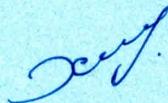


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
НАФТИ І ГАЗУ

**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

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Івано-Франківськ – 2014



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
**САНИЦЬКИЙ Мирослав Андрійович**,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
завідувач кафедри будівельного виробництва.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент  
**ВАМБОЛЬ Сергій Олександрович**,  
Національний університет цивільного захисту України,  
м. Харків, завідувач кафедри прикладної механіки;

кандидат технічних наук, доцент  
**ХАРЛАМОВА Олена Володимирівна**,  
Кременчуцький національний університет імені Михайла  
Остроградського, м. Кременчук, доцент кафедри екологічної  
безпеки та організації природокористування.

Захист відбудеться «05» березня 2015 р. о 10<sup>30</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05 Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15).

Автореферат розісланий «28» січня 2015 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
д.геол.н., доцент

В. Р. Хомин



ap2505

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 обортових випалювальних печах характеризується підвищеним вмістом забруднюючих речовин, зокрема  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  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  $\text{CO}_2$ . 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 обортових 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 обортових 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 – проєкт “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 обортової печі випалу портландцементного клінкеру нового цементного заводу за сухим методом BAT “Миколаївцемент”» (№ держреєстрації 0109U004403), 2009 р., відповідно до дослідницького проєкту 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 завдання 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 дрібно використаної) як компонентів твердого альтернативного палива;
- розробити та оптимізувати склади твердого альтернативного палива на основі горючих відходів, встановити безпечну для довкілля кількість спів спалюваного альтернативного палива при випалі портландцементного клінкеру;
- розрахувати кількість забруднюючих речовин, що потенційно утворюються, надходять в обортову 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 XXX<sup>th</sup> 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-й 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 ГАС: 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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено об'єкт, предмет та методи досліджень, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також наведено відомості щодо апробації результатів дисертації та їх публікації.

У першому розділі проведено аналіз стану проблеми та визначено теоретичні передумови дослідження.

Проаналізовано стан і основні проблеми, пов'язані з накопиченням в Україні твердих відходів, зокрема горючих, та способів їх раціональної утилізації у світовій практиці. Проведено огляд нормативно-правових актів України і Євросоюзу у сфері поводження з відходами та їх повторним використанням відповідно до вимог сучасних міжнародних стандартів екологічної безпеки. Оцінено об'єми і види горючих відходів, які доцільно і перспективно використовувати як сировину при створенні альтернативного палива для цементної промисловості з урахуванням іноземного досвіду.

За офіційними даними в Україні накопичено близько 36 млрд т відходів (більш як 50 тис. т/км<sup>2</sup> території), з яких утилізується лише 30 % промислових та 4 % побутових відходів, а решта без сортування складують на полігонах і звалищах. Натомість, у рамках екологічної та економічної політики Євросоюзу вважається нераціональним складувати відходи, калорійність яких перевищує 6 МДж/кг, оскільки їх доцільніше термічно утилізувати виготовленням на їх основі альтернативного палива.

Відходи оброблення макулатури, пластика тара, зношені автомобільні шини та ін. становлять значну загрозу забруднення довкілля, оскільки без утилізації їх складують у відвалах, де вони забруднюють ґрунти, підземні і поверхневі води. Пластикові відходи і зношені автомобільні шини не піддаються біодеградації, вогнебезпечні, у разі неконтрольованого горіння забруднюють атмосферне повітря шкідливими речовинами, у тому числі канцерогенними діоксинами, фуранами, важкими металами. Водночас, з літератури відомо, що для кам'яного вугілля українських родовищ характерна висока зольність (до 45 мас.%) і сірчистість (1,5–3,9 мас.%), вугілля Донбасу містить також значну кількість елементів-домішок у промислових концентраціях, зокрема ртуті (0,08–8,50 мг/кг), що загострює екологічні проблеми у разі його використання у цементному виробництві.

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., Матвеев Ю. Б., Петрук В. Г., Познякова О. І., Пляцук Л. Д., Саницький М. А., Семенов В. Г., Снежкін Ю. В., Шмандій В. М., Bieñ J., Bolwerk R., Genon G., Grochowalski A., Habert G., Kääntee U., Locher G., Madlool N. A., Mokrzycki E., Pipilikaki P., Saidur R., Sarna M., Seyler C., Teller Ph., Trezza M. A., Uliasz-Bocheńczk A., Wandrasz J., Wielgoński 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.

Аналізом даних щодо особливості енергетичного використання деяких горючих відходів як альтернативного палива в обертових випалювальних печах виявлено їх переваги порівняно з іншими установками для термічної утилізації відходів, зокрема порівняно зі сміттєспалювальними заводами. В обертових випалювальних печах забезпечується стала висока температура спалювання (температура матеріалу у зоні спікання досягає 1450 °С, а газів до 2000 °С) і тривалий час перебування матеріалу при таких умовах (5–7 с); завдяки особливій конструкції корпусу обертової випалювальної печі сировина та утворювані гази рухаються назустріч, виникають турбулентні рухи

газів, що призводить до ретельного перемішування і повного згорання палив; органічні забруднювачі (в тому числі діоксини і фурани), внесені разом з паливом і/або сировиною, руйнуються; важкі метали і тверді залишки (зола) з відходів і природного палива входять у структуру клінкерних мінералів, де іммобілізуються у безпечні для довкілля сполуки; з економічної і практичної точки зору важливим є те, що обертові випалювальні печі можна використовувати вже сьогодні, а для спорудження сміттєспалювальних заводів потрібно значні кошти і час. Розглянуто основні забруднюючі речовини, що утворюються при різних способах термічної утилізації горючих відходів та способи зменшення і запобігання їх викидів при згоранні палива. Обертові випалювальні печі обладнують ефективними пиловловлюючими пристроями (електрофільтри, рукавні фільтри тощо). Ефективність руйнування і вилучення органічних сполук DRE (Destruction and Removal Efficiency) для обертових випалювальних печей становить 99,99-99,9999 %, що вказує на особливе місце цементної промисловості у зниженні екологічної загрози утворення діоксинів і фуранів у процесі термічної утилізації горючих відходів порівняно з іншими існуючими методами термічної утилізації.

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.

**У другому розділі** викладено методологію та основні методи дослідження, наведено характеристику обладнання та способів відбирання проб газоповітряних викидів зі стаціонарних об'єктів термічної утилізації відходів. Наведено характеристики досліджуваних горючих відходів та природного палива – кам'яного вугілля. Описано основні методи дослідження, наведено характеристику обладнання та способів відбирання зразків газоповітряних викидів зі стаціонарних об'єктів термічної утилізації відходів.

У дослідженнях використано кам'яне вугілля українських родовищ, а також горючі відходи регіонального походження, які характеризуються відносно стабільними параметрами: відходи оброблення макулатури (код 2112.2.6.02 згідно з ДК 005-96 "Класифікатор відходів"), відходи тари пластикової дрібної використаної (код 7710.3.1.04), тирса деревинна (код 2000.2.2.17) та зношені автомобільні шини (код 600.2.9.03). За відсутності в українському законодавстві чітких вимог до якості альтернативного палива на основі горючих відходів, що ускладнює контроль вмісту забруднюючих речовин в альтернативному паливі, використано критерії якості альтернативного палива на основі горючих відходів Групи «Lafarge» та Європейського об'єднання відповідального спалювання і поводження з особливими відходами EURITS.

Нижчу теплоту згорання горючих відходів та альтернативного палива визначали на калориметрі В-08-МА. Визначення вмісту сульфурі і карбону у зразках проводили за допомогою аналізатора LECO® типу SC-144DR; активних груп і форми взаємозв'язків

між ними – методом інфрачервоної спектроскопії (Specord M-80); оксидного складу – методом енергодисперсної рентгено-флуоресцентної спектроскопії (MiniPal 4 EDXRF); хімічного складу золи після згорання – рентгеноспектрометром ARL 9800 XP.

Відбирання зразків газоповітряних викидів для вимірювання концентрації забруднюючих речовин у відхідних газах сміттєспалювальних і цементних заводів здійснювали з використанням газового аналізатора Фур'є Gasmeter серії DX (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>), аналізатора OXITRACE 3220 (O<sub>2</sub>), переносного полуменевого аналізатора загального органічного вуглецю 3010 MINIFID (C<sub>орг</sub>), автоматичного аспіратора ASP-2 II або ASP-3 II (HCl і HF), пробовідбірника EMIOTEST® 2598 (поліхлоровані дібензо-пара-діоксини/поліхлоровані дібензофурані (ПХДД/ПХДФ) і важкі метали). Визначення вмісту важких металів проводили методом полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії; вмісту арсену – фотометричним вимірюванням. Визначення концентрації важких металів у газоповітряних викидах проводили в аналітичній лабораторії з використанням атомної спектроскопії. Визначення вмісту ПХДД/ПХДФ здійснено з використанням газового хроматографа „GC Trace 2000” і мас-спектрометра „GCQplus” фірми Thermo Quest з програмним забезпеченням „Excalibur”.

Оптимізацію складів альтернативного палива здійснювали з використанням методу експериментально-статистичного моделювання. Оброблення результатів даних здійснено з використанням комплексу статистичних досліджень програми STATISTICA (основні статистичні функції, факторний аналіз тощо). Для оцінювання впливу на довкілля згорання палива в обертових випалювальних печах застосовано методики EURITS і IMPACT 2002+ (ver. 2.1) згідно з ISO 14040–14044.

У **третьому розділі** наведено результати експериментальних досліджень з розроблення та оптимізації з точки зору екологічної безпеки складу твердого альтернативного палива для цементної промисловості.

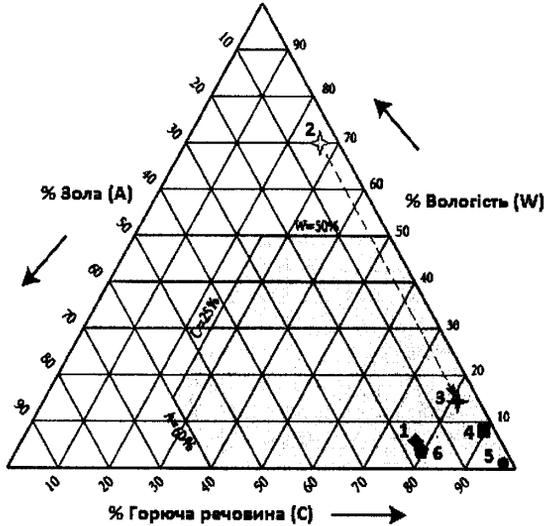
З огляду на технологічний процес випалу портландцементного клінкеру найефективнішими компонентами альтернативного палива є горючі відходи з високою теплою згорання, близькою до теплоти згорання природних палив (табл. 1).

Таблиця 1

**Паливні характеристики та хімічний склад горючих відходів і кам'яного вугілля**

Параметри	Відходи оброблення макулатури	Відходи тари пластикової дрібно використаної	Тирса деревинна	Зношені автомобільні шини	Кам'яне вугілля
Нижча теплота згорання, МДж/кг	21,5	25,6	17,1	29,6	23,3
Вміст, мас.%					
C	53,82	70,41	43,19	68,80	62,05
O	15,45	14,41	38,59	1,48	6,90
H	7,28	9,01	5,76	6,28	3,56
N	1,39	1,80	1,14	0,37	0,97
S	1,01	0,04	0,81	1,25	3,06
Cl	0,84	0,11	0,01	0,25	0,11
Волога	15,70	1,34	8,50	5,00	6,85
Зола	4,51	2,88	2,00	16,57	16,50

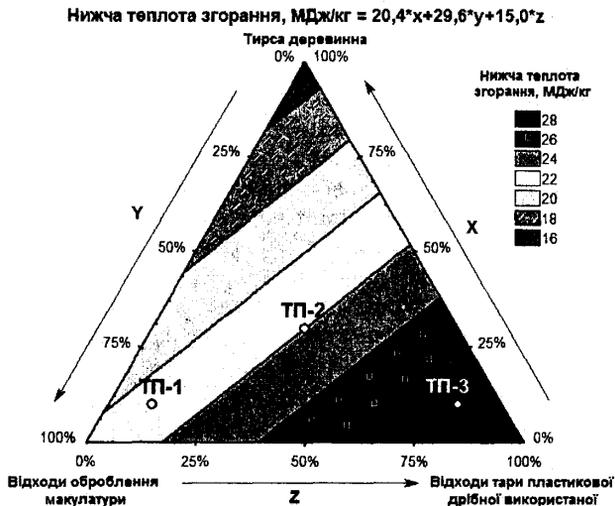
Горючими вважають відходи, вміст вологи в яких не перевищує 50 мас.%, вміст золи – менше 60 мас.%, а вміст горючої речовини – більше 25 мас.%, що позначено сірим полем на діаграмі-трикутнику Таннера (рис. 1). За результатами досліджень паливних характеристик (нижча теплота згорання, вологість, зольність) і хімічного складу горючих відходів відходи оброблення макулатури (після сушіння), відходи тари пластикової дрібної використаної, тирса деревинна і зношені автомобільні шини, нанесені на трикутнику Таннера, придатні до енергетичного використання і не поступаються кам'яному вугіллю.



**Рис. 1.** 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)

Узагальненням досліджень фізичних параметрів горючих відходів встановлено, що як окреме паливо, крім зношених автомобільних шин, придатні до використання відходи переробки пластикової тари, а інші відходи потребують підсушування (відходи оброблення макулатури) та збагачення калорійнішими (тирса деревинна) і подальшого створення на їх основі альтернативного палива.

З використанням методу експериментально-статистичного моделювання запроєктовано склади твердого альтернативного палива для цементної промисловості на основі 10–80 мас.% відходів оброблення макулатури, 10–80 мас.% відходів тари пластикової дрібної використаної і 10–30 мас.% тирси деревинної. Критерієм оптимізації вибрано нижчу теплоту згорання паливної суміші, що є визначальним технологічним параметром придатності альтернативного палива для заміни природного палива. Графічно представлено математичну модель проектування складів твердого альтернативного палива на рис. 2 у вигляді тернарного графіка, 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. 2. Ізолії нижчої теплоти згорання паливної суміші горючих відходів**

За значенням нижчої теплоти згорання (20,8–27,2 МДж/кг) тверде альтернативне паливо ТП-1, ТП-2 і ТП-3 не поступаються відомим закордонним аналогам, таким як PASi, PASr чи RDF. У складі ТП-1 переважають відходи оброблення макулатури, використання яких дозволяє вирішувати проблему утилізації багатотоннажних промислових відходів целюлозно-паперового виробництва. Введення до складу альтернативного палива відходів тари пластикової дрібно використаної і відходів оброблення макулатури забезпечує підвищення калорійності твердого альтернативного палива, зменшення вмісту шкідливих елементів-домішок у портландцементному клінкері і підвищення безпечності для довкілля його використання. Тирса деревинна хоч і знижує калорійність паливної суміші, проте вигідна для застосування, оскільки викиди CO<sub>2</sub> від спалювання біопалива вважаються нульовими з точки зору впливу на парниковий ефект. На сьогоднішній день використання ТП-1 є перспективнішим, 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 використано тверде альтернативне паливо на основі горючих відходів ТП-1, що характеризується нижчою теплотою згорання 21,5 МДж/кг, вологістю – 13,5 мас.%, вмістом сульфуру – 0,21 мас.%, хлору – 0,32 мас.%.

У процесі випалювання сировинних матеріалів в обортовій випалювальній печі зола природного і альтернативного палива частково присаджується до портландцементного клінкеру, вступає в хімічну взаємодію з його оксидами, чим впливає на хімічний і мінералогічний склад готового продукту. Зольність зразків зношених автомобільних шин і ТП-1 коливалася в межах 14–20 і 3–10 мас.% відповідно, кам'яного вугілля – 16–20 мас.%. Згідно з даними рентгеноспектрального аналізу встановлено, що основними компонентами золи кам'яного вугілля і альтернативного палива (зношені автомобільні шини і ТП-1) є SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і CaO, які, як і сировинні матеріали, створюють основні фази клінкеру у процесі випалювання в обортовій печі. У золі зношених автомобільних шин вміст Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить 95,7 мас.%, ZnO – 1,9 мас.%, SO<sub>3</sub> – 1,6 мас.%, SiO<sub>2</sub> – 0,4 мас.%,

CaO – 0,2 мас.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,1 мас.%, вміст інших складників <0,1 мас.%. Зола ТП-1 представлена, мас.%. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 61,3, SiO<sub>2</sub> – 24,1, CaO – 4,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,0, SO<sub>3</sub> – 2,3, MgO – 1,5, K<sub>2</sub>O – 0,5 та інші складники, вміст яких <0,1 мас.%. У разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля зношеними автомобільними шинами кількість золи палива залишалася практично незмінною, а в її складі з лінійною залежністю збільшувався вміст Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, ZnO та зменшувався – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, CuO, MgO. У разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля ТП-1, зольність паливної суміші зменшувалася приблизно на 0,1 мас.% на кожен відсоток в енергетичному еквіваленті заміни вугілля; збільшувалася частка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, CuO, а вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O і TiO<sub>2</sub> зменшувався.

На основі даних хімічного аналізу зразків кам'яного вугілля і твердого альтернативного палива (табл. 2) розроблено методику визначення безпечної для довкілля і технологічного процесу випалу клінкеру кількості співспалювання альтернативного палива, що визначається за формулою:

$$C_S = \min C_{S_i}, i=1, \dots, n, \quad (1)$$

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

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

$$C_{S_i} = \begin{cases} \frac{L_{C_i}}{C_i} \cdot 100 \% , & \frac{L_{C_i}}{C_i} < 1 \\ 100 \% , & \frac{L_{C_i}}{C_i} \geq 1 \end{cases}, \quad (2)$$

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

$L_{C_i}$  – максимально допустиме значення  $i$ -того компонента в альтернативному паливі згідно з вимогами (наприклад EURITS чи Групи «Lafarge»), 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 його використання в обортовій випалювальній печі.

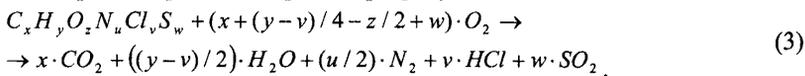
Таблиця 2

**Вміст шкідливих елементів-домішок у твердому альтернативному паливі та кам'яному вугіллі відносно вимог до якості палива з відходів для цементної промисловості**

Параметри	Вимоги		Зношені автомобільні шини	ТП-1	Кам'яне вугілля
	EURITS	Група Lafarge''			
S, мас.%	<0,4	<1	1,3	0,2	3,1
Cl, мас.%	<0,5	<1	<0,1	0,3	0,1
Cu, мг/кг	<200	<100	290,2	4,1	30,0
Pb, мг/кг	<200	<100	24,2	7,7	13,0
Cd, мг/кг	<10	<15	0,3	<0,1	1,0
Cr, мг/кг	<200	<100	44,5	<0,1	23,0
Ni, мг/кг	<200	<50	31,1	1,8	18,0
As, мг/кг	<10	<20	3,2	0,9	135,0
Hg, мг/кг	<2	<2,5	0,1	<<0,1	0,7
Zn, мг/кг	<500	<500	1265,0	11,7	48,0

Оскільки тверде альтернативне паливо ТП-1 розроблене згідно з вимогами Групи «Lafarge» і EURITS, за вмістом досліджуваних шкідливих компонентів у його складі не має обмежень щодо використання як альтернативного палива в обортових печах. Кількість зношених автомобільних шин, які можна безпечно співспалювати в обортових випалювальних печах згідно з вимогами Групи «Lafarge» обмежена вмістом цинку і становить 40 мас.%, а згідно з вимогами EURITS – вмістом сульфуру і становить 31 мас.%. Дослідженнями вмісту шкідливих елементів-домішок у деяких зразках зношених автомобільних шин виявлено підвищений вміст цинку (4,1 г/кг), що в окремих випадках обмежує безпечну кількість співспалювання цього типу палива до 12 мас.%.

На основі даних про хімічний склад, вміст окремих хімічних елементів та калорійність кам'яного вугілля, зношених шин і твердого альтернативного палива ТП-1 обчислено кількості забруднюючих речовин, що потенційно утворюються та надходять в обортову піч від спалювання палива у процесі випалювання портландцементного клінкеру за стехіометричним рівнянням реакції розрахункової методики EURITS:



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

Моделюванням спалювання паливної суміші кам'яного вугілля і альтернативного палива в обортовій випалювальній печі 4x150 м мокрого способу виробництва, продуктивністю 34 т/год, встановлено, що у разі заміщення 30 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом (20 % е.е. зношених автомобільних шин+10 % е.е. ТП-1) потенційне утворення  $CO_2$  від згорання палива скоротиться на 55,0 кг/т клінкеру,  $SO_2$  – на 15,9 кг/т клінкеру,  $NO_x$  – на 1,8 кг/т клінкеру, а  $HCl$  – підвищиться на 0,4 кг/т клінкеру. За таких умов з паливом у піч надходить більше на 7,8 мг/кг портландцементного клінкеру  $Cu$  та значно більше  $Zn$  (178,8 мг/кг клінкеру), а кількість  $As$ ,  $Cd$ ,  $Cr$ ,  $Hg$ ,  $Ni$  і  $Pb$  знизиться порівняно з використанням лише кам'яного вугілля.

У четвертому розділі подано результати дослідження впливу співспалювання кам'яного вугілля і альтернативного палива на викиди в атмосферне повітря обортових випалювальних печей.

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.

У дослідженнях використано лінійні моделі переміщення забруднюючих речовин, тобто відомі лінійні трансферні функції між їх надходженнями і викидами. Ці трансферні функції дозволяють пов'язати зміни в надходженнях зі змінами викидів. Питомі викиди  $j$ -ї забруднюючої речовини від використання  $i$ -го палива  $A_{ij}$  визначали за формулою:

$$A_{ij} = (V_m \cdot v_{ij} \cdot \rho_j \cdot TK_j) / 100\% \text{ [кг/т}_{\text{палива}}], \quad (4)$$

де  $V_m$  – загальний молярний об'єм,  $m^3$ /моль;

$v_{ij}$  – кількість  $j$ -ї забруднюючої речовини, моль/кг<sub>палива</sub>;

$\rho_j$  – густина  $j$ -ї забруднюючої речовини,  $kg/m^3$ ;

$TK_j$  – трансферний коефіцієнт (коефіцієнт переносу)  $j$ -ї забруднюючої речовини, %.

Змодельовані варіанти згорання природного і альтернативного палива у кількості 70–100 % е.е. кам'яного вугілля, 0–20 % е.е. зношених автомобільних шин, 0–10 % е.е. ТП-1 в обертовій випалювальній печі мокрого способу виробництва (рис. 3).

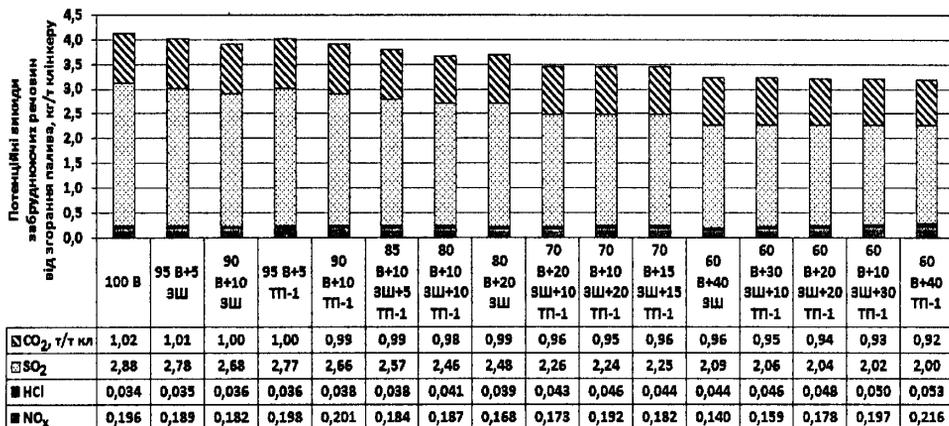
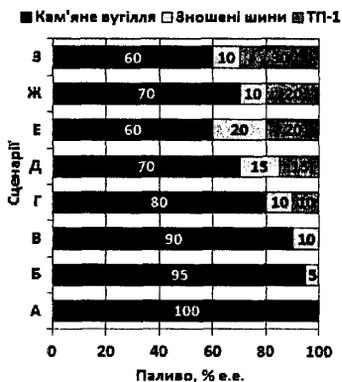
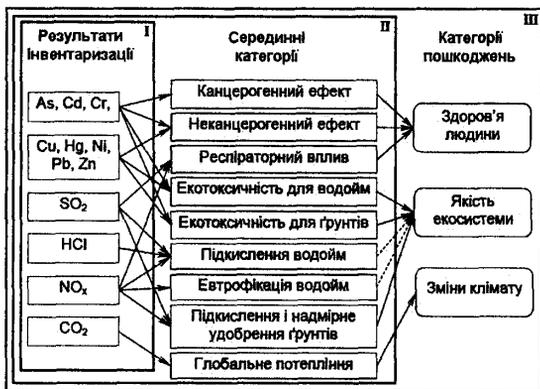


Рис. 3. Потенційні викиди CO<sub>2</sub>, HCl, SO<sub>2</sub> та NO<sub>x</sub> від згорання палива в обертовій печі мокрого способу: В – кам'яне вугілля, ЗШ – зношені автомобільні шини

Встановлено, що у разі заміщення 5–40 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом потенційні викиди SO<sub>2</sub> скорочувалися на 0,1–0,9 кг/т кл., CO<sub>2</sub> – 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<sub>x</sub> 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. Частка діоксиду сірки у потенційних сумарних викидах від згорання альтернативного палива (10–40 % е.е. зношені автомобільні шини, 5–40 % е.е. ТП-1) не перевищувала нормативних значень 50 мг/м<sup>3</sup>, тому підприємство може застосовувати технологічні нормативи викидів SO<sub>2</sub> залежно від сірчистості сировини чи кам'яного вугілля згідно з Наказом МОНПС України № 23 від 20.01.2009 р.

Представлено алгоритм оцінювання впливу на довкілля заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом (рис. 4, а), який передбачає інвентаризацію процесу згорання палива (кам'яне вугілля, зношені автомобільні шини, ТП-1) в обертовій печі (етап I), виявлення забруднюючих речовин, які пов'язують серединні категорії (етап II) з категоріями пошкодження довкілля (етап III) за різними сценаріями (рис. 4, б).

Заміщення 5–10 % е.е. кам'яного вугілля зношеними автомобільними шинами (Сценарій Б і Сценарій В) порівняно зі спалюванням виключно кам'яного вугілля на рівні серединних категорій (рис. 5) потенційно збільшить на 4–8 % негативний вплив на екоотоксичність для водойм і на 2–5 % вплив на екоотоксичність для ґрунтів, але знизить негативний вплив на глобальне потепління, евтрофікацію і підкислення водойм, підкислення і надмірне удобрення земель, респіраторний ефект і токсичність для людини.



а

б

Рис. 4. Загальна схема оцінювання впливу на довкілля згорання палива в обертових випалювальних печах (а) і склад паливної суміші за різними сценаріями (б)

Використання ТП-1 у рівних пропорціях зі зношеними автомобільними шинами (сценарії Д, Е і Є) знижувало потенційний негативний вплив згорання палива на усі процеси у довкіллі порівняно з використанням кам'яного вугілля та кам'яного вугілля і зношених автомобільних шин, що дозволяє заміщувати 10–30 % е.е. кам'яного вугілля альтернативним паливом.

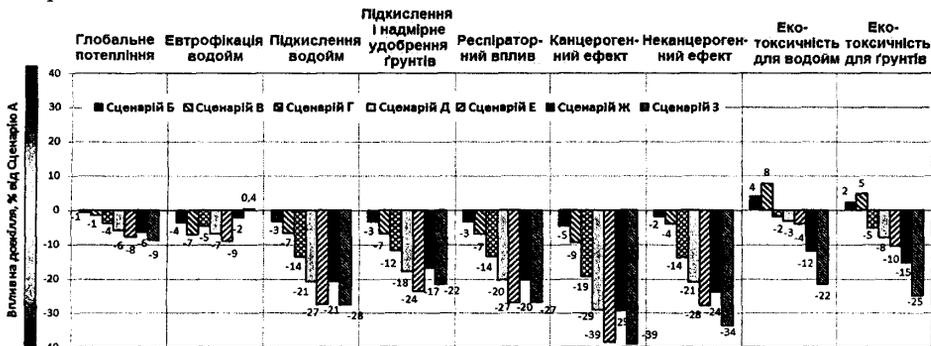


Рис. 5. Порівняння впливу спалювання палива в обертових випалювальних печах за різними сценаріями на процеси у довкіллі на рівні серединних категорій

Результати обчислення показника пошкодження довкілля кількісно представляють якісні зміни і є завершальним етапом в оцінюванні впливу досліджуваного процесу на довкілля (див. рис. 4, а). Оцінювання негативного впливу на рівні категорій пошкодження показало, що згорання палива при виробництві портландцементного клінкеру викликає найбільш значні потенційні пошкодження довкілля, пов'язані зі змінами клімату і здоров'ям людини. Заміщення частки кам'яного вугілля альтернативним паливом за усіма запропонованими сценаріями спричинило менші потенційні пошкодження здоров'я людини, якості екосистеми і змін клімату порівняно

з базовим сценарієм. Зі збільшенням частки альтернативного палива у паливній суміші прогнозується зниження рівня пошкодження 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 лише кам'яного вугілля. У разі заміщення 40 % е.е. кам'яного вугілля зношеними автомобільними шинами (10 % е.е.) і ТП-1 (30 % е.е.) (Сценарій 3) виявлено максимальне зниження потенційного негативного впливу на якість екосистеми (23 %) та зміни клімату (9 %). А у разі заміщення 40 % е.е. кам'яного вугілля 20 % е.е. зношених автомобільних шин і 20 % е.е. ТП-1 очікується найбільше зниження потенційного негативного впливу на здоров'я людини (27 %) порівняно з базовим сценарієм.

Результати розрахунку розсіювання шкідливих речовин в атмосферному повітрі (піч № 6 ПАТ «Миколаївцемент») показали, що максимальна концентрація забруднюючих речовин від згорання паливної суміші (кам'яне вугілля 60 % е.е., зношені автомобільні шини 20 % е.е. і ТП-1 20 % е.е.) не перевищує ГДК в атмосферному повітрі.

Потенційні викиди поліхлорованих дібензо-пара-діоксинів (ПХДД) і поліхлорованих дібензофуранів (ПХДФ), обчислені з використанням методики UNEP Chemicals, від виробництва цементу у Львівській області – 0,127 г ТЕ/рік (ТЕ – токсичний еквівалент), що становить менше 24 % емісії у галузі виробництва продукції з мінеральної сировини та 0,2 % від загальних викидів діоксинів і фуранів в області.

З використанням базових статистичних функцій і факторного аналізу результатів 69 замірів періодичного моніторингу вмісту  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом,  $\text{Sb}+\text{As}+\text{Pb}+\text{Cr}+\text{Co}+\text{Cu}+\text{Mn}+\text{Ni}+\text{V}$ ,  $\text{С}_{\text{орг}}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cd}+\text{Pb}$ , діоксинів і фуранів у викидах обертових випалювальних печей сухого способу виробництва, здійснених у рамках грантової підтримки Міжнародного Вишеградського фонду, виявлено відсутність значущої парної кореляції між підвищенням концентрації забруднюючих речовин та кількістю спільно спаленого альтернативного палива на основі горючих відходів (ступінь заміщення кам'яного вугілля альтернативним паливом становила 9,5–51,6 % е.е.).

Порівнянням викидів обертових випалювальних печей і сміттєспалювальних заводів встановлено, що максимальне значення концентрації діоксинів і фуранів для обертових випалювальних печей було незначним і становило 0,5 нг ТЕ/м<sup>3</sup>, а для сміттєспалювальних заводів – 67,5 нг ТЕ/м<sup>3</sup>, що у 675 разів більше дозволеного (0,1 нг ТЕ/м<sup>3</sup>). Слід зазначити, що вміст ПХДД/ПХДФ у викидах сміттєспалювальних заводів у 75 % випадків становив 0,107 нг ТЕ/м<sup>3</sup>, а у викидах обертових випалювальних печей – лише 0,009 нг ТЕ/м<sup>3</sup>.

У п'ятому розділі представлені результати промислового впровадження результатів дисертаційної роботи.

Розроблено тверде альтернативне паливо для цементної промисловості на основі горючих відходів, яке придатне для використання як додаткове/замісне паливо при випалюванні портландцементного клінкеру в обертових випалювальних печах та кальцинаторах. Розроблено проекти технічних умов на вторинні паливні матеріали для енергетичного використання у цементній промисловості. На ПП «СЦ-Сервіс-Центр Стрий» створено дослідну партію альтернативного палива на основі горючих відходів тари пластикової дрібно 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.

Використання твердого альтернативного палива на основі горючих відходів для цементної промисловості впроваджено на ПАТ «Миколаївцемент» в обертових печах №№ 4, 5 і 6. Максимальна проектна продуктивність системи 2 т/год зношених автомобільних шин (печі №№ 4 і 5), що відповідає заміні 24 % е.е. природного палива та 4 т/год твердого альтернативного палива на основі подрібнених горючих відходів (печі №№ 4 і 6), що відповідає заміні 31 % е.е. природного палива. У період з 2008 р. до 2011 р. спалено 10,89 тис. т зношених автомобільних шин і 173 т твердого альтернативного палива на основі горючих відходів типу ТП-1. Екологічний ефект впровадження заміни частки кам'яного вугілля альтернативним паливом полягав у скороченні викидів CO<sub>2</sub> на 43 тис. т, скороченні 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.

Встановлено, що для однієї обертової печі (4x150 м мокрого способу виробництва) заміна кам'яного вугілля до 30 % е.е. альтернативним паливом (10 % е.е. зношені автомобільні шини і 20 % е.е. ТП-1) дозволить утилізувати близько 60 т/добу (22 тис. т/рік) горючих відходів, зменшити використання кам'яного вугілля на 69 т/добу (25 тис. т/рік), економити 43 тис. грн/добу (16 млн грн/рік). Викиди CO<sub>2</sub> від згорання палива скоротяться за рахунок зменшення використання кам'яного вугілля на 53 т CO<sub>2</sub>/добу (19 тис. т CO<sub>2</sub>/рік), що за умов верифікації Одиниць Скорочення Викидів і їх продажу на міжнародному ринку дозволить економити 530 євро/добу (193 тис. євро/рік) або 0,65 євро/т клінкеру.

## 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  $C_5$  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 ( $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CO$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $C_{орг}$ ,  $Hg$ ,  $Cd+Tl$ ,  $Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V$ , суспендовані тверді частинки, недиференційовані за складом, діоксини і фурані) 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. *Особистий внесок – досліджено основні паливні характеристики горючих відходів.*

2. 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. *Особистий внесок – досліджено економічні вигоди та екологічні наслідки від використання вторинних паливних матеріалів в цементній промисловості.*

3. **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. *Особистий внесок – математико-статистична обробка експериментальних даних замірів викидів забруднюючих речовин цементних заводів при співспалюванні альтернативного палива.*

4. 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. *Особистий внесок – аналіз результатів моніторингу викидів забруднюючих речовин від установок термічної утилізації горючих відходів.*

5. **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. *Особистий внесок – літературний огляд способів запобігання викидів діоксинів і фуранів від виробництва цементу.*

6. **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.

7. Саницький М. А. Екологічні аспекти спалювання альтернативного палива в обертових цементних печах [Текст] / М. А. Саницький, **С. Я. Хруник**, К. Чернер // Будівельні матеріали та вироб. – 2011. – № 1 (66). – С. 2–6. *Особистий внесок – математичне моделювання викидів забруднюючих речовин у разі використання альтернативного палива.*

8. **Khrunyk S.** Environmental impact assessment of alternative fuels co-processing in rotary cement kilns [Text] / **S. Khrunyk**, M. Sanytsky // Inżynieria i Ochrona Środowiska. – 2014. – t. 17, nr 1. – S. 147–155. (ISSN: 1505-3695). *Особистий внесок – розрахунки потенційного впливу на довкілля заміщення частки кам'яного вугілля альтернативним паливом.*

9. Energetyczne wykorzystanie odpadów w przemyśle cementowym [Tekst] / J. Bień, M. Sanytsky, K. Rećko, **S. Khrunyk** // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym. Пласа збіркова / pod red. T. Bobko. – Częstochowa (Polska), 2007. – S. 11–16. *Особистий внесок – досліджено енергетичні характеристики горючих відходів.*

10. **Хруник С.** Расчет выбросов диоксида серы в атмосферу от возвращающихся обжиговых печей при использовании альтернативного топлива [Текст] / **С. Хруник** //

Устойчивое развитие. – Варна : Евро-Експерт ЕООД, 2014. – № 18, апрель. – С. 35–40. (ISSN: 1314-4138).

11. **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. (ISSN 0201-758X, ISSN 0206-8036). *Особистий внесок – регіональна інвентаризація джерел викидів діоксинів і фуранів у Львівській області.*

12. 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. *Особистий внесок – розроблено оптимальні склади твердого альтернативного палива, оформлено заяву.*

13. 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. *Особистий внесок – розрахунки викидів діоксинів і фуранів при виробництві продукції з мінеральної сировини.*

14. **Khrunyk S.** Environmental impact assessment of combustible wastes utilization in rotary cement kilns [Text] / **S. Khrunyk** // Geodesy, Architecture & Construction: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference of Young Scientists GAC–2013. – Lviv : Lviv Polytechnic Publishing House, 2013. – Electronic edition on CD-ROM. – P. 86–87.

15. **Khrunyk S.** Bezpieczeństwo ekologiczne wykorzystania paliw alternatywnych z odpadów w przemyśle cementowym [Текст] / **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.

16. **Khrunyk S.** Gospodarka odpadami i zalety termicznej utylizacji odpadów w piecach cementowych na Ukrainie [Текст] / **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.

17. **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. *Особистий внесок – визначено потенційні викиди вуглекислого газу від згорання альтернативного палива.*

18. **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 GAC-2009. – Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2009. – С. 109–110.

19. **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.

20. **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.

*Особистий внесок – оцінювання потенційного впливу на довкілля спільного спалювання вугілля і альтернативного палива в обертових печах.*

21. **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 : ЛТПП, 2012. – С. 30–35. *Особистий внесок – оцінювання впливу на довкілля спільного спалювання вугілля і альтернативного палива в обертових випалювальних печах.*

22. **Хруник С. Я.** Екологічна безпека використання альтернативного палива в цементній промисловості [Текст] / **С. Я. Хруник** // КАЗАНТИП-ЕКО-2012. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго-и ресурсосбережения: сборник трудов XX Юбилейной Международной научно-практической конференции, Щелкино, АР Крым : в 3 т. Т. 3 / ГП «УкрНТЦ «Энергосталь». – Харків: НТМТ, 2012. – С. 322–329.

### АНОТАЦІЯ

**Хруник С. Я.** Підвищення екологічної безпеки при використанні альтернативного палива в цементному виробництві. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки України, Івано-Франківськ, 2014.

Дисертація присвячена підвищенню екологічної безпеки цементного виробництва при використанні альтернативного палива на основі горючих відходів (відходи оброблення макулатури, відходи тари пластикової дрібно використаної, тирса деревинна і зношені автомобільні шини) для заміщення частки кам'яного вугілля у процесі випалювання портландцементного клінкеру в обертових випалювальних печах.

У результаті проведених досліджень розроблено тверде альтернативне паливо на основі відходів оброблення макулатури, відходів тари пластикової дрібно використаної і тирси деревинної для цементної промисловості. Розроблено проекти технічних умов з рекомендаціями щодо промислового застосування альтернативного палива на основі горючих відходів при випалюванні портландцементного клінкеру.

Згідно з ISO 14040–14044 здійснено оцінювання впливу на довкілля часткового заміщення кам'яного вугілля альтернативним паливом в обертових випалювальних печах. Проведено моніторинг викидів забруднюючих речовин обертових випалювальних печей при заміщенні кам'яного вугілля альтернативним паливом. Факторним аналізом підтверджено результати основних статистичних досліджень щодо відсутності статистично значущої залежності підвищення концентрації забруднюючих речовин у відхідних газах обертових випалювальних печей від кількості співспалюваного альтернативного палива на основі горючих відходів.

Основні результати роботи впроваджені на ПАТ «Миколаївцемент» у цементному виробництві. Реалізація розроблених технологій використання альтернативного палива дозволила зменшити кількість відходів, скоротити необхідні виробничі витрати на кам'яне вугілля та підвищити екологічну безпечність цементного виробництва.

**Ключові слова:** горючі відходи; альтернативне паливо; обертова випалювальна піч; виробництво портландцементного клінкеру; викиди; забруднюючі речовини; оцінка впливу на довкілля.

## АННОТАЦІЯ

**Хрунык С. Я. Повышение экологической безопасности при использовании альтернативного топлива в цементном производстве. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа Министерства образования и науки Украины, Ивано-Франковск, 2014.

Диссертационная работа посвящена повышению экологической безопасности цементного производства при использовании альтернативного топлива на основе горючих отходов (отходы обработки макулатуры, отходы тары пластиковой мелкой использованной, опилки древесные и изношенные автомобильные покрышки) для замещения части каменного угля в процессе обжига портландцементного клинкера во вращающихся обжиговых печах.

В результате проведенных исследований разработано твердое альтернативное топливо на основе отходов обработки макулатуры, пластиковой тары и древесных опилок (низшая теплота сгорания – 21–27 МДж/кг, зольность – 3,7–9,9 мас.%, влажность – 3,5–13,5 масс.%, содержание серы 0,08–0,21 масс.%, хлора – 0,12–0,32 масс.%) согласно технологическим и экологическим требованиям для цементной промышленности. Введен критерий максимального замещения природного топлива альтернативным  $C_s$ , значение которого для изношенных автомобильных покрышек составляет 12–40 масс. %.

В соответствии с ISO 14040–14044 осуществлена оценка влияния на окружающую среду сгорания топлива во вращающихся обжиговых печах. Установлено снижение потенциального негативного влияния сгорания топлива на все процессы в окружающей среде в случае использования твердого альтернативного топлива ТП-1 в равных пропорциях с изношенными автомобильными покрышками по сравнению с использованием только каменного угля и угля вместе с изношенными автомобильными покрышками, что позволяет замещать 10–40 % в энергетическом эквиваленте угля альтернативным топливом. В случае замещения 40 % в энергетическом эквиваленте каменного угля 20 % изношенными автомобильными покрышками и 20 % ТП-1 ожидается снижение на 27 % негативного влияния на здоровье человека, качество экосистемы – на 18 %, изменения климата – на 8 %, по сравнению с использованием только каменного угля.

Проведен мониторинг выбросов загрязняющих веществ обжиговых печей при замещении 9,5–51,6 % в энергетическом эквиваленте каменного угля альтернативным топливом. Факторным анализом подтверждены результаты основных статистических исследований об отсутствии статистически значимой зависимости повышения концентрации загрязняющих веществ (взвешенные твердые частицы, недифференцированные по составу,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CO$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $C_{орг}$ ,  $Hg$ ,  $Cd+Tl$ ,  $Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+$  и отходящих газов обжиговых вращающихся печей от количе о альтернативного топлива на основе горючих отходов.



Основные результаты работы внедрены в производство портландцементного клинкера на цементном заводе ПАО «Николаевцемент». Разработаны проекты технических условий с рекомендациями промышленного применения альтернативного топлива в цементном производстве. Реализация разработанных технологий использования альтернативного топлива в период с 2008 по 2011 гг. позволила снизить выбросы CO<sub>2</sub> на 43 тыс. т, уменьшить количество отходов на 11 тыс. т, сократить необходимые производственные затраты на каменный уголь на 9 млн грн (около 14 тыс. т сэкономленного каменного угля) и повысить экологическую безопасность цементного производства.

**Ключевые слова:** горючие отходы; альтернативное топливо; вращающаяся обжиговая печь; производство портландцементного клинкера; выбросы; загрязняющие вещества; оценка влияния на окружающую среду.

## SUMMARY

**Khrunyk S. Ya. Enhancement of environmental safety of cement production with alternative fuels usage. – On rights for a manuscript.**

Dissertation for the degree of Candidate of Technical Science, speciality 21.06.01 – Ecological Safety. – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2014.

The thesis is devoted to enhancement of environmental safety of Portland cement clinker sintering in rotary kilns with alternative fuels from combustible waste usage for partial substitution of hard coal.

As a result of research there was developed a solid alternative fuel from combustible wastes for the cement industry. Draft technical specifications with recommendations for industrial usage of alternative fuel from combustible waste in cement production were developed.

The assessment of the environmental impact of partial substitution of coal by alternative fuels in rotary kilns was conducted. There were monitored pollutants emissions from rotary kiln with coal substitution by alternative fuels. Factor analysis confirmed the main results of statistical studies that stated the lack of statistically significant dependence of the amount of co-processed alternative fuels from combustible waste on the increasing of pollutants concentration in the rotary kilns exhaust gases.

The main results of study are introduced in the Portland cement clinker production. Implementation of developed alternative fuels usage technologies had reduced carbon dioxide emissions and the amount of combustible waste and production costs required for coal purchase as well as improved the environmental safety of cement production.

**Keywords:** combustible waste; alternative fuel; rotary kiln; Portland cement production; emissions; pollutants; environmental impact assessment.