansas City, Missouri i Solid and Hazardous Waste Research Laboratory National Environmental Research Center Cincinnati, Ohio/ podjęły się przeprowadzenia badań nad spalaniem pestycydów i opracowania wytycznych do zastosowania tego procesu w technice.

W programie badań uwzględniono: DDT, aldrin, malathion, picloram, toxaphene, atrazyna, captan, zineb i mirex. Do spalania zastosowano specjalnie skonstruowany piec dwukomorowy o przepustowości 45,4 kg/godz.

Przeprowadzone badania wykazały, że pestycydy ulegają rozkładowi w procesie spalania i można uzyskać stopień degradacji większy od 99,99 %.

Zagadnienie spalania odpadów z Z.Ch. "ORGANIKA-AZOT" w Jaworznie eprowadzało się w zasadzie do spalania pestycydów i do osiągnięcia takich wyników, aby produkty spalania nie stanowiły zagrożenia dla środowiska.

Badania prowadzone w USA wykazały, że trzy spośród sześciu pestycydów stanowiących główne zanieczyszczenie w Z.Ch. "ORGANIKA-AZOT", a mianowicie atrazyna, captan i zineb zostały spalane a stopień ich degradacji wyniósł pow. 99,99 %.

## 2. BADANIA TECHNOLOGICZNE

Badania nad spalaniem odpadów przeprowadzono w instalacji doświadczalnej B.P. "BIPROWOD" zlokalizowanej na terenie oczyszczalni ścieków WPWiK Zakład nr 8 w Zabrze.

W skład instalacji wchodzi cztery podstawowe węzły:

- magazynowania, preparowania i dozowania odpadów,
- spalania odpadów,
- schładzania, oczyszczania i neutralizowania spalin,
- ewakuacji spalin.

Do prowadzenia procesu spalania wytypowano piec obrotowy /w skład węzła spalania wchodzi również piec fluidalny i piec cyklonowy/, przy czym w skład zespołu pieca obrotowego wchodzi:

- piec obrotowy z płytą czołową /Dz = 0,92 m; Dw = 0,4 m; regulowana ilość obrotów 3-5 /min; regulowane nachylenie; moc silnika 1,1 kW/,
- komora dopalania pieca obrotowego /wym.zewn. 1,9 x 1,4 ; wewn. 1,3 x 0,9 m ; wysokość 3,0 m/,
- zbiornik oleju napędowego,
- palnik olejowy,
- palniki gazowe niskociśnieniowe /na gaz miejski niskoprężny; wyd. 2-16 m<sup>3</sup>/h/,
- żuraw obrotowy do podawania odpadów stałych /udźwig G = 1250 N, wys. podnożenia 4,5 m; wysięg ramienia 2,5 m/.

W skład węzła spalania wchodzi również zespół zasilania powietrzem /wentylator wysokoprężny I i II stopnia - promieniowy; wyd. 0,5 m<sup>3</sup>/s, spręż. max = 100 hPa; moc silnika 18,5 kW/.

Węzeł schładzania, oczyszczania i neutralizowania spalin to:

- zespół płuczki schładzającej /schładzacz spalin, zwężka Venturiego z dyszą zraszającą, separator płuczki, zbiornik separatora, zbiornik wody do schładzania, pompa wody schładzającej/.

- zespół płuczki absorpcyjnej /zwężka Venturiego, kolumna płuczki absorpcyjnej wypełniona pierścieniami Białeckiego, zbiornik roztworu recyrkulacyjnego, zbiornik - roztwarzalnik roztworu neutralizacyjnego, pompa roztworu recyrkulacyjnego/.

W skład węzła ewakuacji spalin wchodzi:

- wentylator wyciągowy I i II stopnia /promieniowy; typ LRH 140; wyd. 400-1500 m<sup>3</sup>/h; moc silnika 5,5 kW/.
- komin /D = 0,18 m; H = 12 m/.

Przygotowania odpadów do spalania obejmowało:

- rozdrobnienie odpadów,
- sporządzenie mieszanki do spalania zgodnie z bilansem.

Odpady papierowe oraz płyty folii rozdrobniono za pomocą obcinarki introligatorskiej do wielkości około 10 cm x 10 cm.

Odpady drewniane rozdrobniono do wielkości 10 cm x 2 cm x 2 cm.

Rozdrobnione i wymieszane odpady wprowadzane do pieca przez specjalny zasypnik z popychaczem pracującym ruchem posuwisto-zwrotnym.

Zasadniczy proces spalania przebiegał w piecu obrotowym, a spaliny dopalano w komorze dopalania.

Spaliny z pieca przechodzą przez schładzacz spalin, gdzie zostają wstępnie schłodzone do zwężki Venturiego. Dzięki odparowaniu części doprowadzonej tam wody, zostają one schłodzone i nawilżone. Unoszone z pieca pyły oraz krople wody zostają wydzielone ze strugi spalin w cyklonowym separatorze i dostają się do zbiornika separatora, skąd usuwane są okresowo wraz z nadmiarem wody chłodzącej.

Schłodzone spaliny przepływają do dyszy Venturiego płuczki absorpcyjnej, gdzie następuje ich zraszenie roztworem NaOH doprowadzonym za pomocą pompy. Oczyszczone spaliny są tłoczone wentylatorami do atmosfery.

Podczas prób spalania kontrolowano następujące parametry:

- temperatura w piecu obrotowym, komorze dopalania, w separatorze

płuczki schładzającej, na różnych poziomach kolumny płuczki absorpcyjnej,

- ciężnienie w komorze dopalania, na wylocie spalin z płuczki schładzającej, przed wentylatorami wycięgowymi,
- ilość spalanych odpadów, gazu niskoprężnego, wody doprowadzanej do płuczki schładzającej.

Jako paliwo pomocnicze stosowano w procesie gaz miejski niskoprężny. Jako medium absorpcyjne stosowano w obiegu zamkniętym 5-procentowy roztwór wodorotlenku sodowego.

Nadawa do pieca posiadała następującą charakterystykę:

|                          |                            |
|--------------------------|----------------------------|
| - ciepło spalania        | około 21000 kJ/kg          |
| - gęstość nasypowa       | około 65 kg/m <sup>3</sup> |
| - zawartość węgla        | 49,06 %                    |
| - zawartość wodoru       | 6,39 %                     |
| - zawartość azotu        | 1,03 %                     |
| - zawartość siarki       | 0,96 %                     |
| - zawartość chloru       | 0,63 %                     |
| - zawartość wody         | 5,33 %                     |
| - pozost. po spopieleniu | 2,16 %                     |

Podstawowe parametry i wyniki analityczne osiągnięte w trakcie badań przedstawiają się następująco:

|   |                           |
|---|---------------------------|
| - temperatura w piecu                       | 780 - 990°C               |
| - temperatura w komorze dopalania           | 780 - 900°C               |
| - temperatura w płuczce schładzającej       | 160 - 240°C               |
| - temperatura w płuczce neutralizującej     | 42 - 50°C                 |
| - podciężnienie w płuczce schładzającej     | 500 Pa                    |
| - podciężnienie przed wentylatorami wycięg. | 7000 Pa                   |
| - szybkość podawania odpadów                | 5 i 10 kg/godz            |
| - średni nadmiar powietrza                  | 1,72 - 1,93               |
| - zaw. HCl w spalinach po piecu             | śr. 260 mg/m <sup>3</sup> |

|   |                                |
|---|--------------------------------|
| - zaw. SO <sub>2</sub> w spalinach po piecu     | śr. 880 mg/m <sup>3</sup>      |
| - zaw. CN w spalinach po piecu                  | 0,0 - 1,6 mg/m <sup>3</sup>    |
| - zaw. HCl w spalinach po absorpcji             | śr. 170 mg/m <sup>3</sup>      |
| - zaw. SO <sub>2</sub> w spalinach po absorpcji | śr. 435 mg/m <sup>3</sup>      |
| - zaw. CN w spalinach po absorpcji              | 0,0 - 0,1 mg/m <sup>3</sup>    |
| - zapylenie spalin                              | śr. 516-2295 mg/m <sup>3</sup> |
| - ilość powstającego popiołu                    | 3,20 - 3,40 %.                 |

Ponieważ główny problem spalania stanowią pestycydy, a określenie ich ilości w produktach spalania jest zagadnieniem podstawowym, w związku z tym zlecono powyższe do wykonania specjalistycznej jednostce tj. Instytutowi Ochrony Roślin w Poznaniu - oddział w Sońcówicach. Do oznaczenia zawartości poszczególnych pestycydów pobrano próbki spalin po piecu, spalin po absorpcji, roztworu absorpcyjnego oraz popiołu. We wszystkich próbkach nie wykryto obecności kaptanu, syllitu tiuramu i zinebu.

W spalinach po piecu stwierdzono obecność:

- sevinu - 0,18 mg/m<sup>3</sup>
- atrazyny - 0,73 mg/m<sup>3</sup>.

W spalinach po absorpcji - jedynie atrazynę w ilości 0,37 mg/m<sup>3</sup>.

Roztwór absorpcyjny obiegowy oraz popiół nie zawierały pestycydów.

Przyjmując:

|                              |                          |
|------------------------------|--------------------------|
| - ilość spalanych odpadów    | 5,0 kg/godz              |
| - przepływ spalin przez piec | 530 m <sup>3</sup> /godz |
| - zaw. atrazyny we wsadzie   | 1,94 %                   |
| - zaw. sevinu we wsadzie     | 0,39 %                   |
| - zaw. atrazyny w spalinach  | 0,73 mg/m <sup>3</sup>   |
| - zaw. sevinu w spalinach    | 0,18 mg/m <sup>3</sup>   |

obliczono stopień degradacji pestycydów, który wynosi 99,60 % dla atrazyny i 99,51 % dla sevinu. Wielkości te są porównywalne z wynikami badań uzyskanymi przez amerykańskie placówki badawcze.

Pozostałe pestycydy - zostały zniszczone w 100 %.



### 3. WNIOSKI

Badania przeprowadzone nad spalaniem odpadów stałych z Z.Ch. "ORGANIKA-AZOT" w Jaworznie w instalacji doświadczalnej B.P. "BIPROWOD" w pełni potwierdziły skuteczność metody termicznego unieszkodliwiania. Uzyskanie pozytywnych wyników badań wyrażające się wysokim stopniem zniszczenia pestycydów, znacznym zmniejszeniem masy odpadów do ok. 3 % popiołu, jak również wysokie ciepło spalania odpadów ok. 21000 kJ/kg preferują tę metodę do technicznego zastosowania. Ze względu na charakter odpadów i wymogi technologiczne procesu ich spalania najkorzystniejszym rozwiązaniem technicznym jest zastosowanie pieca obrotowego z komorą dopalania.

### LITERATURA

1. Byrdy S. i inni: Pestycydy. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne 1976.
2. Praca zbiorowa pod redakcją Nikanorowa M.: Pestycydy w świetle toksykologii środowiska. Warszawa 1979.
3. Determination of incinerator operating conditions necessary for safe disposal of pesticides. Raport Midwest Research Institute /Kansas City, Missouri/ i Solid and Hazardous Waste Research Laboratory National Environmental Research Center /Cincinnati, Ohio/.
4. Chem. Eng. News /1977/. 55 nr 37, 44.
5. Opracowanie B.P. "BIPROWOD" Zabrze nr arch. 4516-800 /nie publikowane/.
6. Opracowanie Instytutu Ochrony Roślin w Poznaniu Oddział w Sońnicowicach z 29.10.1982 /nie publikowane/.

Wpłynęło do Redakcji: grudzień 1986 r.

Recenzent

Doc.dr hab.inż.Jan Składzień

PRE-DESIGNING RESEARCH WORKS ON POST-PESTICIDES PACKAGES INCINERATION  
IN A PILOT PLANT IN "B.P. BIPROWOD"

S u m m a r y

The paper consists of a short characteristic of pesticides which have been thermally decomposed /kaptan, sylit, zineb, sevin, tiuran, atrazyna/ and an incineration pilot-plant description and presents basic parametres of the incineration process measured during research works.

Analysis results refering to impurity contents together with pesticides in flue gases are presented. The efficiency of pesticides degradation is evaluated.

Due to waste matter properties and technical requirements of incineration process the best solution is an application of a rotary furnace with an after-burning chamber.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЖИГАНИЯ УПАКОВОК ОТ ПЕСТИЦИДОВ НА  
ОПЫТНОЙ УСТАНОВКЕ "БИПРОВОД"

Резюме

В реферате приведена краткая характеристика пестицидов, подвергнутых термическому разрушению; приводится описание опытной установки для сжигания отходов, а также основные параметры процесса сжигания, полученные в ходе исследования.

Поданы также результаты, касающиеся содержания загрязнений в топочных газах, в том числе пестицидов. Определена степень деградации пестицидов.

По характеру отходов и технологическим требованиям их сжигания, наилучшим техническим решением является применение вращающейся печи с камерой догорания.