

**Л.Н. Григорьев, Т.И. Буренина**

# **ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ**

**Часть 1**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**

**2004**

628:(075)  
Г 834

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ**

---

**Л.Н. Григорьев, Т.И. Буренина**

## **ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ**

**Часть 1**

**Учебное пособие**

Санкт-Петербург

2004

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
**Государственное образовательное учреждение высшего**  
**профессионального образования**

**Санкт-Петербургский государственный технологический**  
**университет растительных полимеров**

**Л.Н. Григорьев, Т.И. Буренина**

## **ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ**

Часть 1

*УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ*

Санкт-Петербург

2004 г

ББК 28.081 я 7

Г 834

УДК 502.3 (075)

Григорьев Л.Н., Буренина Т.И. Промышленная экология. Часть 1: Учебное пособие / ГОУ ВПО СПбГТУ РП. СПб., 2004.104с.: ил.20.

В учебном пособии рассмотрены условия образования парогазообразных загрязняющих веществ и аэрозолей в различных промышленных производствах. Приведены данные по составу выбросов в атмосферу от различных технологических источников выделения загрязняющих веществ. Изложены основы методов сокращения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. Представлены данные по составу отдельных отходов и способов их утилизации.

Предназначается для студентов всех форм обучения специальности 320.700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

Рецензенты: кафедра инженерной защиты окружающей среды Санкт – Петербургского технологического института (технического университета), канд. техн. наук, доцент А. Г. Антоненков; начальник лаборатории ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», канд. техн. наук, ст.научн. сотрудник А.С.Круглов

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия

ББК

© Григорьев Л.Н., Буренина Т.И.

© ГОУВПО Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2004

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется решению проблем охраны окружающей среды на базе современных научных разработок с позиций сохранения существенного экологического равновесия. Задача заключается в том, чтобы в ближайшем будущем максимально освободить биосферу от всех разрушительных нагрузок, создаваемым обществом. Немаловажное место при этом отводится разработке ресурсосберегающих производств. Практически каждое промышленное предприятие имеет возможности для частичного (иногда и полного) замыкания процессов, связанных с переработкой сырья и отходов.

Несмотря на обилие работ в области сокращения выбросов в окружающую среду большинство практических реализаций в этом направлении ограничивается чаще всего частными случаями. Это обусловлено, прежде всего разрозненностью, неупорядоченностью проводимых исследований, отсутствием пока еще единого подхода к решению целого ряда вопросов, которые должны рассматриваться при организации ресурсосберегающего производства, комплекса, промышленного узла.

Существенное значение в решении отмеченных вопросов приобретает подготовка кадров.

К специальным дисциплинам специальности 320.700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» относится курс «Промышленная экология». Рабочая программа курса включает в себя информацию об условиях образования загрязняющих веществ, выделяемых от основного технологического оборудования в атмосферу, концентрации их в отходящих газах и вентиляционных выбросах, методах сокращения загрязняющих веществ, жидких, газообразных и твердых отходов.

Задача курса заключается в формировании нового отношения к производственным процессам, рассмотрению их в любых ситуациях в тесной взаимосвязи с окружающей природной средой.

Основная цель курса – познакомить студентов с общими основами создания ресурсосберегающих производств, научить их использовать основные приемы, применяемые для сокращения отходов.

Темы, рассматриваемые в учебном пособии, изложены в различных объемах с учетом предварительной подготовки студентов в рамках дисциплин общенаучного и общеинженерного циклов, а также с учетом имеющейся доступной специальной литературы, приведенной общим списком и предназначенной для самостоятельной работы. По этим же соображениям, а также в связи с большими трудностями, возникающими при оценке и сокращении выхода парогазообразных загрязняющих веществ, в пособии уделено значительно меньше внимания системам очистки выбросов в атмосферу от аэрозолей.

## 1. ОСНОВЫ ОРГАНИЗАЦИИ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

### 1.1. Основные направления развития ресурсосберегающих технологий

Темпы роста промышленного производства обычно пропорциональны существующему объему производства  $V_{\Pi}$ , т.е. справедливо соотношение

$$U = dV_{\Pi}/d\tau = K \cdot V_{\Pi},$$

где  $U$  – скорость роста объема производства;  $\tau$  - время;  $K$  – коэффициент роста.

Решение данного соотношения приводит к выводу, что объем производства растет по экспоненте

$$V = K_1 \cdot e^{K\tau}.$$

Объем отходов, образующихся в производстве, также в значительной степени определяется его объемом. Отсюда следует, что если производство будет увеличиваться в рамках существующей технологии, то количество отходов ( $V_0$ ) будет возрастать по такому же закону:

$$V_0 = K_2 \cdot V_{\Pi} = K_3 \cdot e^{K\tau},$$

где  $K_1, K_2, K_3$  – коэффициенты.

Следовательно, для создания требуемого уровня загрязнения биосферы необходим переход к принципиально новым производствам, обеспечивающим выход отходов в  $K_1 \cdot e^{K\tau}$  раз меньше, или же достижение очень высокой степени очистки выбросов, сбросов и использования твердых отходов. Последнее обеспечить не представляется возможным вследствие возрастания капитальных вложений и эксплуатационных затрат до значений, приводящих к нерентабельности производства.

Отсюда следует вывод о необходимости комплексного подхода к будущим и действующим технологиям, подхода, включающего рациональное использование сырьевых и вспомогательных материалов, минимальные потери их на отдельных стадиях производства и применение очистного оборудования, обеспечивающего достаточно быстрое снижение концентрации загрязняющих веществ (ЗВ) в отходах, выбросах и сбросах с максимальным их использованием в данном производстве или в качестве сырьевого материала в производствах другого профиля.

При поиске путей рационального решения проблемы представляется целесообразным использовать методологию комплексного подхода, в рамках которого предусматривается поиск, совершенствование или разработка технологий, способствующих сокращению выбросов по «безотходному» принципу, то есть, с минимальными затратами сырьевых и вспомогательных материалов, энергоносителей и, следовательно, с минимальным количеством (объемом) отходов.

Естественно, что полностью безотходный процесс, в силу ряда ограничений (условия равновесия и др.), создать не представляется возможным. Однако, практически каждое предприятие имеет возможности для частичного (иногда и «полного») замыкания процессов, связанных с сокращением выбросов и отходов (рекуперация, утилизация). Такие возможности еще более увеличиваются при выходе предприятия (в отношении неиспользованного сырья, сопутствующих компонентов и отходов) за рамки отрасли на уровень региона и далее.

Основными технологическими направлениями, обеспечивающими создание «безотходного» (ресурсосберегающего) производства являются следующие:

- совершенствование технологических процессов и конструкций оборудования на основе информации о механизмах образования ЗВ;

- разработка и внедрение систем регенерации и рекуперации ЗВ из отходов, выбросов и сбросов;



-утилизация ЗВ из отходов, сбросов и выбросов и непосредственно отходов, сбросов и выбросов в целом;

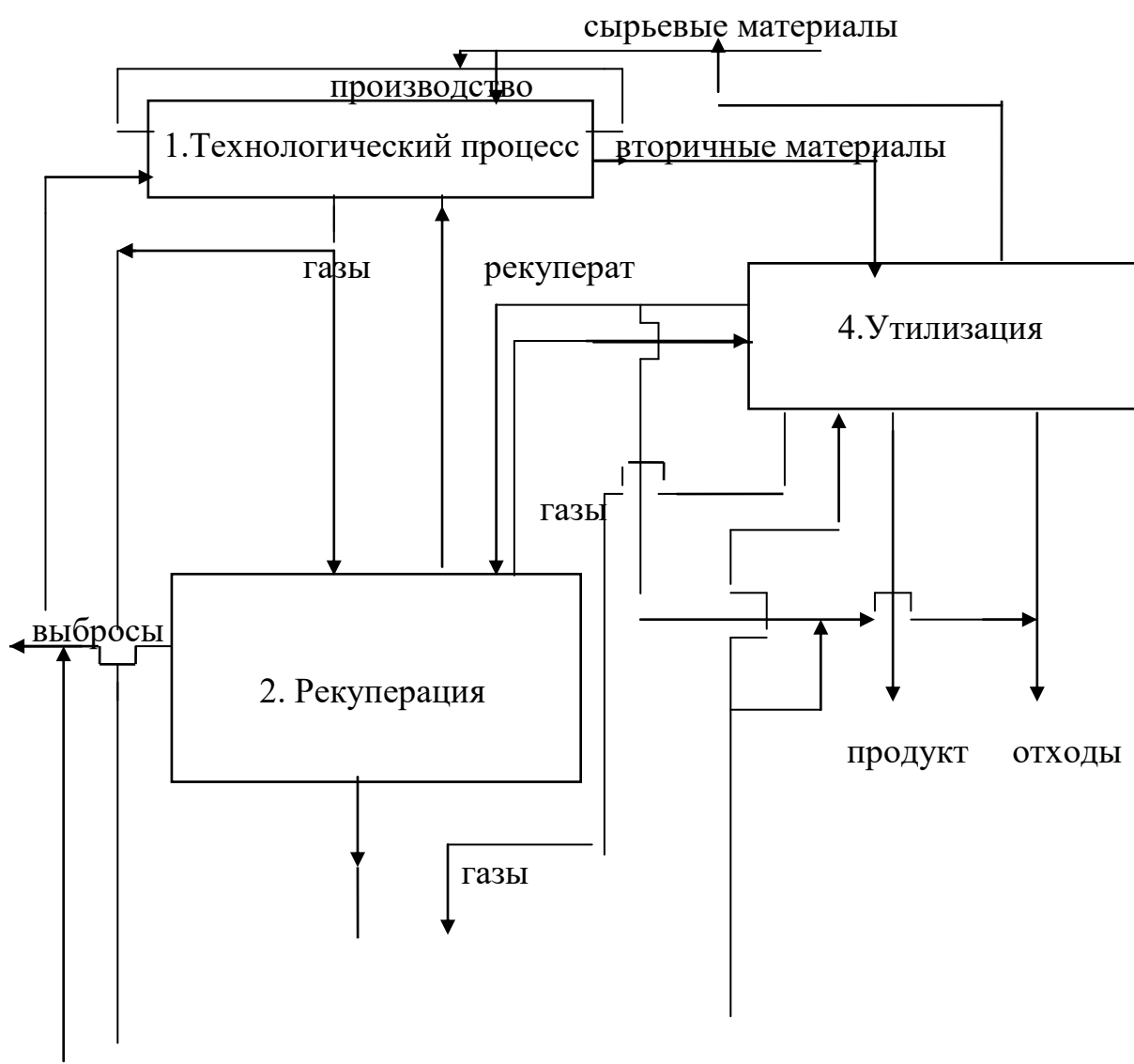
-создание маловодных и «бессточных» производств.

Практически, однако, эти мероприятия обычно рассматриваются изолированно. При этом основная нагрузка по сокращению выбросов загрязняющих веществ приходится на системы очистки, которые должны обеспечивать снижение выхода ЗВ до установленных нормативов предельно допустимых выбросов ( ПДВ), образования отходов и лимитов их размещения (ОЛРО). Из теории реакторов, однако, следует, что более рациональным является уменьшение нагрузки на очистные аппараты и распределение части ее в технологической системе. При таком подходе возрастает роль технологических методов, научной базой которых является информация об условиях и механизмах образования ЗВ в процессе реализации конкретного технологического процесса. Тем самым создаются возможности для снижения затрат на реализацию процессов очистки выбросов и сбросов, так как в этом случае исчезает необходимость обеспечения слишком высокой эффективности за счет использования, как правило, дорогостоящих методов, совершенствование которых с целью снижения затрат и повышения технологичности применения остается, несомненно, актуальным направлением. Одним из вариантов отмеченного направления является максимальное использование отходов основного и вспомогательного производств в системах химической очистки и обезвреживания газов и сточных вод.

Решение вопросов утилизации конкретного отхода также требует комплексного подхода, включающего детальное изучение условий и механизма его образования, физико - химических свойств отхода в целом и отдельных его составляющих, разработки технологии разделения и получения конечного продукта. Отсутствие такой информации сдерживает внедрение известных разработок в области утилизации, так как обычно стремятся использовать отходы с минимальными затратами на их обработку,

что существенно снижает вероятность получения на их основе качественного и воспроизводимого по свойствам конечного продукта.

Впервые принципы построения «безотходных» производств с позиций системного анализа, являющегося, на наш взгляд, научным методом комплексного решения проблемы, рассмотрены в работах Кафарова В.В. В основе этих принципов лежат закономерности, характерные для химико-технологических систем. С учетом общих принципов системного анализа, разработанных Кафаровым В.В., а также с учетом особенностей образования выбросов и образующихся при их очистке отходов, состава выбросов и отходов, экологических требований к ним, особенностей средств защиты атмосферного воздуха и других специфических особенностей представляется целесообразным рассматривать все технические средства и методы сокращения выбросов во взаимосвязи друг с другом, с источником образования ЗВ и производством в целом, что может быть представлено в виде блок-схемы (рис. 1.1).



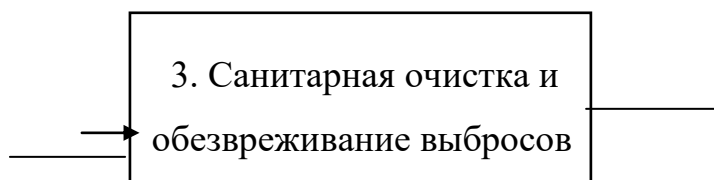


Рис.1.1. Принципиальная блок - схема сокращения выбросов

В рамках данной схемы создаются возможности для реализации, в зависимости от конкретного технологического процесса и установленных нормативов ПДВ и ОЛРО, полностью или частично всех природоохранных направлений, отмеченных выше. Комплексный подход к решению проблемы сокращения выбросов с наименьшими материальными и экономическими затратами предусматривает раскрытие детального механизма функционирования всех блоков схемы с учетом возможности управления ею; число блоков определяется характером основной технологии. Первым этапом такого подхода является анализ типовых процессов, характерных для отмеченных выше направлений. При этом целесообразно исходить из следующей последовательности принятия решений: от блока 1 к блоку 4. При разработке предлагаемой схемы для конкретных условий представляется целесообразным использовать критериальный подход, позволяющий на ранних стадиях достаточно оперативно установить уровень ее сложности. Развитие блоков предполагается за счет совершенствования типовых и разработки новых процессов, на основе которых реализуется тот или иной блок. Распределение нагрузки при сокращении выбросов ЗВ зависит от возможностей реализации выбранных технологий и их эффективности. Совершенствование технологических процессов, осуществляемое в рамках технологического регламента путем определения оптимальных параметров реализации технологии, позволяет снизить выход ЗВ на 25-50%; при более существенном изменении технологических процессов выход ЗВ может быть снижен в большей степени. Остальное количество ЗВ сокращается за счет применения методов санитарной очистки или обезвреживания выбросов. При наличии условий для применения рекуперационных технологий первый блок

может быть исключен из рассмотрения; основная нагрузка в этом случае приходится на рекуперационную установку, позволяющую сократить выбросы ЗВ на 85-95%. В обоих случаях основное назначение установки санитарной очистки выбросов заключается в обеспечении надежности работы конкретной технологической системы в отношении соблюдения установленных для источника выбросов нормативов на выброс ЗВ.

В соответствии с Законом об охране атмосферного воздуха при разработке проекта нормативов ПДВ для промышленных предприятий рассмотрению подлежат все источники загрязнения и выбросов. В разделе проекта «Оценка воздействия на окружающую среду (ОВОС)» предусматривается разработка мероприятий по сокращению выбросов ЗВ не только для источников загрязнения, характерных для основного, но и вспомогательного производств. Как правило, источники выбросов от вспомогательного оборудования относятся к низкоконцентрированным низким источникам (основной компонент- воздух) и их вклад в загрязнение атмосферного воздуха проявляется как на и за границами санитарно-защитной зоны (в меньшей степени), так и на территории промышленной площадки (в большей степени), в пределах которой концентрация ЗВ нередко превышает нормативное значение (0,3 ПДК<sub>рз</sub>).

Технические решения по сокращению выбросов ЗВ от оборудования вспомогательного производства ограничиваются применением только пылеулавливающих аппаратов. В то же время разработка технологий сокращения выбросов от всех ЗВ (аэрозолей, паров и газов) от низких источников позволяет, на наш взгляд, создавать системы не только с минимальными затратами, но и рентабельные – за счет эксплуатации их в режиме кондиционирования выбросов (с возвратом очищенного воздуха в производство), рекуперации и утилизации уловленных ЗВ и образующихся отходов..

## **I.2. Оценка уровня “безотходности” промышленного предприятия**

В настоящее время влияние промышленного предприятия на окружающую среду оценивается в первую очередь по нормативам ПДВ и ПДС, которые не учитывают уровень использования сырьевых и вспомогательных материалов. Большое разнообразие терминов, характеризующих производство с различной степенью использования сырьевых и вторичных материалов, обуславливает необходимость введения количественного критерия, который должен учитывать не только влияние предприятия на окружающую среду по нормативам ПДВ и ПДС, но и непосредственно уровень материальных и энергетических потерь при производстве конкретной продукции. Такой критерий (коэффициент безотходности -  $K$ ) характеризует производство в целом с точки зрения его соответствия современным требованиям рационального природоиспользования. В общем случае величина  $K$  есть функция

$$K = f ( K_M, K_{Э}, K_A ),$$

где  $K_M$  – коэффициент полноты использования материальных ресурсов;

$K_{Э}$  – коэффициент полноты использования энергетических ресурсов;

$K_A$  – коэффициент соответствия экологическим требованиям.

Величина  $K$  может изменяться в пределах от 0 до 1. Значение  $K=1$  относится к случаю полного использования материальных и энергетических ресурсов только на нужды выпуска продукции и отсутствия вредного воздействия на окружающую среду.

Коэффициент  $K_M$  рассчитывается в зависимости от специфики производства на основе норм расхода сырья, материалов и образования жидких, газообразных и твердых отходов на единицу готовой продукции.

В зависимости от уровня использования материальных ресурсов в ряде отраслей промышленности устанавливаются следующие категории производства: «безотходное» ( $K_M^B$ ), «малоотходное» ( $K_M^M$ ) и «рядовое» ( $K_M^P$ ). Отношение производства к определенной категории производится на основании графика, по оси абсцисс которого отложена мощность

производства, а по оси ординат рассчитанное значение  $K_M$ . Значение  $K_M$  может быть найдено расчетным путем по формулам

$$K_M^P = 0,752 + 0,025 \lg Q; \quad K_M^M = 0,860 + 0,020 \lg Q,$$

где  $Q$ -мощность производства по целевому продукту (формулы применимы для химических производств).

В приведенных формулах величины  $K_M^P$  и  $K_M^M$  являются предельными значениями, соответственно, для «рядового» и «малоотходного» производств. Если полученное значение  $K_M$  меньше значения  $K_M^P$ , то производство относится к категории рядового. Если соблюдается условие:

$$K_M^P \leq K_M < K_M^M,$$

производство считается малоотходным. При соблюдении условия

$$K_M \geq K_M^M$$

производство относится к категории безотходного.

В качестве предельного значения  $K_M$  можно использовать следующие данные.:

Значение $K_M$	Уровень опасности и использования ресурсов
$K_M \geq 0,8$	Ресурсосберегающее, «безотходное», экологически безопасное производство, выбросы, сбросы загрязняющих веществ и количество отходов которого соответствуют нормативам качества природной среды
$0,8 > K_M > 0,5$	Малоотходное, малоопасное производство, которое может обеспечить экологические нормативы путем совершенствования технологии очистки выбросов, сбросов, рекуперации и утилизации отходов, совершенствования конструкций очистного оборудования
$0,5 > K_M > 0,3$	Экологически опасное производство, для которого требуется совершенствование технологии и уровня ресурсосбережения
$K_M < 0,3$	Производство не отвечает современным технологическим и

## экологическим требованиям

Расчет значения  $K_m$  проводится по формуле

$$K_m = (Q_f/Q_p) \cdot [M_{пр}/(M_c+M_v)] \cdot m_d / m_{ф},$$

где  $Q_f$ ,  $Q_p$  – фактическая и расчетная мощность производства;  $M_f$ ,  $M_c$ ,  $M_v$  – масса, соответственно, продукции, сырьевых и вспомогательных материалов;  $m_d$  – масса веществ, разрешенных к выбросу, сбросу, размещению ( в соответствии с нормативами ПДВ, ПДС, НОЛРО;  $m_{ф}$ - фактическое значение массы вещества, выводимое в окружающую среду.

Коэффициент  $K_{э}$  рассчитывается на основании энергетических и материальных балансов по нормам сырья, материалов и энергоресурсов, а также образования отходов на единицу готовой продукции или на годовую мощность производства, или исходя из часового расхода ресурсов.

В зависимости от уровня использования энергетических ресурсов также устанавливаются категории производства: «безотходное», «малоотходное» и «рядовое». Отношение производств к определенной категории определяется на основании графиков и уравнений, аналогичных при определении  $K_m$ :

$$K_{э}^P = 0,350 + 0,076 \lg Q; \quad K_{э}^M = 0,600 + 0,050 \lg Q.$$

При  $K_{э} < K_{э}^P$  производство считается рядовым,

При  $K_{э}^P \leq K_{э} < K_{э}^M$  производство считается малоотходным,

При  $K_{э} \geq K_{э}^M$  производство считается безотходным.

Коэффициент соответствия предприятия экологическим требованиям рассчитывается по формуле

$$K_A = \eta_r \cdot \eta_A \cdot \eta_L,$$

где  $\eta_r$ ,  $\eta_A$ ,  $\eta_L$  - коэффициенты соответствия производства экологическим требованиям по отношению, соответственно, к водным объектам, атмосфере и почве, рассчитываются из норм ПДВ, ПДС.

Отношение производств к определенной категории осуществляется по наименьшему значению соответствующего коэффициента. Определяющим при этом является величина  $K_A$ .

При низких значениях величины  $K$  необходимо выполнить анализ действующей технологии с составлением энергетического баланса и расчетом эксергетического КПД ( $\eta_{\Sigma}$ ), который дает возможность оценить эффективность функционирования различных процессов в данной технологической системе и разработать мероприятия по повышению  $K_M$  и  $K_{\Sigma}$ . При определении невозможности существенного повышения  $\eta_{\Sigma}$  проводится аналогичный анализ для других (новых) технологий.

Известные источники выбросов в атмосферу, сбросов в водные объекты, образования отходов характеризуются объемом, температурой, составом, концентрацией ЗВ и другими параметрами. Во многих случаях для очистки выбросов от одного источника предлагается несколько способов. Это обуславливает необходимость проведения разнообразных исследований (лабораторных, пилотных, опытно-промышленных), требующих существенных затрат и времени.

Совершенство энергетических процессов оценивается в настоящее время путем составления и анализа эксергетических балансов. Эксергетический метод рекомендуется и для анализа химико-технологических систем. Критерием качества процесса при этом является эксергетический КПД

$$\eta = \sum E_{\text{вых}} / \sum E_{\text{вх}},$$

где  $\sum E_{\text{вых}}$  и  $\sum E_{\text{вх}}$  – общие величины эксергии, выводимой из системы и вводимой в нее.

В общем случае эксергия выбросов в атмосферу может быть определена из следующего соотношения :

$$E = \frac{P, T}{P, T_{\text{oc}}} T_i dH + T_{\text{oc}} \frac{P, T_{\text{oc}}}{P_{\text{oc}}, T_{\text{oc}}} V dP/T + \sum C_i R T_{\text{oc}} (C_i / C_{i \text{oc}}) +$$



$$+ \sum C_i E_p (P_{i0} T_{i0}),$$

где  $P$  и  $T$ ,  $P_{0c}$  и  $T_{0c}$  – давление и температура в системе и окружающей среде;  $V$  – объем системы;  $C_i$  и  $C_{i0c}$  – концентрация ЗВ в системе и окружающей среде;  $R$  – газовая постоянная;  $E_p$  – реакционная эксергия;  $T_i = (T - T_{0c})/T$ .

Первые два члена соотношения характеризуют термомеханическую эксергию выбросов в атмосферу, третий член – концентрационную эксергию  $E_k$  и четвертый – реакционную эксергию  $E_p$ .

Из соотношения нетрудно видеть, что при  $P \approx \text{const}$ ,  $T \approx T_{0c}$  и низкой концентрации ЗВ в выбросах  $E \approx 0$ . Этот случай является характерным для систем санитарной очистки выбросов и сбросов, в частности систем, в которых реализуется абсорбционный и адсорбционный методы. Для таких систем не представляется возможным оценить совершенство того или иного способа, используя эксергетический метод (на современной стадии его разработки). При этом, даже при наличии существенной разницы в значениях  $T$  и  $T_{0c}$  (что характерно для термических способов обезвреживания) не представляется возможным должным образом оценить этим методом совершенство конкретного способа в физико-химическом отношении вследствие малых абсолютных значений  $E_k$  и  $E_p$ . Кроме того, при использовании эксергетического метода нет возможности оценить влияние на величину  $\eta$  концентраций сопутствующих веществ, выделяемых из выбросов, наряду с основным ЗВ; при этом не ясно влияние на величину  $\eta$  концентраций других ЗВ, не очищаемых рассматриваемым способом и отводимым в атмосферу или в водные объекты (учитывая, что концентрация таких ЗВ также обычно не высока). Применительно к санитарной очистке выбросов и сбросов возникают также неопределенности при расчете реакционной эксергии, обусловленные выбором вещества отчета, которое в рассматриваемом случае является нормируемым ЗВ; немаловажно и то

обстоятельство, что для вещества отсчета эксергия равна нулю и его энергетическое и материальное качество в системе не учитывается.

Для оценки систем очистки и обезвреживания выбросов и сбросов, а также условий их сокращения технологическими способами представляется целесообразным использовать критерий, позволяющий количественно оценить соотношение между фактическими затратами ( $E_f$ ) на реализацию конкретной технологии и минимально необходимыми затратами ( $E_{\min}$ ). Такой критерий (показатель эффективности технологии в экологическом отношении – ПЭТ) может иметь вид:

$$\text{ПЭТ} = E_f / E_{\min}$$

К минимальным в соотношении (8.4) относятся энергетические затраты, необходимые для выполнения работы  $A_1$  по снижению концентрации целевого ЗВ от начального значения  $C_0$  до величины, определяемой нормативными требованиями для заданного источника выбросов (сбросов, отходов)  $C_{\text{доп}}$ :

$$A_1 = C_0 R T \ln(C_0 / C_{\text{доп}})$$

Нетрудно видеть, что величина  $A_1$  представляет собой значение концентрационной эксергии, в которой концентрация ЗВ в атмосферном воздухе заменена на  $C_{\text{доп}}$ .

Кроме того, к минимальным затратам энергии следует отнести энергию, затрачиваемую на проведение физико-химического превращения ЗВ (в газовой, жидкой или твердой фазах) –  $A_2$ ; при этом представляется целесообразным оценивать эти затраты в первом приближении величиной потенциала Гиббса  $\Delta G_p$  с учетом фазового и химического (молекула, ион) состояния ЗВ. Величина  $\Delta G_p$  также косвенно связана с реакционной эксергией, отличаясь веществом отсчета, которое в данном случае учитывает реальные особенности анализируемой технологии сокращения выбросов. Так, например, при абсорбционной очистке газов от диоксида серы, в зависимости от типа абсорбента и условий реализации продукта взаимодействия поглощенного диоксида серы с активным компонентом

абсорбента, таким веществом отсчета могут быть сульфат натрия (жидкий или твердый), карбонат или сульфат кальция (твердый), сульфат аммония (жидкий или твердый) и др. В этом отношении величина  $\Delta G_p$  является менее абстрактной по отношению к анализируемому процессу, чем реакционная эксергия.

Таким образом, для целевого ЗВ имеем:

$$E_{\text{мин}} = A_1 + A_2 = C_0 R T \ln (C_0 / C_{\text{доп}}) + \varphi C_0 \Delta G_p + \varphi C_0 \Delta G_{\text{ф}},$$

где  $\varphi$  - эффективность извлечения ЗВ в долях;  $\Delta G_{\text{ф}}$  – свободная энергия фазового перехода.

В случае использования способа сокращения, предусматривающего извлечение из выбросов нескольких ЗВ -  $n$ , минимальные затраты для каждого ЗВ суммируются, т.е.

$$E_{\text{мин}} = \sum_{i=1}^n E_{\text{мин } i} = \sum_{i=1}^n \Delta G_{i-} - \sum_{i=1}^n \Delta G_{i+}.$$

Фактические затраты энергии включают в себя минимально необходимые затраты на удаление из выбросов (сбросов, отходов) целевого ЗВ, а также минимальные затраты на сокращение в выбросах (сбросах, отходах) веществ, извлекаемых с соответствующей эффективностью  $\varphi$  одновременно с целевым ЗВ. Кроме того, к фактическим затратам следует отнести и затраты, необходимые для приведения качества очищенных выбросов (сбросов, отходов) и образующихся вследствие очистки (сокращения) вторичных материалов (жидких, твердых) к нормативным требованиям; при этом имеются в виду прежде всего концентрации сопутствующих ЗВ, не извлекаемых из выбросов (сбросов, отходов) в заданных условиях выбранным способом или извлекаемых с недостаточной эффективностью, а также концентрации этих и образующихся на их основе веществ в других фазах. В фактические затраты входят также затраты, обусловленные реализацией вспомогательных стадий процесса сокращения,

таких, например, как регенерация неполностью использованных сырьевых веществ, конденсация и др. К фактическим относятся также и дополнительные затраты, включающие в себя расходы на транспортировку газовых, жидких и твердых потоков, энергию сырьевых материалов (веществ), образующихся продуктов и др.

Энергия сырья и продуктов приближенно может быть оценена по величине свободной энергии их образования  $\Delta G$ . Затраты энергии на транспортировку потоков определяются в сопоставимых размерностях по известным формулам. Энергия потоков или составляющих их компонентов, выводимых из системы сокращения выбросов (сбросов, отходов) с целью полезного использования, исключается из фактических затрат, что обуславливает и снижение величины ПЭТ, стимулируя, тем самым, стремление к совершенствованию процесса в направлении максимального использования вторичных материалов.

Энергетический подход используется также и при оценке уровня экологического риска для промышленных регионов путем расчета предельно допустимой техногенной нагрузки.

В этом случае оказывается достаточным определить предельно допустимое потребление энергии всеми объектами, расположенными на территории ( $E_{пд}$ , т у.т./год) и фактический расход топлива и энергии всеми промышленными (хозяйственными) объектами, находящимися на территории ( $E$ ). Если  $E_{пд} = E$ , экологическая обстановка на территории не нарушается и экологический риск тем меньше, чем больше разность между  $E_{пд}$  и  $E$ .

Величина  $E_{пд}$  определяется по формуле

$$E_{пд} = g \cdot (72R + 123W + 0.6P) \cdot S - k \cdot N,$$

где  $g$  – безразмерный коэффициент «антропогенной насыщенности» территории,  $g = 1 + \lg I$  ( $I$  – энергодинамический индекс,  $I = 1 + (0,01 \cdot r \cdot E) / r_0 \cdot R_s \cdot S$ , здесь  $r$ ,  $r_0$  – средняя плотность населения, соответственно, города, региона, чел/км<sup>2</sup>;  $R$  – суммарная солнечная радиация, ккал/(см<sup>2</sup>·год);  $S$  – общая

площадь территории, км<sup>2</sup>);  $W$  – среднегодовой модуль поверхностного стока, м<sup>3</sup>/га·сут.;  $P$  – удельная продукция сухого вещества биомассы,  $P = P_{п} \cdot S_k / S$ , здесь  $S_k$  – площадь территории, занятая растительностью, км<sup>2</sup>,  $P_{п}$  – значение средней удельной продукции растительного покрова, т / км<sup>2</sup>·год;  $k$  – нормативный минимум бытового расхода энергии на одного человека, т у.т/ (чел.·год),  $k \approx 1$ ;  $N$  – общая численность населения. Расход топлива и энергии на территории определяется по формуле

$$E = 123 \text{ Э} + 143T + 0,85Y + 1,55Ж + 0,38Д,$$

где  $\text{Э}$  – потребление электроэнергии, млн.кВт·ч/год;  $T$  – импортированная тепловая энергия, тыс. Гкал/год;  $Y$  – количество сжигаемого угля, т/год;  $Ж$  – количество сжигаемого жидкого топлива, т/год.;  $Д$  – количество сжигаемых дров, т/год.

## **2. ОБРАЗОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

В рамках учебного пособия не представляется возможным рассмотреть все промышленные источники загрязнения атмосферы. Потому ниже описаны наиболее типичные из них, характерные для различных отраслей промышленности.

Основной характеристикой промышленных выбросов является их состав. Определение типа загрязняющего вещества (ЗВ) осуществляется на основании информации о механизме основного технологического процесса и свойствах предполагаемого ЗВ. В общем случае возможность образования конкретного ЗВ в заданных условиях может быть определена по величине и знаку свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала Гиббса -  $\Delta G$ )

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K_p,$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $K$  – константа равновесия реакции образования ЗВ.

Концентрация и количество ЗВ определяются экспериментально или расчетными методами. Максимальные значения концентрации и количества ЗВ, которые могут образоваться в конкретной системе, могут быть определены в равновесных условиях; для этого необходимо знать значение константы равновесия  $K_r$ . Для расчета фактической концентрации ЗВ в системе необходима информация о кинетических закономерностях образования ЗВ.

Приближенный расчет выбросов ЗВ проводится, в основном, с применением эмпирических формул с учетом удельных показателей выхода ЗВ, полученных экспериментальным или расчетным путем для конкретных производственных условий. Более точный расчет выхода ЗВ в различных технологических условиях может быть достигнут только с учетом кинетических, макрокинетических и равновесных характеристик образования ЗВ.

Ниже, на примере наиболее типичных промышленных производств рассматриваются условия образования ЗВ и состав выбросов в атмосферу.

## **2.1. Сжигание топлива**

Электростанции, промышленные и отопительные котельные относятся к основным источникам загрязнения атмосферы аэрозолями, оксидами серы и азота. Количество загрязняющих веществ в выбросах зависит от вида топлива и условий его сжигания.

Используют следующие виды топлива: уголь, сланцы, мазут, природный газ. Характеристика топлив в отношении содержания в них азота и серы приведены в табл.1.

Объемная скорость дымовых газов определяется мощностью топочного устройства и может составлять от 30000 м<sup>3</sup>/ч (для местных котельных) и до 200000 – 400000 м<sup>3</sup>/ч (для ТЭС) и выше (для ТЭЦ).

Общая оценка загрязненности дымовых газов при сжигании твердого топлива приведена в табл.2.

## 2.1.1. Образование оксидов серы

Для дымовых газов, образующихся при сжигании твердого и жидкого топлив, характерно присутствие следующих оксидов серы: ди- и триоксида серы. Образование этих оксидов обусловлено содержанием серы в сжигаемом топливе (см. табл.1); при этом преобладающим компонентом является диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ) – на его долю приходится 95-98% от всего количества оксидов серы. При сжигании твердого и жидкого топлива образуется около 70 % от общего количества диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ), поступающего в атмосферу во всем мире. Сера в углях находится в виде неорганических и органических соединений (среднее соотношение – 2:1); неорганическая сера присутствует в основном в виде дисульфидов и сульфатов, органическая сера связана с углеводородной матрицей угля и находится в виде сульфидов и производных тиофена. В мазуте сера содержится в основном в виде меркаптанов, органических сульфидов и полисульфидов, тиофена.

При нагревании топлива происходит испарение органических и в меньшей степени неорганических соединений с образованием сероводорода,  $\text{CS}_2$ ,

Таблица 1. Характеристика топлив

Месторождение и вид топлива	Марка	Содержание, %	
		серы	азота
Уголь: Донецкое	Д	4,0	1,0
	Г	3,3	1,0
	А	4,0	0,6
Печорское	АШ	-	0,8
Карагандинское	Д	0,8	2,7
	ПЖ	0,8	0,8
	Б	0,6	-

Кузнецкое	ПП	1,1	-
	Д	0,4	1,9
	Г	0,6	1,8
	Т	0,4	2,1
	2СС	0,4	1,9
	ГЖ	-	2,2
Подмосковское	Б	2,9	0,6
Челябинское	-	1,2	-
Кизеловское	Г	5,1	-
	Д	4,6	-
	ПП	9,5	-
Экибастузское	С	0,8	0,8
	СС	-	1,2
Топочный мазут	-	-	0,3-0,5
Сланцевое масло	-	-	0,14-0,50
Моторное масло	-	-	0,12-0,13

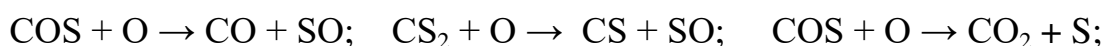
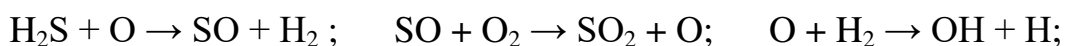
Таблица 2.2. Характеристика выбросов при сжигании твердого топлива

Вещество	$\alpha$ (коэффициент избытка воздуха)	Концентрация примесей (мг/м <sup>3</sup> ) при температуре (°С)				
		800	850	900	950	1000
SO <sub>2</sub>	1,5	2010	2210	2281	2358	2393
	1,1	2880	3040	3140	3202	3254
	1,3	2360	2530	2631	2703	2752
SO <sub>3</sub>	1,1	574	371	248	169	118
	1,3	618	407	272	187	130



	1,5	601	406	270	180	129
NO	1,1	35	56	84	123	176
	1,3	46	73	111	163	232
	1,5	53	84	128	188	268
NO <sub>2</sub>	1,1	0,84	0,99	1,16	1,34	1,52
	1,3	1,45	1,71	1,99	2,30	2,62
	1,5	1,90	2025	2,62	3,02	3,45
CO	1,1	5,0	20	70	241	711
	1,3	3,3	9	48	163	456
	1,5	2,5	8	36	121	357
CO <sub>2</sub> (г/м <sup>3</sup> )	1,1	270	270	270	270	270
	1,3	231	231	231	231	231
	1,5	202	202	202	202	202
Твердые частицы	1,1	35	602	602	1880	5546
	1,3	35	599	599	1879	5541
	1,5	35	569	568	1865	5549

COS, производных тиофена, тиолов и органических сульфидов. Основными стадиями является образование и гидроксильных радикалов, которые участвуют в дальнейшем окислении серы:



Из представленных реакций следует, что, кроме SO<sub>2</sub>, при окислении сероводорода в продуктах сгорания могут присутствовать меркаптаны, CS<sub>2</sub>, CO, COS и др.

Триоксид серы при сжигании образуется по реакции



При высоких температурах происходит реакции



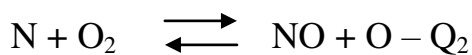
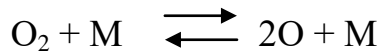
Низкое содержание  $\text{SO}_3$  в дымовых газах связано с соотношением скоростей образования и расходования его по приведенным реакциям.

В дымовых газах от сжигания топлив концентрация  $\text{SO}_2$  составляет обычно 1-2 г/м<sup>3</sup> и увеличивается с повышением температуры; при этом концентрация  $\text{SO}_3$  уменьшается. Считается, что концентрация оксидов серы в дымовых газах от сжигания газообразного топлива минимальна и при разработке нормативов ПДВ не рассматривается.

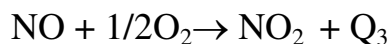
Выход  $\text{SO}_2$  при сжигании твердого топлива составляет 8,5-68 кг/т, жидкого – 3,26-47,10 кг/т.

### 2.1.2. Образование оксидов азота

Образование оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) при сжигании твердого и жидкого топлива происходит вследствие окисления азота дутьевого воздуха и азота, содержащегося в топливе. Основным продуктом окисления является монооксид азота ( $\text{NO}$ ):



Образование  $\text{NO}$  сопровождается поглощением тепла ( $Q$ ) и поэтому требует высоких температур. При быстром охлаждении образующихся при сжигании газов может быть достигнуто равновесное состояние и  $\text{NO}$  сохраняется в отходящих газах, значительно превосходя по количеству диоксида азота, образование которого тем больше, чем ниже температура газов:



Поэтому в общем количестве  $\text{NO}_x$  содержание  $\text{NO}_2$  составляет обычно не более 5÷10%.

Образование  $\text{NO}_x$  за счет окисления азота топлива и за счет активности промежуточных радикалов протекает с более высокой скоростью и наиболее заметно проявляет себя при сжигании топлива в небольших по объему топках.

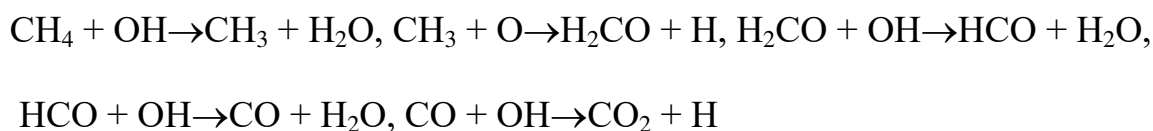
Концентрация  $\text{NO}_x$  в дымовых газах составляет, в зависимости от условий сжигания и вида топлива, 0,040÷1,50 г/м<sup>3</sup>; при этом выход  $\text{NO}$  тем больше, чем выше температура сжигания.

Выход  $\text{NO}_x$  для топок (топливо – уголь) мощностью выше 30 МВт/ч составляет 8÷25 кг/т, топок мощностью 3-30 МВт/ч – 6÷7 кг/т. При сжигании мазута выход  $\text{NO}_x$  составляет для энергетических топок 5÷10,5 кг/т; промышленных – 1,8÷6,0 кг/т.

### 2.1.3. Образование оксидов углерода

При полном сгорании топлива в дымовых газах могут присутствовать только  $\text{CO}_2$  и пары воды. Однако практически условия сжигания таковы, что сгорание топлива не является полным. Поэтому отходящие газы представляют собой смесь несгоревшего топлива, низших углеводородов, продуктов их окисления,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Состав смеси существенно зависит от соотношения количеств топлива и воздуха и в меньшей степени от конструкции топки и типа топлива.

Сложный состав топлива не позволяет точно установить механизм сгорания углеводородов, который известен только для случая окисления метана:



Концентрация монооксида углерода составляет ( по немногочисленным и не всегда надежным данным )  $273 \div 500$  мг/м<sup>3</sup>, диоксида углерода -  $200 \div 360$  г/м<sup>3</sup>. По американским данным выход СО для больших котельных ( мощностью топки выше 30 МВт/ч) составляет около 0,454 кг/т, для котельных мощностью 3-30 МВт/ч – около 0,91 кг/т; при сжигании древесной коры выход СО может достигать 27,2 кг/т.

Выход углеводородов при сжигании углей и антрацита составляет  $0,45 \div 1,37$  кг/т, альдегидов – 0,0026 кг/т.

#### 2.1.4. Образование аэрозолей

Образование аэрозолей характерно для процессов сжигания твердого топлива. По химическому составу аэрозоли состоят в основном из углерода, диоксида кремния, оксида алюминия, оксидов железа, серы и органических загрязнителей; в виде следов присутствуют различные другие элементы. Распределение частиц по размерам и количество дисперсных выбросов зависят от характеристик угля и типа котельной.

Концентрация аэрозолей в дымовых газах может составлять  $5 \div 10$  г/м<sup>3</sup>. Выход аэрозолей в зависимости от зольности сжигаемого угля может достигать  $36,5 \div 146,0$  кг/т, при сжигании мазутов –  $0,1 \div 3,0$  кг/т.

#### 2.1.5. Образование паров органических веществ

Образование паров органических веществ (ОВ) обусловлено неполнотой сгорания топлива. Можно предполагать наличие в дымовых газах разнообразных ОВ. В настоящее время из обнаруженных ОВ наиболее известны 3,4-бенз(а)пирен, формальдегид и акролеин. Сведения о реальных концентрациях этих соединений практически отсутствуют. Можно отметить,

что при испытании котла ТГМП-314 (300 МВт) экспериментально обнаружен 3,4-бенз(а)пирен, концентрация которого составила  $1,13 \div 7,1$  мкг/м<sup>3</sup>.

## 2.2. Предприятия машиностроительного профиля

Основными источниками выделения ЗВ на машиностроительных предприятиях, к которым можно отнести и предприятия судостроительной, авиационной, электронной отраслей промышленности, являются металлургические, окрасочные и гальванические производства.

Из металлургических производств наиболее характерным для машиностроительных предприятий является литье черных металлов.

### 2.2.1. Литейное производство

Литейное производство можно разделить на две группы: чугунолитейное, при котором сплав содержит  $1,5 \div 5\%$  углерода, и сталелитейное, при котором сплав содержит менее  $1,5\%$  углерода. Производство чугунного и стального литья включает в себя плавку металлов в печах и разливку в формы, обычно песчаные. При переплавке чугуна, чугунного лома, стального лома или передельного чугуна обычно используются вагранки, индукционные или электрические печи. В сталелитейном производстве используют индукционные и электродуговые печи.

Основными ЗВ в литейном производстве являются аэрозоли, оксиды углерода, серы и азота, соединения фтора.

Вагранка (рис. 2.1) - печь для получения чугуна, представляет собой водоохлаждаемый металлический цилиндрический кожух, футерованный огнеупорным материалом. В качестве шихты используются литейный и передельный чугуны, металлический лом, известняк и кокс. Подача дутья

осуществляется через специальные устройства – кислородные фурмы, расположенные по периметру в нижней части кожуха печи. Чугун из вагранки выпускают в разливочный ковш. Литейную форму изготавливают по специальной модели, вокруг которой уплотняют формовочную смесь. Затем модель удаляют, сохраняя форму неразрушенной. Литейная форма, изготовленная из формовочной смеси, должна быть достаточно прочной, чтобы не разрушится и не изменить свою форму, пока налитый в форму металл не затвердеет. Стержни представляют собой часть литейной формы, изготовленную из стержневой смеси. Они определяют различные внутренние полости в литейной форме. Наиболее распространенная сырая формовочная смесь состоит из песка, добавок бентонита и различных других органических и неорганических связующих веществ, а также воды. Стержни должны быть прочнее формы.

При заливке расплавленного металла в форму органические связующие материалы и другие компоненты смеси выделяются в газовую фазу.

Характеристика выбросов от вагранок приведена в табл. 2.3.

Выбросы  $SO_x$  с ваграночными газами зависят от содержания серы в шихте и коксе; выход  $SO_x$  связан также с выгоранием крепителя, в котором содержится до 4% серы.

Количество  $CO$ , выделяющееся при разливке чугуна зависит от массы отливок и времени их остывания в форме.

Таблица 2.3 Характеристика газов, отходящих из вагранки

Показатели	Размерность	Значения показателей					
		V	CO	CO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	SO <sub>x</sub>	аэрозоль
Объем газов, V	м <sup>3</sup> /мин	150-518					

Концентрация	млн <sup>-1</sup> %объемн.		0,38- 1,54	2,6-9,3	12-33	280-710	
Выход	кг/т						2,6-24,8

Механизм образования газообразных ЗВ аналогичен тому, который имеет место при сжигании топлив. Химический состав аэрозоля определяется во многом составом исходного чугуна.

Электрическая печь представляет собой невысокую цилиндрическую емкость в стальной оболочке, облицованную внутри огнеупорным материалом (рис 2.2). Через отверстия, расположенные на входе печи, вставлены три графитовых электрода, на которые подают напряжение. За счет выделения тепла при горении дуги сталь плавится. Как правило, загрузка электродуговой печи на 100% состоит из металлического лома. Кроме того, в ней могут быть использованы как расплавленный чугун, так и предварительно разогретый металлический лом или гранулы из лома.

После загрузки печи на электроды подают напряжение, необходимое для расплавления металла. При этом затрачивается около 472 кВт на 1 т. Во время плавки сырья скорость образования аэрозоля составляет 1÷2 кг/т за 1 ч, а во время дутья кислородом эта величина возрастает до 10 кг/т за 1 ч. Распределение частиц, выбрасываемых из дуговой электропечи при плавке и выпуске стали приведено ниже:

Размер частиц, мкм	0,3	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
--------------------	-----	-----	-----	-----	-----	------

Массовая доля:

плавка	0,02	0,07	0,18	0,50	0,60	0,65
выпуск	0,32	0,40	0,51	0,55	0,62	-



Химический состав аэрозоля приведен в табл. 4.

Таблица 4. Химический состав аэрозоля

Операц ия	Состав, %								
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
плавка	9,77	3,39	0,45	65,75	0,31	10,15	1,32	2,08	0,60
окисле ние	0,76	6,30	0,67	66,0	0,17	5,81	1,32	6,00	0,59
продув ка	2,42	8,10	1,83	65,37	0,14	9,17	0,86	1,84	0,76

Образование СО происходит в результате реакции углерода электродов или углерода, находящегося в ванне с железом, с оксидом железа или с кислородом при продувке. Выброс СО изменяется в пределах от 0,26 до 3,3 кг/т стали. Объем газов при работе вытяжной вентиляции превышает в 8 - 15 раз объем продувки кислородом. Температура отходящих газов из печи изменяется от 650 до 1700 °С.

### 2.2.2. Гальваническое производство

Гальваническое производство предназначено для нанесения на металлы защитно-декоративных покрытий электрохимическим методом. В качестве электролитов используют растворы солей никеля, хрома, кадмия, серебра и

др.; для ускорения переноса ионов к электродам в электролиты добавляют серную или другие кислоты.

Перед нанесением на поверхность металла ее предварительно очищают химическим (с использованием обезжиривающих составов) или электрохимическим методами; в последнем случае в качестве электролита используют азотную, соляную и серную кислоты.

Основными загрязняющими веществами в этом производстве являются пары и туманы соляной, серной, фосфорной, азотной кислот, щелочей, аэрозоль  $Cr_2O_3$ ; в выбросах от ванн травления содержится  $NO_2$ .

Выход ЗВ с вентиляционным воздухом зависит от мощности производства, летучести и концентрации электролитов, температуры их растворов. Концентрация ЗВ в выбросах в атмосферу обычно составляют  $0,5 \div 15 \text{ мг/м}^3$ ; следует отметить, что значение концентрации любого ЗВ тем ниже, чем дальше от ванны с электролитом находится место отбора выбросов на анализ. Объем выбросов, соответствующий одному источнику загрязнения, составляет  $5000 \div 20000 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

### 2.2.3. Автотранспорт

Крупные машиностроительные предприятия обычно занимают достаточно большие территории, что обуславливает необходимость использования внутренних транспортных средств. Применение автотранспорта приводит к дополнительному загрязнению атмосферного воздуха. Основными ЗВ при этом являются углеводороды, СО и  $NO_x$ . Концентрации ЗВ зависят от вида используемого топлива. Характеристика выхлопных газов автотранспорта приведена в табл. 5.

Таблица 5 Характеристика выхлопных газов автотранспорта

Компоненты	Содержание, % объемные
------------	------------------------

	карбюраторный двигатель	дизельный двигатель
H <sub>2</sub> O	3,0-5,5	0,5-4,0
CO <sub>2</sub>	5,0-12,0	1,0-10,0
CO	5,0-10,0	0,01-0,5
NO <sub>x</sub>	0,0-0,8	2·10 <sup>-4</sup> -0,5
Углеводороды	0,2-3,0	1·10 <sup>-3</sup> -0,5
Сажа	0,0-0,4 г/м <sup>3</sup>	0,01-1,1 г/м <sup>3</sup>
Бензпирен	(10-20) · 10 <sup>-3</sup> мг/м <sup>3</sup>	До 1·10 <sup>-2</sup> мг/м <sup>3</sup>

Таблица 6. Состав газов при различных режимах работы двигателя

Тип двигателя	Режим работы двигателя	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>			
		углеводороды	CO	NO	сажа
Карбюраторный (КД)	Холостой ход	2480	6200	62	-
	Промежуточная нагрузка	1240	6200	1500	-
	Предельная нагрузка	3600	37200	310	-
Дизельный	Холостой ход	120	90	31	50
	Предельная нагрузка	60	300	840	4200

Существенное влияние на выход ЗВ оказывает режим работы двигателей: холостой ход (х.х.); промежуточный (п.), предельный (пр.) (табл. 6).

#### 2.2.4. Окрасочные камеры

Выбросы от окрасочных камер обусловлены широким применением летучих растворителей для разбавления грунтовок, лаков и красок. Концентрация в выбросах паров растворителей может изменяться в широком диапазоне и зависит от способа нанесения и расхода лакокрасочного материала, количества растворителя, его свойств и свойств пленкообразующей основы, объема отсасываемого из камеры воздуха. Наиболее характерные значения концентрации ЗВ изменяются в следующих пределах (в мг/м<sup>3</sup>): ацетон - 31÷300, сложные эфиры - 13÷467, толуол - 10÷210, ксилол - 10÷150, уайт-спирит - 200÷500, сольвент – 18÷680, бутанол - 5÷110, этанол - 30÷300.

#### 2.2.5. Резка металлов

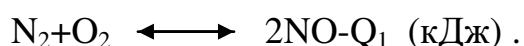
Наиболее распространены два вида тепловой резки: кислородная (газовая) и газозлектрическая. Кислородная резка основана на сжигании металла в струе чистого кислорода. Образующиеся в зоне реза оксиды выдуваются газовой струей; в качестве горючего газа обычно используется ацетилен. Газозлектрическая резка основана на выплавлении металла по линии реза теплом дуги, возбуждаемой между двумя электродами или между электродом и металлом. Наиболее распространен способ плазменно-дуговой резки, при котором дуга стабилизируется потоком собственной плазмы; в качестве плазмообразующего газа используют обычно воздух. Для плазменно-дуговой резки применяют электроды из вольфрама или циркония, режущим инструментом являются специальные резаки.

Содержание вредных веществ в аспирационном воздухе определяется элементным составом обрабатываемого металла, шириной и толщиной реза, токовой нагрузки и др.

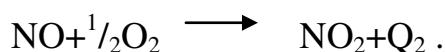
Основными загрязняющими веществами при резке являются аэрозоль, по химическому составу состоящий из оксидов металлов, NO<sub>x</sub>, CO, озон. В зависимости от условий дуговой резки и объема аспирационного воздуха

концентрация аэрозоля изменяется в пределах  $0,2 \div 2,0$  г/м<sup>3</sup>; наибольшие концентрации аэрозоля (выше  $0,6$  г/м<sup>3</sup>) имеют место при резке сплавов. Концентрации газов составляют (в мг/м<sup>3</sup>): NO<sub>x</sub> -  $10 \div 60$  (соотношение NO/NO<sub>2</sub> =  $(2.5 \div 3):1$ ); CO -  $5 \div 12$ , O<sub>3</sub> -  $0,1 \div 3,0$ . Объем выбросов -  $10000 \div 20000$  м<sup>3</sup>/ч.

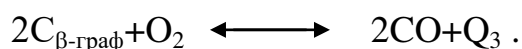
Механизм образования NO при дуговой резке достаточно сложен и в упрощенном варианте может быть представлен схемой:



На границе зоны резки температура газов понижается, что способствует протеканию экзотермической реакции:



Образование CO обусловлено протеканием реакций при высоких температурах между углеродом металла и кислородом воздуха:



### 2.3. Предприятия по переработке древесины

К таким предприятиям относятся целлюлозно-бумажные комбинаты, гидролизные заводы, деревообрабатывающие фабрики.

Условия образования ЗВ и характеристика выбросов от этих производств подробно рассмотрены в учебнике «Очистка и рекуперация промышленных выбросов» (Под редакцией В.Ф.Максимова, И.В.Вольфа. М.: Лесная промышленность, 1989).

Для производства мебели характерны выбросы, аналогичные по качественному составу выбросам от окрасочных камер. Количественный состав выбросов мебельного производства может быть рассчитан, исходя из данных, приведенных в табл. 7.

Таблица 7. Характеристика выбросов мебельного производства

Материал	Марка	Расход, кг/ч	ЗВ	Количество, % от массы материала
Клей	УКС	2,93÷4,53	формальдегид	1,2
Лак	НЦ-218	2,69÷8,25	бутанол	6,0
			бутилацетат	6,0
			этилацетат	6,0
			этанол	10,6
			ксилол	15,8
			толуол	15,8
			этилцеллозольв	2,0
Лак	ПЭ-246	1,45÷4,42	бутилацетат	5,0
			ацетон	1÷2,0
			стирол	1÷2,0
Растворитель	646	1,20÷3,72	бутилацетат	10,0
			ацетон	7,0
			бутанол	15,0
			этанол	10,0
			толуол	50,0
Нитроэмаль	НЦ-25	0,92÷2,82	бутилацетат	7,9
			ацетон	3,2
			бутанол	15,0
			этанол	10,0
			толуол	15,0

### 3. СОКРАЩЕНИЕ ВЫБРОСОВ ПУТЕМ

### СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В основе совершенствования технологических процессов, предусматривающего изменение различных факторов в интервале значений,

предусмотренных технологическим регламентом, лежит информация о механизме образования ЗВ. Ниже на отдельных примерах рассмотрены технологические способы сокращения выбросов некоторых ЗВ. С методами сокращения выбросов сероводорода, метилсернистых соединений, паров растворителей можно ознакомиться в учебнике «Очистка и рекуперация промышленных выбросов» (Под редакцией В.Ф. Максимова, И.В. Вольфа. М.:Лесная промышленность, 1989).

### **3.1. Общие методы снижения выхода загрязняющих веществ**

При наличии информации о кинетических и равновесных закономерностях протекания процессов основной технологии и образования ЗВ для сокращения выхода последних следует учитывать известные теоретические положения. Наиболее эффективным и реальным направлением совершенствования технологических процессов является выявление и применение интенсивных факторов, к которым можно отнести движущую силу процесса ( $\Delta C$ ), коэффициент массопередачи, константу скорости реакции, величину активной поверхности и др. Обычно выбирают факторы, с помощью которых можно достигнуть результата с минимальными затратами энергии и материалов.

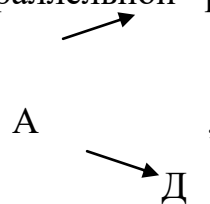
Увеличение  $\Delta C$  достигается путем повышения концентрации одного из реагентов, давления, регулирования температуры, своевременным отводом продуктов из системы.

Эффективность повышения давления зависит от агрегатного состояния перерабатываемых веществ. Наиболее сильно влияет давление на скорость реакций в газовой фазе, при взаимодействии в системах газ-жидкость и газ – твердое. Давление наиболее сильно интенсифицирует реакции высокого порядка, процессы абсорбции и адсорбции; при осуществлении десорбционных процессов стремятся к уменьшению давления. Для обратимых реакций увеличение давления является эффективным, если реакции сопровождаются уменьшением объема; при протекании реакции,

сопровождающейся увеличением объема, повышение давления благоприятно только вдали от состояния равновесия.

Регулирование температуры с целью изменения выхода ЗВ применяется, в основном, в сорбционных и десорбционных процессах. Понижая, например, температуру жидкой фазы, уменьшают равновесную концентрацию ЗВ над ней и, следовательно, увеличивают  $\Delta C$  и скорость процесса.

Обеспечение селективности технологического процесса является важным мероприятием, позволяющим в идеальном случае достигнуть максимально возможного выхода целевого продукта при минимальном количестве ЗВ. В общем случае селективность (S) можно представить как соотношение констант скоростей реакций образования целевого и загрязняющего продуктов. Например, для параллельной реакции типа:



для которой скорости образования основного ( $U_B$ ) и загрязняющего ( $U_D$ ) веществ, соответственно, равны -  $U_B = k_B \cdot C_A^n$ ,  $U_D = k_D \cdot C_A^m$  (здесь  $k_B$ ,  $k_D$  – константы скорости реакций,  $C_A$  – концентрация сырьевого материала,  $n, m$  – порядок реакций) имеем:

$$S = U_B / U_D = (k_B/k_D) \cdot C_A^{n-m}$$

Если  $n > m$ , то для повышения селективности по целевому продукту необходимо поддерживать наибольшее значение концентрации исходного вещества А, что может быть обеспечено путем, например, предварительного удаления из сырья инертных веществ; для процессов, протекающих в газовой фазе, достаточно увеличить общее давление в системе в пределах, допустимых регламентом). В случае, если  $n < m$ , обеспечить селективность возможно путем разбавления потоков, поступающих в реактор, за счет введения инертных веществ или использования рецикла.



При протекании реакции в кинетической области, если энергия активации реакции образования вещества В выше энергии реакции образования вещества Д, селективность по веществу В будет невелика; обеспечить селективность в этом случае можно путем повышения температуры процесса или использовать катализатор.

Эффективным способом создания малоотходных технологий является рециркуляция - возврат части потока обратно в технологический процесс. При этом более полно используются сырьевые материалы и энергия, становятся более стабильными условия ведения процесса. Рециркуляция позволяет регулировать скорость и состав потоков, направлять реакцию в желаемую сторону в максимально возможной степени. Рециркуляцию можно осуществлять внутри реактора (поток вводится - выводится в начале, в середине или в конце реактора) или в системе. Рециркуляцию целесообразно применять для обратимых реакций типа  $A + B \leftrightarrow C + D$ , когда сырье А дороже В и процесс выгоднее вести при избытке В (а не в стехиометрическом соотношении). Если один из продуктов летуч, тогда его целесообразно отгонять по мере образования, что бы увеличить степень превращения реагентов. Этого же можно достигнуть путем отгонки в отдельном аппарате и возвращении части остатка в реактор. Рециркуляция является также желательной, когда целевая реакция типа  $A \rightarrow B$  сопровождается побочной параллельной обратимой реакцией  $A \leftrightarrow C$  или обратимой реакцией расщепления  $B \leftrightarrow C$ . При возвращении в реактор части продукта произойдет уменьшение его образования в соответствии с законом действия масс.

Эффективность использования рециркуляции зависит от кинетических характеристик реакций и типа реактора. Существует классификация реакторов в зависимости от кинетических параметров, которая позволяет выбрать тип реактора (реактор с перемешиванием, трубчатый реактор, трубчатый реактор с рециркуляцией), обеспечивающего наибольшее значение выхода целевого продукта (минимальное значение выхода ЗВ)

сложной реакции; для простых реакций, скорость которых выражается уравнением типа  $U=k \cdot C^n$ , рециркуляция не применяется.

Достижения нормативов на сброс и выброс ЗВ нередко можно достигнуть при проведении технологических процессов, обуславливающих образование ЗВ, в режиме, обеспечивающем оптимальное соотношение регулируемых параметров. При этом следует отметить, что в данном случае, учитывая ограниченность интервала изменения параметров требованиями регламента, имеются в виду не столько оптимальное соотношение, сколько определение направления изменения параметров в сторону оптимального результата. Для выявления оптимальных значений регулируемых параметров технологического процесса целесообразно использовать, учитывая значительное их число, статистические методы оптимизации. В этом случае модель процесса образования ЗВ например, для двух факторов, можно представить в виде полинома

$$\eta = B_0 + B_1 \cdot X_1 + B_1 \cdot B_2 \cdot X_1 \cdot X_2 + B_{11} \cdot X_1^2 + B_{22} \cdot X_2^2 + \dots,$$

где  $\eta$  - параметр оптимизации, например, эффективность снижения (повышения) выхода ЗВ, концентрация ЗВ);  $B_1, B_2$  – коэффициенты, представляющие собой частные производные -  $\partial\eta/\partial x$ ;  $B_0$  – среднее арифметической из расчетных или экспериментальных значений  $\eta$ ;  $X_1, X_2$  – факторы процесса в безразмерной форме,  $X = (X_{\text{ср}} - X_{\text{макс}} (X_{\text{мин}}))/\Delta$  (здесь  $X_{\text{ср}}$  – среднее значение фактора из величин, полученных в результате производственного контроля или из опыта),  $X_{\text{макс}}, X_{\text{мин}}$  – максимальное и минимальное значения фактора,  $\Delta$  - интервал изменения фактора).

Величина и знак при коэффициентах  $B_1, B_2 \dots$  позволяют оценить количественно вклад соответствующего фактора в величину  $\eta$  и направление, в котором следует изменять (увеличивать или уменьшать) значение данного фактора, что бы достигнуть требуемого значения параметра  $\eta$ . В связи с тем, что оптимальные условия, обеспечивающие максимальное или минимальное количество образующегося ЗВ, определить

(в рамках регламента) удастся далеко не всегда, для достижения результата, близкого к оптимальному, достаточно ограничиться линейной моделью полинома или моделью, учитывающую взаимодействия между факторами ( в рассматриваемом примере -  $\eta = B_0 + B_1 \cdot X_1 + B_1 \cdot B_2 \cdot X_1 \cdot X_2$ ).

### **3.2. Сокращение выбросов оксидов азота и серы при сжигании топлив**

Одним из наиболее распространенных методов снижения количества образующихся оксидов азота является рециркуляция продуктов сгорания в зону горения. Обычно дымовые газы с температурой 373-673К отбираются перед воздухоподогревателем и специальным рециркуляционным дымососом подаются в топочную камеру (рис. 3.1).

Уменьшение выхода окиси азота за счет рециркуляции объясняется снижением теоретической и близкой к ней максимальной температуры в зоне горения из-за разбавления охлажденными продуктами сгорания, снижением концентрации реагирующих веществ из-за разбавления продуктами сгорания и скорости реакции горения вследствие снижения температуры и концентрации реагирующих веществ.

Для оценки процесса рециркуляции используется коэффициент рециркуляции  $r$ , представляющий собой отношение объема рециркулирующих газов к общему объему их и смеси воздуха. Влияние  $r$  на степень снижения выхода  $\text{NO}_x$  можно видеть по данным табл. 8.

Применение рециркуляции является одним из самых доступных средств снижения образования оксида азота в топочных камерах. В ряде случаев снижение выброса  $\text{NO}$  в эксплуатационных условиях на 30÷35 % можно осуществить без какой-либо реконструкции.

Таблица 8. Зависимость степени снижения выхода  $\text{NO}_x$  ( $\eta$ ) от величины коэффициента рециркуляции ( $r$ )

$r, \%$	Концентрация кислорода, %	$\eta_{\text{NO}_x}, \%$
0	20,9	0
6	20,3	9
11	19,7	24
14	19,0	40
18	18,7	52
22	18,7	58
25	18,4	60

В котлоагрегатах большой производительности можно достигнуть уменьшения выхода NO на 47÷60%. Это свидетельствует о том, что подача рециркулирующих газов более эффективна при высоких нагрузках.

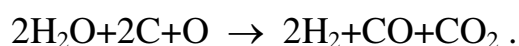
Установлено, что рециркуляция наиболее эффективна при  $r \leq 25\%$ .

Двухступенчатое сжигание топлива является одним из перспективных методов, позволяющих регулировать топочные режимы и одновременно снизить образование оксидов азота в топочных процессах. Сущность этого метода заключается в том, что в первичную зону горения подают меньше воздуха, чем теоретически необходимо ( $\alpha=0,70\div0,95$ ), в результате чего снижается максимальная температура в зоне факела, содержание молекулярного и атомарного кислорода в ядре факела, следовательно, уменьшается скорость реакции образования оксида азота.

Теплоотвод в первичной зоне горения снижает температуру настолько, что заключительный этап процесса горения, когда имеется избыток  $\text{O}_2$  ( $\alpha=1,2\div1,5$ ), протекает при более низкой температуре, поэтому во вторичной зоне горения оксиды азота практически не образуются.

При работе на мазуте и значении  $\alpha=0,90$  содержание оксида азота снижается на 47 %. За счет конструктивных усовершенствований эта величина может достигать и больших значений (табл. 9).

Подача воды или пара, а также металлоорганических солей в зону горения является эффективным мероприятием, если ввод осуществляется непосредственно в топливно-воздушную смесь. Водяные пары в этом случае играют роль ингибитора в реакции синтеза оксида азота. Это обусловлено протеканием следующей реакции:



В результате этой реакции можно снизить концентрацию атомарного кислорода и, следовательно, скорость окисления азота.

Следует, однако, отметить, что добавка к мазуту 10% воды приводит к снижению КПД котла на 0,7 %. Испытание котла ТКЗ-120/150 производительностью 142 т пара/ч, работавшего на смеси угля АШ и природного газа (доля угля-69 %, газа-31 %), показали, что при расходе пара 1,8 т/ч концентрация  $\text{NO}_x$  снизилась на 26 %.

Из конструктивных решений, направленных на уменьшение выбросов оксида азота, существенную роль играет разработка специальных горелочных устройств.

Затраты на реализацию способа рециркуляции составляют, в зависимости от топлива, 12÷20 долларов на 1 т, двухстадийного – до 29 доллар/т.

Сокращение выбросов диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) осуществляется в двух направлениях: 1- предварительная обработка топлив с целью извлечения из них серы на специализированных предприятиях или непосредственно на ТЭЦ;

2 - связывание серы в процессе сжигания топлива.

Таблица 9 Снижение выхода  $\text{NO}_x$  при двухстадийном сжигании

Мощность котла, МВт	Концентрация NO <sub>x</sub> , г/м <sup>3</sup>		η <sub>NO<sub>x</sub></sub> , %
	Нормальный режим	Двухстадийное сжигание	
Природный газ			
78	0,28	0,14	50
160	0,55	0,23	42
230	0,40	0,18	45
250	0,64	0,17	27
418	0,49	0,28	57
Мазут			
78	0,64	0,41	64
160	1,20	0,80	67
160	0,66	0,40	67
180	0,58	0,26	45
378	0,40	0,32	80
400	0,34	0,22	65
Уголь			
100	0,70	0,28	40
170	0,94	0,47	50
215	0,78	0,40	51
250	0,92	0,64	70
265	1,04	0,70	67

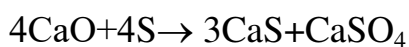
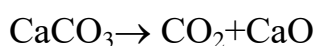


Первое направление обычно применяется для обессеривания мазута, который подвергается при этом каталитической гидрообработке при температуре 633-693К и давлении 4,0-10,0 МПа. В качестве катализатора используют сульфиды кобальта, никеля, молибдена, нанесенные на оксидоалюминиевую основу. На поверхности катализатора происходит взаимодействие водорода и серы с образованием сероводорода, который отделяется от водорода и утилизируется в виде серосодержащего раствора, чистой серы (рис. 3.2).

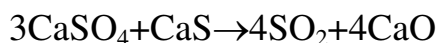
Стоимость обессеренного мазута во многом определяется стоимостью водорода, продолжительностью активного действия катализатора. Снижение цен на жидкое топливо не стимулирует развитие этого способа.

Второе направление снижения выбросов заключается в новой технологии сжигания жидкого и твердого топлива, в частности, в кипящем слое твердых частиц ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ), в который погружены поверхности нагрева котлоагрегата (рис. 3.3).

Химизм процесса заключается в том, что в топке происходит термическая диссоциация известняка и окислительно-восстановительная реакция:



Взаимодействие  $\text{CaS}$  и  $\text{CaSO}_4$  в регенераторе при  $T=1373\text{K}$  приводит к образованию концентрированного  $\text{SO}_2$ :



Оксид кальция возвращается в топку, а поток газов, содержащий  $\text{SO}_2$  (10% об.), удовлетворяет требованиям к сырью для производства серной кислоты и серы. Реализация способа возможна на предприятиях, расположенных вблизи комбинатов по производству серной кислоты.



Возможны и другие способы сокращения выбросов  $\text{SO}_2$ , например, по способу LIFAC(рис.3.4) и др. Согласно способу фирмы «LIFAC» при сжига-

нии твердого топлива в зону выше вторичного дутья подается измельченный известняк или оксид кальция (фракция 30- 40 мкм); при этом происходит связывание диоксида серы с образованием сульфита и сульфата (в меньшей степени) кальция. Эффективность такого мероприятия составляет около 40 - 50 %. Для обеспечения более высокой эффективности (70-80%) дымовые газы обрабатываются в реакторе (полном абсорбере) водой при температуре в реакторе не ниже 403-423 К; вода подается в минимальном количестве, соответствующем практически стехиометрическому соотношению для реакции:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ , Образующийся гидроксид кальция мгновенно реагирует с растворенным диоксидом серы с образованием сульфита кальция. В связи с тем, что процесс проводится при температуре выше 373 К объем сточных вод минимален и обусловлен, в основном, подачей избыточного количества воды в реактор.

Аналогично можно рассмотреть, исходя из механизма образования, способы сокращения выбросов в атмосферу сероводорода, формальдегида, монооксида углерода и т. д.

### **3.3. Сокращение выбросов в литейном производстве**

Сокращение выхода загрязняющих веществ может быть достигнуто путем регулирования технологических факторов данного производственного процесса. Так, например, уменьшение выбросов взвешенных веществ при загрузки материалов в печь может быть достигнуто за счет предварительного извлечения из них масел, неметаллических частиц и металлов, не содержащих железа. Следует при этом также учитывать, что выбросы, образующиеся вследствие первой загрузки всегда меньше, чем при последующих, так как дно печи еще недостаточно нагрето.

Основным мероприятием, обеспечивающим сокращение выбросов при литейных операциях, является применение отсасывающих устройств в комплекте с пылегазоочистным оборудованием. Типовая схема очистки выбросов включает отбор газов через крышу печи. С учетом высокой температуры отходящих газов к ним добавляют воздух (100% избыток) с целью химического дожигания СО; для осуществления реакции окисления СО достаточно поддерживать зону высокой температуры в течении  $0,25 \div 0,5$  с. Затем газы охлаждают в холодильнике или простым разбавлением холодным воздухом и направляют в электрофильтр или в рукавный фильтр.

Существенно снизить выход взвешенных веществ и монооксида углерода с выбросами от вагранок можно путем замены кокса природным газом, а также заменой вагранок на электродуговые печи.

### **3.3. Сокращение выбросов $\text{NO}_x$ при плазменной резке металлов**

Сократить выход  $\text{NO}_x$  при плазменной резке металлов возможно путем уменьшения концентрации кислорода непосредственно в зоне резки, например, путем ввода в эту зону восстановителей (паров органических веществ) или путем уменьшения контакта атмосферного воздуха с плазменной дугой.

Органические вещества, вводимые в поток плазмообразующего газа, способствуют заметному уменьшению выхода  $\text{NO}_x$  только при достаточно больших количествах, что неприемлемо для плазменной резки, так как при этом процесс становится, по существу, аналогичным газовой резке.

Более эффективным способом сокращения выхода  $\text{NO}_x$  является способ, предусматривающий подачу небольшого количества воды по наружным каналам специального сопла (рис. 3.5) с целью создания водяной завесы, отсекающей плазму от окружающего воздуха.

Применение таких сопел обеспечивает снижение концентрации  $\text{NO}_x$  в аспирационном воздухе в среднем для  $\text{NO}_x$  – на 55%,  $\text{NO}$  – 50,2%,  $\text{NO}_2$  – 58,7%.

С целью снижения выхода аэрозоля разработана технология резки металлов в воде. При этом способе резки также существенно снижается объем отсасываемого из места резки воздуха – с 10000 – 20000  $\text{м}^3/\text{ч}$  при воздушной резке до 150-500  $\text{м}^3/\text{ч}$  при резке в воде. Следует, однако отметить, что выход оксидов азота снижается только за счет растворения диоксида азота в воде, что приводит к загрязнению воды, которая периодически сбрасывается в канализацию. Выход основного компонента оксидов азота – монооксида азота – при данном способе резки металлов практически не снижается.

Рис.3.5

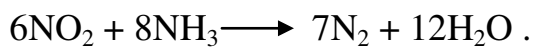
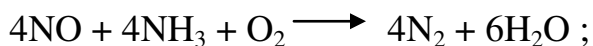
## **4. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И РЕКУПЕРАЦИИ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ**

В настоящее время в промышленности применяются следующие методы очистки и обезвреживания отходящих газов: абсорбционный, адсорбционный, каталитическое дожигание, сжигание в пламени. Каждому из методов присущи определенные недостатки и преимущества, характерная область применения. Теоретические основы методов изложены в учебном пособии «Теоретические основы охраны окружающей среды. Охрана атмосферного воздуха» (Исянов Л.М., Григорьев Л.Н., Левин А.В., Буренина Т.И. /ЛТИ ЦБП. С.Пб.: 1991, 75 с.). Типовые схемы очистки и обезвреживания выбросов приведены в учебнике «Очистка и рекуперация промышленных выбросов» (Под ред. В.Ф.Максимова, И.В.Вольфа. М.: Лесная промышленность, 1989). Ниже рассмотрены решения по санитарной очистке и обезвреживанию газов от типичных ЗВ – оксидов азота, серы, а также паров органических веществ.

### **4.1. Обезвреживание выбросов от оксидов азота и серы**

Основным и наиболее распространенным методом обезвреживания дымовых газов энергетических и металлургических источников выделения является каталитическое дожигание. Наиболее технологически удобным является использование метода при сжигании газообразного топлива; в этом случае нет необходимости в применении дополнительной энергии, обычно требующейся для поддержания температуры дожигания в пределах 573-623 К.

Обезвреживание  $\text{NO}_x$  предусматривает их каталитическое восстановление до элементарного азота в присутствии аммиака:



В качестве катализатора применяют палладиевый (П-3, П-4), а также пентаоксидванадиевый. Степень обезвреживания составляет 80-90 % и достигается при мольном соотношении  $\text{NO}_x / \text{NH}_3$  порядка 1,0 в диапазоне температур 310-400 °С. Принципиальная схема установки обезвреживания  $\text{NO}_x$  приведена на рис. 4.1.

Рис. 4.1. Схема установки обезвреживания  $\text{NO}_x$

Жидкий аммиак из резервуара 1 подается в испаритель 2, откуда газообразный аммиак, смешиваясь со сжатым воздухом, поступает в поток очищаемого газа через сопловой распределитель 3, обеспечивающий

равномерное распределение аммиака в сечении газового потока. Система газораспределения на входе в реактор 4 обеспечивает равномерный профиль распределения скорости газа перед слоем катализатора, что обеспечивает эффективное использование последнего при сравнительно малом гидравлическом сопротивлении слоя катализатора. Реактор имеет обычно прямоугольное сечение и содержит два или более слоя катализатора, между которыми при необходимости располагают пароструйные воздуходувки 5 для удаления пыли и летучей золы с поверхности катализатора.

При очистке дымовых газов ТЭС, работающей на газообразном топливе, такие установки располагают обычно перед воздухоподогревателем. В случае же сжигания твердого топлива, необходима предварительная очистка газов от пыли, которая способствует охлаждению газов и необходимости повторного их нагрева до температуры зажигания применяемого катализатора дожигания.

Эффективность восстановления  $\text{NO}_x$  зависит от удельного расхода обезвреживаемого газа на  $1\text{м}^3$  катализатора и соотношения  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ . При увеличении этого соотношения эффективность восстановления возрастает, однако, при этом увеличивается проскок непрореагированного аммиака.

Для одновременного удаления из отходящих топочных газов  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  можно использовать установку, схема которой приведена на рис. 4.2. Топочный газ, образующийся при сжигании угля, после котла 1 и воздухоподогревателя 2 с температурой 473-513 К поступает в рукавный фильтр 5. Холодильник 4 предназначен для дополнительного охлаждения газа, когда температура его после воздухоподогревателя выше 513К. Остаточная концентрация пыли в газе после фильтра – не более  $5\text{мг}/\text{нм}^3$ . После фильтра очищаемый газ нагревается в теплообменнике-рекуператоре 6 до температуры порядка 365К отходящим газом после конвертора 7. Смесь аммиак – воздух вводится в очищаемый газ перед реактором 8, в котором  $\text{NO}_x$  восстанавливаются до азота. Непрореагировавший аммиак сгорает в конверторе 7 с образованием азота. Отходящий газ перед поступлением в

конвектор 7 дополнительно подогревается с использованием топки 9 до температуры 683-693К. В конверторе около 95%  $\text{SO}_2$  окисляется в триоксид серы ( $\text{SO}_3$ ); при этом также окисляется аммиак и органические компоненты газа. Продолжительность работы катализаторов – около 7000 ч. После конвертора газ охлаждается в теплообменнике-рекуператоре 6, нагревая газ, поступающий в реактор для обезвреживания  $\text{NO}_x$ , при этом  $\text{SO}_3$  гидролизуется в серную кислоту. Далее

Рис. 4.2. Схема установки обезвреживания  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$

газ дополнительно охлаждается до 373 К в башне 3, в которой серная кислота конденсируется на внутренней поверхности стеклянных труб, охлаждаемых снаружи атмосферным воздухом, нагреваемым при этом до 463К. Большая



часть этого воздуха направляется через воздухоподогреватель 2 на сжигание топлива, другая часть отводится на смешение с очищенным газом для снижения его точки росы. Серная кислота, отбираемая из башни 3, имеет концентрацию около 97%. Эффективность обезвреживания газа от  $\text{NO}_x$  по этой схеме составляет 95%.

Для очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  наиболее распространен известковый (известняковый) метод, основу которого составляют следующие реакции:

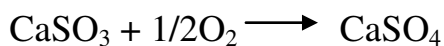
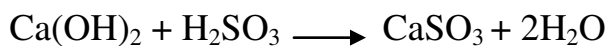
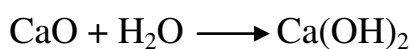
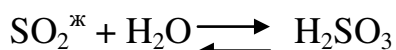
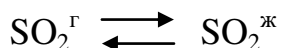


Схема установки, работающей по этому режиму, приведена на рис. 4.3.

Как видно из представленных реакций реализация схемы дает возможность получать в качестве конечного продукта достаточно качественный и пользующийся спросом гипс. Реализация стадии окисления сульфита кальция достигается путем подачи воздуха и добавок катализатора; в отсутствие катализатора степень окисления сульфита кальция составляет в среднем 17,6%; эффективность очистки газов от  $\text{SO}_2$  – 87,6%. В настоящее время все большее внимание привлекает полусухой известняковый способ очистки газов от  $\text{SO}_2$ , позволяющий получать конечный продукт в виде пыли (аналогично тому, как это осуществляется по способу фирмы LIFAC).

## 4.2. Обезвреживание вентиляционных выбросов от паров органических веществ

В тех случаях, когда в вентиляционных выбросах содержатся однотипные загрязняющие вещества, плохо растворимые в воде, с концентрацией не менее  $1,5\text{-}2,0 \text{ г/м}^3$ , очистка их может быть осуществлена адсорбционным методом, предусматривающим рекуперацию уловленных веществ. Подробно этот метод изложен в учебнике «очистка и рекуперация

промышленных выбросов». Примером таких выбросов может быть аспирационный воздух, загрязненный парами растворителя или бензина, уайт-спирита, толуола и др.

В большинстве случаев аспирационный воздух загрязнен смесью ЗВ, существенно различающихся по свойствам и содержащихся в выбросах в небольших концентрациях. Для их обезвреживания применяют метод каталитического дожигания или адсорбционно-окислительный метод.

Типовая технологическая схема каталитического дожигания углеводородов приведена на рис. 4.4. Выбросы, поступающие на установку, подаются вентилятором 1 через теплообменник-подогреватель 2 в реактор 3, где происходит каталитическое окисление углеводородов. Номинальная начальная температура для катализатора при окислении ароматических углеводородов и растворителей лакокрасочных покрытий составляет 523-573 К, а для алифатических углеводородов – 473-523 К и менее. При необходимости выбросы дополнительно подогреваются до этих температур в камере сгорания 5 с использованием тепла от сжигания топлива; однако при концентрации углеводородов в выбросах 2 г/нм<sup>3</sup> и более (в единицах СН) установка является автотермичной и не требует дополнительного тепла, которое необходимо только при пуске реактора.. Эффективность окисления углеводородов в реакторе может достигать 95-99 %; продуктами окисления является тепло и повышается температура отходящих из реактора газов. Значение температуры зависит от природы и концентрации углеводородов в газе. Алифатические и ароматические углеводороды дают около 30-35 ° на 1 г/нм<sup>3</sup>, спирты и сложные эфиры – около 15-25 ° на 1 г/нм<sup>3</sup>.

Обезвреженный газ, выходящий из реактора 3, проходит теплообменник 2, подогревая газ, поступающий на обезвреживание, и затем направляется на дальнейшее перед выбросом в атмосферу охлаждение в теплообменнике 4 с рекуперацией тепла.

Для улучшения энергетических показателей метода каталитического дожигания при обезвреживании низкоконцентрированных выбросов (темпе-

ратура которых после обезвреживания не повышается выше 50-75 °С относительно температуры зажигания катализатора) предложен метод проведения катализа в нестационарном (по температуре) слое катализатора. Принципиальная схема этого варианта приведена на рис. 4.5. Реактор включает два слоя насадки (играющей роль теплоизолирующего слоя) и расположенный между ними слой катализатора, вентилятор и запорные клапаны для управления движением газовых потоков. Насадки изготовлены из керамического

Рис. 4.4. Схема каталитического дожигания углеводородов

Рис. 4.5. Схема дожигания выбросов в нестационарном слое катализатора материала с высокой теплоемкостью. Сначала выбросы, нагретые в камере сгорания до температуры дожигания катализатора, поступают в реактор по линии с открытыми вентилями 1,4. Поток пропускается в этом направлении до тех пор, пока слой катализатора не нагреется до температуры, соответствующей тепловому эффекту реакций окисления ЗВ (в зависимости от концентрации и типа ЗВ температура повышается на 2-50-75 °С). После достижения этой температуры вентили 1, 4 закрываются, а 2,3 открываются и поток выбросов подается в реактор в противоположном направлении до тех пор, пока слой катализатора не нагреется еще на столько же градусов, на сколько он нагрелся при первоначальном пропуске потока. При работе реактора положение клапанов периодически изменяют каждые 3-6 мин, пока температура слоя катализатора и обезвреженных выбросов не достигнет значения, достаточного для проведения процесса в автотермическом режиме.

Другим вариантом технологии, обеспечивающим сокращения расхода топлива, является адсорбционно-окислительный способ, сущность которого заключается в адсорбции органических веществ на активном угле, десорбции их продуктами сжигания топливного газа и дальнейшем каталитическом обезвреживании в отдельном реакторе.

В настоящее время получает распространение адсорбционно-каталитический метод. Суть метода заключается в проведении процесса очистки и обезвреживания выбросов в двух последовательных во времени режимах в одном реакторе: адсорбционном – при температуре, характерной

для выбросов до появления в очищенном потоке допустимой для конкретного источника выбросов проскоковой концентрации ЗВ, а затем в режиме каталитического дожигания – при температуре зажигания катализатора; при этом адсорбированные ЗВ (адсорбат) окисляются до конечных продуктов. Такое оформление процесса способствует снижению времени работы реактора в каталитическом режиме, требующем поддержания относительно высокой температуры (300-450<sup>0</sup>С) и, следовательно, сокращению расхода топлива. В качестве адсорбентов-катализаторов (АК) могут быть использованы промышленные катализаторы. Однако вследствие малой их адсорбционной активности и необходимости, вследствие этого, частой смены режимов область их применения ограничивается, в основном, очисткой выбросов от паров легко полимеризующихся веществ ЗВ, таких, например, как формальдегид, стирол, акролеин и др.

Адсорбционно – каталитический метод развивается в направлении разработки новых активных материалов на основе адсорбентов, характеризующихся высокой адсорбционной и химической активностью в низкотемпературном адсорбционном режиме и более низкой температурой зажигания при работе в каталитическом режиме. Получены материалы, применение которых позволяет снизить продолжительность каталитического режима относительно адсорбционного на 90-95% и, тем самым, свести к минимуму энергетические затраты на реализацию метода, связанные с расходом топлива. В качестве таких материалов можно отметить хром – уголь, хром- силикагель. Применение этих материалов позволяет сократить выход оксидов азота, монооксида углерода, бутилакрилата, формальдегида с вентиляционными выбросами до нормативов ПДВ. Приведенные затраты на реализацию адсорбционно-каталитического метода снижаются, по сравнению с методом каталитического дожигания (в зависимости от условий проведения процесса, типа ЗВ) в 4-20 раз.

Термический метод обезвреживания вентиляционных выбросов от паров углеводородов применяется только для небольших объемов (не более 10000 м<sup>3</sup>/ч) с концентрацией ЗВ не менее 2-3 г/м<sup>3</sup>; для обезвреживания низкоконцентрированных выбросов метод не находит практического применения.

## **5. УТИЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **5.1. Выбор направления утилизации**

Под утилизацией отходов понимают комплексную их переработку с целью получения промышленной или другой продукции.

Успешное решение вопросов утилизации приводит к тому, что взамен понятия «отходы производства» возникает более правильное – «вторичное сырье», «вторичные материалы» (ВМ), связанное не только с основным производством, но и с системами регенерации, рекуперации и очистки промышленных выбросов.

Методы утилизации основаны на физико-химических исследованиях свойств и структуры ВМ (отходов), позволяющих определить принципиальную возможность их использования в том или ином производстве.

Выбор оптимального направления использования ВМ в целом или отдельных их составляющих связан с исследованием (испытанием), стандартизацией, рациональной классификацией и маркировкой.

Для практического использования ВМ необходимо определить те его свойства (или одно из них, главное), от которых зависит успех его применения, Эти свойства должны рассматриваться в тесной связи с другими

свойствами, а также объемом (массой) ВМ и потребностью в нем как сырьевом материале и товарном продукте. Правильный выбор характерного свойства, а затем определение параметров, выражающих интенсивность проявления его, требуют знания природы данного ВМ. Способность ВМ участвовать в интересующем взаимодействии определяется его составом, физико-химическими свойствами, а скорость взаимодействия – концентрацией основных и сопутствующих компонентов, условиями существования ВМ (возможность фазовых переходов) и др.

В качестве примера можно рассмотреть технологию утилизации многотоннажного отхода предприятия цветной металлургии, имеющего следующий состав, % :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 26;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -50;  $\text{SiO}_2$  – 9;  $\text{TiO}_2$  – 6;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 7;  $\text{CaO}$  – 2. Если исходить из состава отхода, то в качестве основного направления утилизации можно было бы предложить использование его в черной металлургии; однако это является вполне реальным только при условии извлечения из отхода оксидов алюминия. Использование отхода в цветной металлургии также становится возможным только при условии извлечения из него оксидов железа. В связи с отмеченным возникает вопрос о разделении отхода на компоненты. Для этого необходимо иметь информацию о свойствах отхода и его компонентов. Анализ специальной и справочной литературы позволяет выделить такие свойства компонентов, как растворимость в воде, летучесть и способность замещать анионы в солях компонентов отхода (табл.10).

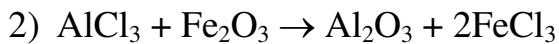
Таблица 10. Показатели компонентов отхода и их хлоридов

Компоненты отхода	Температура плавления, °С	Хлориды металлов	Температура кипения, °С
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2200	$\text{AlCl}_3$	183
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1565	$\text{FeCl}_3$	319
$\text{SiO}_2$	2300	$\text{SiCl}_4$	58
$\text{TiO}_2$	>2000	$\text{TiCl}_4$	136



Na <sub>2</sub> O	>2000	NaCl	1413
CaO	2850	CaCl <sub>2</sub>	1600

Из табл.10 следует, что первоначальный состав отхода, состоящего из оксидов металлов, практически не представляется возможным рационально использовать; все оксиды имеют высокие температуры плавления и, за исключением оксидов натрия и кальция, не взаимодействуют с водой. Разделение отхода становится возможным при переводе его составляющих в хлориды, имеющие различные температуры кипения; при этом может быть реализовано свойство металлов вытеснять хлор из их хлоридов, располагаемых ниже в ряду: Na → Ca → Fe → Ti → Al → Si. То есть, возможно выделение из отхода компонентов при осуществлении процесса в две стадии, например:



Блок – схема такого процесса приведена на рис.5.1. Из рис.5.1. видно, что при реализации такой технологии переработки отхода можно получать продукты промышленного назначения, а также продукты, необходимые для осуществления процесса разделения отхода и основного технологического производства.

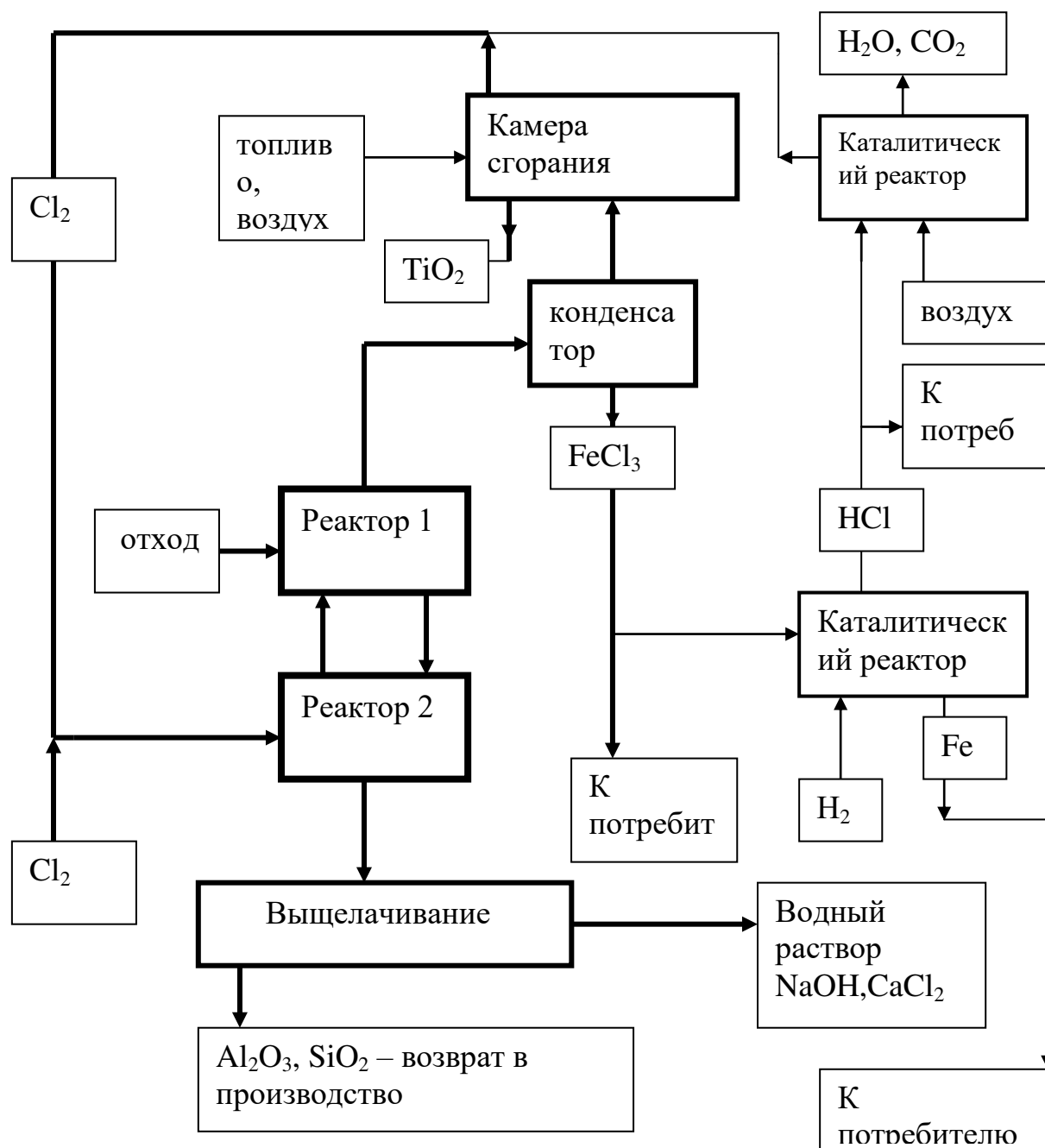


Рис.5.1. Блок – схема разделения и утилизации отхода

Для объективного прогнозирования области применения ВМ важно установить взаимосвязь между химическим составом, строением остова (для твердых отходов) и функциональных групп, рядом физико-химических свойств и его активностью. В простых системах для прогнозирования достаточно ограничиться такими критериями как константа равновесия, константа скорости и др.; для дисперсных ВМ при прогнозировании их активности

широко используют представление об удельной поверхности. Однако таких отдельных показателей часто недостаточно при прогнозировании сложных ВМ. На основании их нельзя предвидеть разнообразные показатели целевого продукта, предусмотренные соответствующими стандартами. Поэтому при прогнозировании активности ВМ в нужном направлении целесообразно использовать комплексные критерии, например, коэффициент основности ( $K_o$ ), качества ( $K_k$ ), силикатный модуль ( $M_c$ ) при утилизации ВМ в промышленности стройматериалов:

$$K_o = \frac{CaO + MgO + (K_2O + Na_2O)}{Al_2O_3 + SiO_2}$$

$$K_k = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2}$$

$$M_o = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

При использовании ВМ в качестве сырья для производства наполнителей оправданным является применение диаграмм, отражающих соотношения между химическим составом и структурой, или критерия К:

$$K = S_{уд} \cdot n,$$

где  $n$  – число функциональных групп;  $S_{уд}$  – удельная поверхность.

Применение комплексных критериев позволяет предотвратить поставку потребителю сырья (на основе ВМ), не воспроизводимого по структуре и свойствам, а также обладающего нежелательными характеристиками. Однако для этого необходимо, чтобы критерии имели достаточную надежность при оценке ВМ. Наибольшие успехи в этом отношении могут быть получены при использовании для вывода того или критерия методов физико-химического моделирования. Существенное значение при этом приобретает разработка нормативов качества, которые бы включали показатели, определяющие

воспроизводимость свойств ВМ. При изучении свойств ВМ, а также использовании корреляционных зависимостей (типа структура-свойство, технология-свойство-структура) немаловажное значение приобретает систематизация данных о ВМ в виде, пригодном для ввода в ЭВМ и создание на этой основе классификатора ВМ (отходов).

В связи с тем, что большинство ВМ представляет собой сложные структуры с разнообразными свойствами, целесообразно маркировать их по технологии образования с включением в маркировку сырья, при переработке которого образуется ВМ, технологического процесса – источника образования ВМ, структурности, активности и др.

Из вышеотмеченного следует, что выбор и разработка способа утилизации ВМ во многом зависит от его тоннажности, потребности в нем, информации о качественном и количественном составе и его надежности, данных об изменении состава ВМ в зависимости от условий основной технологии (источника образования ВМ) и некоторых других факторов.

Правильность выбора способа утилизации тем надежнее, чем больше было использовано при его оценке информации. Следует отметить, что одна из причин сравнительно невысокой степени утилизации ВМ в мире заключается в отсутствии достаточной информации о ВМ и их свойствах.

При разработке систем утилизации ВМ в большинстве случаев следует исходить из того, что ВМ или продукт его обработки должен представлять собой сырьевой материал для известной технологии и, следовательно, удовлетворять соответствующим требованиям, предъявляемым этой технологией к ВМ как сырьевому материалу или добавке в сырьевую шихту. Это ни в коей мере не исключает возможности разработки новых технологий с учетом специфических состава и свойств ВМ.

При объективном выборе технологии утилизации ВМ в конкретном направлении или при выборе направления утилизации целесообразно использовать критерии, рассмотренные в разделе 1. Следует, однако, иметь в виду, что данные критерии предполагают только сравнительную оценку той

или иной технологии. Для получения количественных показателей эффективности и степени совершенства конкретной технологической системы рекомендуется использовать термоэкономические критерии, являющиеся комбинацией термодинамического анализа и экономической оптимизации. В частности, термоэкономическим критерием может быть такой, который учитывает эксергию, оборудование и другие затраты в денежных единицах.

В настоящее время в мире и в РФ, в частности, накоплен достаточный опыт по утилизации ВМ. Особенно это относится к таким многотоннажным ВМ, как золы и шлаки ТЭС, доменные и сталеплавильные шлаки, шлаки цветной металлургии, пиритные огарки, отходы производства и использования пластмасс, древесные отходы, фосфогипс, отходы от систем очистки газов и сточных вод и т.д.

Обобщая опыт утилизации ВМ, можно отметить, что в мировой практике многотоннажные отходы в основном стремятся использовать в качестве сырья в промышленности по производству строительных материалов, производства малоценных товарных продуктов, сельском хозяйстве; горючие ВМ реализуются в качестве топлива. Для малотоннажных ВМ имеется тенденция к замене ими (после соответствующей обработки) дорогостоящих материалов (например, сорбентов, катализаторов и т.д.)

Разработка и внедрение систем утилизации ВМ не могут быть успешно осуществлены в рамках только одного предприятия или отрасли промышленности. Для этого необходимо рассмотрение комплекса вопросов на уровне региона, государства и государств, которые должны предусматривать рациональное размещение промышленных предприятий не только по отношению к природным ресурсам, но и с учетом имеющихся ВМ и возможности их реализации. Правильное размещение различных производств, в географическом и экологическом отношениях, дает возможность в перспективе создавать близкие к замкнутым системы

материальных и энергетических потоков; в целом организованная по такому принципу промышленность не должна оказывать отрицательного воздействия на состояние окружающей среды и обеспечивает получение значительного экономического эффекта.

## **5.2. Классификация промышленных отходов и их нормирование**

В настоящее время существует ряд классификаций промышленных отходов. К отходам, в частности, относятся:

- остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образовавшиеся в процессе изготовления продукции и утратившие полностью или частично потребительские свойства исходного материала;
- продукты физико-химической переработки сырья, а также добычи и обогащения полезных ископаемых, получение которых не является целью производственного процесса и которые, за исключением неизбежных потерь, могут быть использованы как готовая продукция после доработки или в качестве сырья для переработки, а также в качестве топлива.

Отходы классифицируются также по агрегатному состоянию – газообразные (ОГ), жидкие (ОЖ) и твердые (ОТ), по объему (массе) – многотоннажные (более 2 тыс.т в год ОТ, ОЖ и более 50 тыс.м<sup>3</sup> в год для ОГ) и малотоннажные, дорогостоящие и дешевые.

В зависимости от возможности использования (рекуперация, утилизация) отходы подразделяются на используемые и неиспользуемые. К используемым отходам относятся такие, которые используются в промышленности в качестве сырья или добавки к сырью для выработки продукции как на самом предприятии, где образуются отходы, так и за его пределами, а также в качестве топлива, кормов и удобрений.

К используемым отходам относятся обраты-отходы производства, используемые без доработки в качестве сырья в технологических процессах,

являющихся источниками образования данных отходов. По степени использования отходы могут быть полностью или частично используемыми.

К неиспользуемым отходам относятся такие, которые в настоящее время не используются из-за отсутствия капитальных вложений на их переработку, отсутствия потребителей продукции, изготавливаемой из этих отходов, отсутствия организационных мероприятий по их использованию и др. К неиспользуемым отходам относятся также отходы, которые на современном уровне развития науки и техники не могут быть использованы в промышленности, либо их использование экономически нецелесообразно.

В промышленности выделяют также потенциальные, реальные и экономически доступные отходы – вторичные материальные ресурсы (ВМР). Потенциальные ВМР представляют собой весь объем отходов потребления и отходов в сфере производства; реальные ВМР определяются как потенциальные за вычетом технологических потерь в процессе заготовки сырья, его переработки, транспортировки и хранения. К реальным относятся только те объемы ВМР, для использования которых созданы эффективные методы, мощности для переработки и обеспечен рынок сбыта; экономически доступные ВМР определяются как часть реальных, которые могут служить предметом эффективного освоения и переработки в конечные продукты. При этом экономически доступными признаются те ресурсы отходов, при освоении которых предельная цена сырья будет равна или выше нормативной расчетной стоимости его производства и транспортировки.

Определение объемов ВМР возможно только с учетом нормативов их образования. Под нормативами образования отходов подразумеваются поэлементные составляющие норм, характеризующие расход основных и вспомогательных материалов, их потери и остатки при производстве единицы продукции на соответствующих стадиях технологического процесса. Они должны быть научно обоснованными и прогрессивными:

- с наибольшей полнотой отражать конструкционные, технологические и организационные предпосылки экономии

материалов, способствовать максимальному использованию внутренних резервов производства;

- ориентировать на передовой опыт экономии материалов и подкрепляться конкретными организационно-техническими мероприятиями, обеспечивающими их выполнение;

- быть динамичными, т.е. пересматриваться по мере совершенствования техники и технологии производства и роста достижений науки;

- отражать планируемый уровень снижения материальных затрат и себестоимости сопоставимой продукции.

Нормативы образования ВМР разрабатываются для всех видов отходов и побочных продуктов производств на основе материального баланса, составленного с использованием расчетных или экспериментальных данных; нормированию подлежат отходы, образующиеся на каждой стадии технологического процесса.

Материальные балансы составляют как общие (для потоков), так и отдельно по каждому веществу. В основе материального баланса лежит принцип сохранения массы веществ и стехиометрических соотношений.

Для расчета выхода отходов используются теоретический и практический материальные балансы.

Теоретический материальный баланс рассчитывается на основе стехиометрического уравнения химической реакции. Для его составления достаточно знать уравнение реакции, молекулярные массы компонентов (и их массы в исходном сырье). Теоретический баланс, чаще всего, используется для определения газообразных потерь в простых процессах, например, разложения.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и всех продуктов выделения, включая и целевую продукцию, количественные соотношения, степень превращения (степень образования), скорость образования побочных продуктов и т.д.



Практический материальный баланс используется для оценки потерь в сложных процессах. При проведении сложных технологических процессов, сопровождающихся выделением довольно большого количества разнообразных токсичных веществ, целесообразно определять их общий выход по индивидуальному компоненту.

Материальный баланс для любого вещества, образующегося в результате физико-химической реакции, можно записать в следующем виде:

$$\begin{array}{l} \text{Накопление} \\ \text{вещества в} \\ \text{системе} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Количество} \\ \text{вещества, пос-} \\ \text{тупающего в} \\ \text{систему с кон-} \\ \text{векционным по-} \\ \text{током} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Количество} \\ \text{вещества, пос-} \\ \text{тупающего с} \\ \text{диффузионным} \\ \text{поток} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Количество ве-} \\ \text{щества, образу-} \\ \text{щегося за счет} \\ \text{химической} \\ \text{реакции} \end{array}$$

Поскольку в реальном технологическом аппарате существуют поля физических величин, уравнения балансов правильнее записывать для элементарного объема аппарата. Только в этом случае можно использовать истинные, а не средние физические величины.

В наиболее общей форме уравнение материального баланса имеет вид:

$$N = M - Ц - P,$$

где  $N$  – норматив образования отхода;  $M$  – нормативный расход сырьевых материалов, при переработке которых образуется отход;  $Ц$  – выход товарной продукции;  $P$  – неизбежные потери сырьевых материалов.

Материальные балансы составляются в единицах массы (кг, т), массы, отнесенной к единице времени (кг/с, т/ч и т.д.), массы, отнесенной к массе изготавливаемой продукции, или к массе основного сырьевого материала (кг/т, т/т).

С целью получения исходных данных, необходимых для разработки мероприятий по использованию отходов с учетом их объема, состава, условий образования периодически целесообразно проводить инвентаризацию источников выделения промышленных отходов и

разработку проектов нормативов образования отходов и лимитов на их размещение. Данные инвентаризации, обобщенные в региональном масштабе, дают возможность наметить наиболее рациональные направления использования отходов. Получение надежных данных по составу и количеству отходов возможно только при условии знания основного технологического процесса и механизма образования загрязняющих веществ.

### **5.3. Отходы ТЭС**

#### **5.3.1. Золошлаковые отходы**

Зола и шлак образуются в результате термохимических превращений неорганической части топлива и различаются по химико-минералогическому составу и физико-механическим свойствам в зависимости от вида топлива и условий его сжигания. Зола и шлак отводятся от системы сжигания топлива различными способами. Зола улавливается в золоуловителях – сухих и мокрых. Для удаления шлака из бункеров котлоагрегатов используют шлакоудаляющие устройства разных конструкций с шнековой и скребковой подачей или шламосмывные устройства с периодическим или непрерывным смывом с помощью высоконапорных насадок. Иногда в системе золошлакоудаления применяют дробление шлака с помощью дробилок, чтобы лучше транспортировать его гидравлически. В настоящее время основным способом золошлакоудаления является гидравлический; пневматические системы для этой цели применяются редко.

Основу минерального вещества топлива представляет каолинит –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который при температуре 723-923 К разлагается с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – метакаолинита. При температуре 1173 К и выше образуется фаза муллита –  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . В диапазоне температур 873-1273 К имеет место разложения карбонатов (кальция, магния, железа, окисление пирита с образованием оксидов железа и серы происходит при температуре 673-973 К. В зоне температур 1473 К и выше появляется стекловидная фаза.

Большая часть минерального вещества топлива содержится в золе, меньшая в шлаке. Зола большинства топлив на 98-99% состоит из свободных и связанных оксидов Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, S, а также микроэлементов – В, Мо, Ge, Ga, U, As, W, Hg, Zn, Pb, Ni, Co, F и др.

Различают золы основные (содержание свободного CaO – до 50-60%) и кислые (содержание общего CaO менее 10%, кислых оксидов не менее 70-80%).

Фракции золошлаковых материалов (ЗШМ) различают по составу. Во фракциях 15-20 мкм и менее преобладают  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ . Более крупные карбонаты преобладают в крупных фракциях. Фракции одной и той же золы представлены, как правило, одним набором минералов, но относительное содержание их в разных фракциях существенно отличается. Минералы типа двухкальциевого силиката и многокальциевого алюмината распределяется равномерно. Содержание CaO в крупной фракции больше, чем в мелкой.

По зерновому составу ЗШМ принято разделять на золу и шлаки. Условной границей между ними принимается фракция 0,25 мм: более мелкие отходы относятся к золам, более крупные – к шлакам.

Основные показатели, характеризующие свойства ЗШМ и позволяющие оценить возможность их полезного использования, изменяются в широких пределах: пористость - 0,5 - 35%, плотность – 1,6 - 3,4 г/см<sup>3</sup>. Нестабильность отмеченных параметров, а также химического состава ЗШМ, их недостаточная изученность как сырьевого материала является одной из причин ограниченного использования в промышленности ЗШМ.

При установлении степени пригодности ЗШМ в качестве сырья или добавки к нему в производстве стройматериалов прежде всего исходят из содержания кальция в составе минералогических фаз. В зависимости от содержания свободного и общего CaO ЗШМ разделяют на три группы. К первой группе относятся активные ЗШМ с общим содержанием CaO в

пределах 20-60% и свободного СаО до 30% . Такие ЗШМ обладают свойством самостоятельного твердения и обеспечивают высокие значения модуля основности, силикатного модуля и коэффициента качества. Их используют при строительстве дамб, как местное вяжущее, при изготовлении изделий автоклавного твердения. Ко второй группе относятся скрытоактивные ЗШМ с общим содержанием СаО от 5 до 20%. Содержание свободного СаО не превышает 2%, а модуль основности – не более 0,5. Основное направление утилизации таких ЗШМ – производство изделий, твердеющих при тепловой обработке с активизаторами. К третьей группе относятся ЗШМ, характеризующиеся высоким содержанием оксидов кремния и алюминия и низким (до 1%) содержанием оксидов кальция и магния. В связи с этим такие инертные ЗШМ используют в дорожном строительстве, производстве кирпича, зольного гравия.

При оценке ЗШМ важно учитывать также содержание в них серы; возможные пределы содержания серы в единицах  $SO_3$  следующие: первая группа – 0,5 - 12,5%; вторая группа – 0,5 - 3,5%; третья группа – 0,5 - 2,5%.

Основными направлениями утилизации ЗШМ являются: производство цемента, кирпича, ячеистого бетона, легких блоков, теплоизоляционной засыпки, строительство дамб, золошлакоотвалов ТЭС и дорог, производство химических удобрений и применение для известкования кислых почв. Ежегодный выход ЗШМ составляет  $(22 - 50) \cdot 10^6$  т; уровень утилизации ЗШМ в последние 10 лет изменялся с 3% до 14% от годового выхода ЗШМ. Следует отметить, что к настоящему времени разработано с использованием ЗШМ более 100 технологий изготовления различных бетонов, более 40 технологий производства кирпича, более 50 технологий фракционирования ЗШМ и придания им товарных кондиций. Производство бетонов и растворов может потреблять около  $30 \cdot 10^6$  т ЗШМ. За счет использования золы на кирпичных заводах экономится до 20% топлива, без снижения качества продукции. Себестоимость получения редких металлов из зол на 60% ниже, чем из руд.

За счет применения ЗШМ в производстве цемента можно сократить расход топлива в цементной промышленности на 20-30 % (или увеличить производство цемента на 20-30 %, не повышая расход топлива).

В настоящее время основным способом обращения с ЗШМ является удаление их из котлоагрегатов специальными шлакоудаляющими устройствами, охлаждение и транспортировка (обычно гидравлическим способом) в золошлакоотвал (ЗШО). Состав и свойства шлака, также как и золы, зависят от месторождения и марки угля, условий его сжигания и устанавливается экспериментально или из справочной литературы.

Примечание. В соответствии с нормативными документами золошлакоотвалы для приема зол и шлаков, образующихся при сжигании твердых топлив, рассчитываются на накопление отходов в течение 5 лет (в отдельных случаях - до 10 лет). Однако при использовании твердого топлива, как резервного, этот срок может быть увеличен. Для обоснования сроков продления эксплуатации ЗШО могут быть использованы следующие данные:

Годовой выход

золошлакового

материала,  $10^{-3}$  т....<100    100 -500    500 -1000    1000 -1500    >1500

Площадь ЗШО(S),

$10^{-4}$  м<sup>2</sup>..... 10-80    20-200    60-300    100-400    200-500

Средняя высота (Н) ЗШО составляет около 20 м, максимальная -35 -40 м. Более точно высота принимается в зависимости от класса ЗШО: для 1-го класса ->50 м, 2 -го класса -50 -25 м, 3 -го класса -25 -15 м, 4 -го класса -< 15 м. Продолжительность( $\tau$ ) дополнительного приема золошлаковых материалов может быть рассчитана по формуле:

$$\tau = (Y_{зшо} - Y_{зшм}) \cdot \rho \cdot (100 - W) / M_{зш} \cdot 100 \text{ (год)},$$

где  $Y_{зшо}$  -объем ЗШО, м<sup>3</sup> ( $Y_{зшо} = S \cdot H$ );  $Y_{зшм}$  -объем ЗШМ, накопленного в ЗШО, м<sup>3</sup>;  $M_{зш}$  -масса ЗШМ, поступающего в ЗШО, т.;  $W$  -средняя влажность уплотненного ЗШМ, %;  $\rho$  -плотность уплотненного при хранении ЗШМ, т/м<sup>3</sup>.

Гранулометрический и химический составы ЗШМ в ЗШО определяются в зависимости от марки топлива, способа транспортировки ЗШМ, типа ЗШО.

### 5.3.2. Другие отходы

Кроме рассмотренных выше ЗШМ для ТЭС характерны и другие отходы. Полный перечень отходов основного и вспомогательного производств ТЭС насчитывает более 50 -ти наименований. Ниже рассмотрены некоторые из них.

*Шлам очистки емкостей от нефти (нефтепродуктов)* – образуется при периодических (1 раз в 5 лет) зачистках мазутных баков и резервуаров. Представляет собой тяжелые фракции мазута в смеси с водой. Ориентировочный состав: нефтепродукты – 68-80%; вода – 32-20%. Плотность отхода,  $\rho = 1,07-1,40 \text{ т/м}^3$ . В зависимости от способа зачистки шлам вывозится на обезвреживание или (если зачистка проводится с использованием дизельного топлива) сжигается в топке энергетического котла совместно с мазутом. Количество шлама, в зависимости от мощности ТЭС, составляет (на примере нескольких станций) – 4,207 – 183,436 т/год.

*Масла турбинные отработанные* - образуются после использования для смазки оборудования и при сливах из турбин (иногда компрессоров). Ориентировочный химический состав (%): масло -79, продукты окисления-13, вода -4, механические примеси -2, присадка -2. Плотность масла на 1.15 - 1.16% больше плотности свежего масла. Общие показатели : вязкость -28.2 - 28.4 мм<sup>2</sup>/с(при 50<sup>0</sup>С); кислотное число -0.15 -2.68 мг КОН/г; смолы -1.5 - 9.0%; зольность -0.004 -0.005%. Количество масел, характерное для отдельных станций, составляет – 0,301 – 15,866 т/год.

*Масла трансформаторные отработанные, не содержащие галогены, полихлорфенилы* - образуются при текущих ремонтах трансформаторов и выключателей, при доливе масла в оборудование, при операциях слива. Ориентировочный химический состав (%): масло -82,

продукты разложения(окисления) -15, вода -2, механические примеси - 1. Общие показатели : вязкость -до 25.77 мм<sup>2</sup>/с(при 50<sup>0</sup>С); кислотное число - 0.16 -0.25 мг КОН/г; зольность -0.005%. Количество масел, характерное для отдельных станций, составляет – 0,213 – 3,805 т/год.

*Масла компрессорные отработанные.* По химическому составу и свойствам близки к моторным и индустриальным маслам (смесь этих масел). Ориентировочный химический состав (%): масло -80, продукты окисления - 11, вода до 7, механические примеси -2. Общие показатели : вязкость -9.1 - 13.6 мм<sup>2</sup>/с(при 100<sup>0</sup>С); кислотное число -0.19 -0.23 мг КОН/г; зольность - 0.078 -0.208%.

На территории ТЭС имеется ряд структур, располагающих станочным оборудованием и автотранспортом; при работе оборудования и автотранспорта образуются отработанные индустриальные, моторные и трансмиссионные масла.

Отработанные масла плохо растворимы в воде (не более 5 %), пожароопасны (температура вспышки, в зависимости от типа и марки масла составляет 135-214<sup>0</sup>С), в условиях хранения химически не активны.

Для временного размещения масел предусматриваются специальные емкости с закрывающимися крышками в помещениях цехов, масляного хозяйства или на территории топливно-транспортного цеха. При правильном сборе и соответствующем качестве отработанных масел возможно их использование в виде топливной добавки к котельному топливу, при смазке вспомогательного оборудования; в противном случае отработанные масла вывозятся на обезвреживание в лицензированную организацию.

Наиболее перспективным направлением при обращении с отработанными маслами является их регенерация.

*Зола от сжигания мазута* - образуется при периодических (1 раз в 4 года) снятиях зола-сажевых отложений с наружных поверхностей нагрева котлоагрегатов. Отход характерен для котлов, работающих на мазуте.

Основной загрязненной поверхностью является поверхность воздухоподогревателей.

При снятии отложений сухим способом отход имеет следующий состав, % : сажа – 36,9, зола – 63,1. Ориентировочный состав золы, %:  $V_2O_5$  – 43,0;  $Ni_2O_3$  – 9,0;  $MnO_2$  – 1,0;  $PbO_2$  – 0,5;  $Cr_2O_3$  -0,5;  $ZnO$  – 0,5;  $Al_2O_3$  – 10,0;  $Fe_2O_3$  -7,0;  $MgO$  -2,0;  $SiO_2$  – 10,0. Состав сажи, % : углерод - 85, водород - 12, азот - 1, прочие - 2. Количество отхода – 0,100 – 0,300 т/год.

Мазутную золу собирают в специальную емкость ( $V = 0,2 – 1,0 \text{ м}^3$ ); после зачистки котла зола вывозится с территории на обезвреживание или используется на собственные нужды.

*Шлам от очистки котлов на ТЭЦ.* При снятии отложений путем смыва их водой последняя подвергается нейтрализации в специальной емкости и отстаиванию. Шлам, образующийся при этом, имеет следующий состав, % :  $V_2O_5$  -19,04;  $Ni_2O_3$  – 5,04;  $MnO_2$  -0,56;  $PbO_2$  – 0,28;  $Cr_2O_3$  -0,28;  $ZnO$  – 0,28;  $Al_2O_3$  – 5,6;  $Mg(OH)_2$  -1,4;  $Ca(OH)_2$  – 1,5;  $Fe_2O_3$  -3,92; прочие – 0,50; вода- остальное.

*Отходы обмуровки* - образуются, в основном, при периодических ремонтах котлов. Включают в себя отходы огнеупорных материалов и теплоизоляции, которые после разделения представляют собой самостоятельные отходы. Состав отходов зависит от марки котла и типа обмуровки. Характеристики конструкций обмуровок приведены в табл. 11.

Таблица 11. Характеристика конструкций обмуровок

Конструкция обмуровки	Толщина слоя, мм				
	Шамотный бетон или кирпич	Теплоизоляционный бетон	Теплоизоляционный слой	Уплотнительная обмуровка	Обшивка
Натрубная	20-25	0-50	80-125	15-20	4
Щитовая	40-80	0-126	125-150	15-20	4
Облегченная	113	65-195	70-100	-	4



Натрубная газоплотная	-	-	150	15	4
--------------------------	---	---	-----	----	---

Примерные составы обмуровок ( % ):

- натрубная - кирпич (или шамотный бетон) - 13.4 - 16.7; бетон - 0 - 33.5; теплоизоляционный слой - 53.6 - 83.7; уплотнительная обмуровка - 10.0 - 13.4; обшивка - 2.7.

- щитовая - кирпич (или шамотный бетон) - 15.5 - 31.1; бетон - 0 - 49.0; теплоизоляционный слой - 48.6 - 58.3; уплотнительная обмуровка - 5.8 - 7.8; обшивка - 1.5.

- облегченная - кирпич (или шамотный бетон) - 33.2; бетон - 19.1 - 57.3; теплоизоляционный слой - 20.6 - 29.4; обшивка - 1.2.

- натрубная газоплотная - теплоизоляция - 88.2; уплотнительная обмуровка - 8.8; обшивка - 3.0.

К отходам обмуровки могут быть отнесены отходы, образующиеся при сухой очистке поверхностей нагрева и представляющие собой по химическому составу, в основном, карбонат кальция (95-98 %).

При правильной организации сбора отхода и его временного хранения возможно повторное использование при ремонте котлов, а также передача в качестве сырьевого материала в производстве кирпича, керамических изделий. Количество отхода для различных станций составляет 3,568 – 684,700 т/год.

*Отходы теплоизоляции (отходы шлаковаты).* Представляют собой остатки после снятия, повторного использования и замены теплоизоляции. Примерный состав отхода (%): маты(например, ТИБ ) -19.8; минеральная вата -80.2. По мере накопления вывозятся с территории на полигон. Количество отхода для различных станций составляет – 18,844 – 1572,5 т/год.

*Ионообменные смолы для водоподготовки, потерявшие потребительские свойства* - образуются при полной замене ионитов, проводимой, в зависимости от марки анионита, 1 раз в 3.5-5.5 года.

Химический состав ( % ): стирол - 87.0; дивинилбензол - 3.0; функциональные группы - 10.0. В воде набухает, не растворяясь в ней, не пожароопасен. Устойчив к действию кислот и щелочей. Отход целесообразно вывозить на захоронение сразу после образования, возможно временное размещение открытым способом на территории станции. Примерное количество отхода для различных станций : 10,6 – 94,847 т/год.

Примечание. Согласно технологическим нормативам полная замена анионитов и катионитов производится только при снижении сорбционной активности; в других случаях потери ионита компенсируются путем подсыпки.

#### **5.4. Отходы пластмасс**

Для производства пластмасс характерны непрерывный его рост, расширение ассортимента продукции, областей применения, разнообразие схем: способов обработки, включение в сферу производства новых веществ. Проблема утилизации отходов пластмасс становится в технико-экономическом отношении все более важной.

Пластмассовые отходы образуются в промышленности при получении материалов, их переработке, изготовлении полуфабрикатов и изделий, а также в сфере потребления в виде отслуживших свой срок изделий.

Отходы пластмасс (ОПМ) классифицируют: по составу – полиэфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные и др.; по источникам образования – заподимеризовавшаяся смола, твердые ОПМ в виде засмоленных обрезков, обрезки из технологических припусков; по агрегатному состоянию – обрезки, опилки, пыль – измельченные ОПМ, неизмельченные ОПМ в виде пластин, реек и т.п.; по основному виду наполнителя. В соответствии с отмеченными показателями можно выделить следующие типы отходов:

1) отходы, образующиеся непосредственно в производстве пластмасс; к ним относятся корки, накапливающиеся на стенках реакторов и фильтров,

некондиционные полимеры, а также образцы материалов после физико-механических испытаний. Около 40% таких отходов могут быть реализованы как товарная продукция, а остальные 60% представляют собой отходы, которые частично используются в производстве. В среднем доля отходов в промышленности, производящей пластмассы, не превышает 1%;

2) отходы, образующиеся в промышленности, перерабатывающей пластмассы.(отходы используют на тех же предприятиях, где они образуются). Эти отходы собирают по признакам одинаковой формы, брака и др., измельчают в резательной мельнице, а затем пропускают через экструдер с целью гомогенизации, стабилизации, подкрашивания и грануляции. Объем возврата внутри предприятий колеблется от 3% до 5%;

3) отходы термопластов, образующиеся при дальнейшей обработке полуфабрикатов и изделий. Основной проблемой при обращении с такими отходами является организация правильного сбора их, исключающего смешение разнотипных материалов;

4) отходы термопластов, образующиеся в сфере производства и потребления как использованные продукты (пленочные материалы в сельском хозяйстве, упаковочные материалы в промышленности и торговле). За годы эксплуатации изделий происходит значительное ухудшение структуры материала, в результате чего перед их вторичным использованием их необходимо подвергнуть дополнительным подготовительным операциям на специальном оборудовании.

Известны три способа утилизации ОПМ – сжигание, термическое разложение и вторичная переработка в изделия.

Достоинством сжигания ОПМ является получение тепла. Теплота сгорания 1 кг ОПМ составляет около 21000 кДж. Однако сгорание ОПМ является, как правило, неполным и сопровождается значительным выделением золы и токсичных продуктов; при сжигании 1 кг ОПМ образуется около 7 м<sup>3</sup> газов.

Более рациональным способом утилизации ОПМ является их пиролиз – термическое разложение органических продуктов в присутствии минимального количества кислорода или без него с целью получения низкомолекулярного сырья. При реализации этого способа из ОПМ можно получить такие продукты как кокс, метан, монооксид углерода, водород, хлорид водорода, мономеры, топливо. Пиролиз 2 т ОПМ обеспечивает экономию 1 т нефти. Для получения низкомолекулярного сырья из отходов полиэтилена и полипропилена применяют низкотемпературный жидкофазный пиролиз в непрерывно или периодически работающих реакторах. Для переработки таких отходов, как смеси термопластов, кабельная изоляция, отработанные шины, применяют высокотемпературный пиролиз.

Низкотемпературный пиролиз проводится при температуре 473-773 К. Например, отходы поливинилхлорида при 473 К отщепляют хлорид водорода, а при 673 К разлагаются на технический углерод и углеводороды. Жидкофазный пиролиз полистирола при 623 К приводит к образованию стирола с высоким выходом. Низкомолекулярный полиэтилен пиролизуется при 673-723 К с образованием богатых олефинами масел и алифатических восков.

Высокотемпературный пиролиз проводят при температурах от 873 до 1073 К. при таком пиролизе снижается выход алифатических соединений, а ароматических значительно возрастает. Масла, получаемые при высокотемпературном пиролизе (например, отработанных шин, кабельной оболочки и др.), используются, в основном, для отопления; разделение масел на компоненты весьма энергоемко и требует существенных материальных затрат. Следует отметить, что газы, образующиеся при пиролизе, имеют теплотворную способность 40 - 44 кДж/м<sup>3</sup>. Принципиальная схема установки пиролиза приведена на рис.5.2. При осуществлении пиролиза по этой схеме их одной тонны отработанных шин можно получить 400 кг сажи, 250 кг

масел, 250 кг энергетического (пиролизного) газа, 100 кг металлического шлака.

Для отходов пластмасс, способных при определенных условиях разлагаться до исходных веществ (поликонденсатов – полиамидов, полиэфиров, поликарбонатов, поликарбамидов, полиуретанов) наиболее распространенным методом переработки является гидролиз, гликолиз и метанолиз. Эти



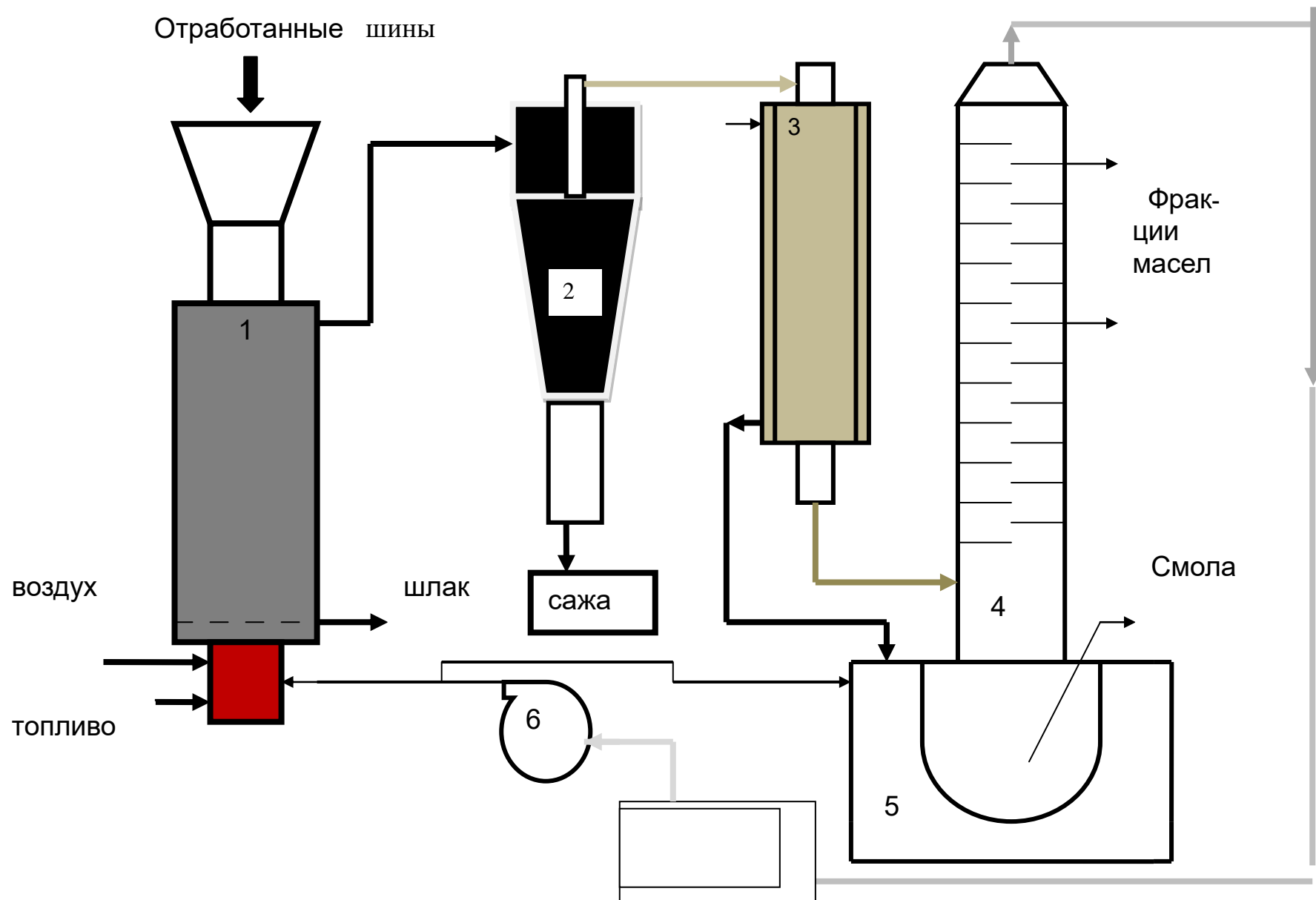


Схема установки пиролиза отработанных покрышек:  
 1-реактор; 2-сажеуловитель; 3-холодильник; 4-перегонная колонна; 5-подогреватель; 6-компрессор.





процессы проводятся, соответственно, в среде воды, этиленгликоля или метанола с участием катализаторов при температуре 473-673 К и давлении до 1 МПа.

Вторичное использование ОПМ предусматривает возврат части их в исходную сырьевую смесь или использование в качестве наполнителя в различных композиционных материалах, применяемых в гражданском и дорожном строительстве. При реализации этого направления основной операцией является измельчение и прессование ОПМ.

При введении в бетон отходов полиэтилена низкой плотности получают бетон с повышенными теплоизоляционными свойствами. Размолотые упаковочные изделия из вспененного полистирола применяют в качестве звукопоглощающего материала под бесшовным полом. Добавки измельченных отходов резины в количестве от 0,5 до 1,0 % массн. Улучшают эксплуатационные свойства пустотелых бетонных блоков. Известно применение полиэтилена в качестве добавки (5-7 % при температуре 433-453 К) к битуму в производстве асфальтовых смесей, способствующее расширению температурной области использования битумного асфальта. Имеются предложения по использованию измельченных отходов поливинилхлорида в асфальтовую смесь. Грануляты пластмассовых отходов применяют при подземном строительстве для укладки трубопроводов.

В сельском хозяйстве отходы вспененного полистирола (хлопья) применяют для улучшения почвы: хлопья смешивают с землей и полученная смесь заменяет торф или сосновые иголки.

### **5.5. Отходы гальванического производства**

В этом производстве твердые (пастообразные) отходы образуются при реагентной очистке сточных вод. По химическому составу отходы в зависимости от технологии нанесения покрытий т очистки стоков состоят из гидроксидов металлов, которые при сравнительно невысокой температуре

сушки превращаются в оксиды металлов. Эти отходы, в зависимости от состояния (жидкость, паста, порошок) могут быть использованы в качестве наполнителя и красителя. В жидком состоянии отходы используются редко (в производстве гипсовых изделий и железоксидных пигментов). В пастообразном состоянии (влажность 60 - 80%) отходы применяют в производстве черепицы и керамзита, облицовочных плиток. Отходы в порошкообразном состоянии утилизируются при изготовлении стекла, облицовочных плиток. Во всех случаях утилизации отходы используются только как добавки в количестве 1 – 30% от массы сырьевой шихты. Более полное использование отходов достигается при их смешивании и последующем обжиге с силикатами, в результате чего получают нерастворимые отвержденные блоки для использования в строительстве.

### **5.6. Нефтеотходы**

Нефтеотходы (НО) накапливаются после использования в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей и при извлечении нефтепродуктов из сточных вод. НО могут быть использованы в качестве отошающей добавки (вместо опилок) в производстве кирпичей, для обеспечения вспучиваемости в производстве керамзита, для строительства дорог с асфальтно-бетонным покрытием. НО добавляют в уголь при его транспортировке с целью уменьшения выветриваемости и предотвращения смерзания. Кроме того, НО используют для укрепления песчаного слоя почв. Перед утилизацией, НО обычно смешивают с известью и поверхностно-активным веществом или силикатами. Считается, что химическая обработка НО, с последующим их использованием почти в 2 раза дешевле их сжигания.

### **5.7. Отходы тепловой резки металлов**

Практически все процессы резки металлов сопровождаются образованием аэрозолей конденсационного происхождения, которые

улавливаются из воздуха подходящим методом и представляют, таким образом, отходы.

По химическому составу отходы тепловой резки (ОТР) на 92,8 – 88,6% состоят из оксидов железа и характеризуются сравнительным постоянством параметром пространственной структуры.

С учетом состава ОТР и их физико-химических свойств они могут быть утилизированы в качестве железоксидного пигмента, в производстве шпатлевок, катализаторов, коагулянтов, ферритов и др.

Для получения железоксидного пигмента, шпатлевок и катализаторов необходимы следующие операции: удаление из ОТР водорастворимых веществ (ВВ), сушка ОТР, просев, диспергирование. При производстве коагулянтов достаточно высушить ОТР до влажности 5 – 10% и представить документацию о химическом составе ОТР и условиях его растворения кислотами. Условия подготовки ОТР для использования их в производстве ферритов сводятся к следующим операциям: удалению ВВ, сушка ОТР, размол, прокаливание ОТР.

## **5.8. Обезвреживание отработанных ртутных ламп**

На промышленных предприятиях для освещения используются, в основном, лампы типа ЛБ (освещение внутренних помещений) и лампы типа ДРЛ (наружное освещение). В состав ламп входят (в %): стекло – 92; ножки – 4; металлы – 2; цоколевая мастика – 1,3; гетинакс – 0,3; люминофор – 0,3. Содержание ртути в лампах составляет 0,01 – 0,02 % от всего количества металлов в лампе. В связи с малым содержанием металлов в лампах и трудностью их извлечения основным методом обращения с лампами является их обезвреживание. Основным способом обезвреживания ламп является термический, который предусматривает обработку измельченных

ламп в специальной печи при температуре около 500-600 °С. Блок – схема установки обезвреживания приведена на рис. 5.3.

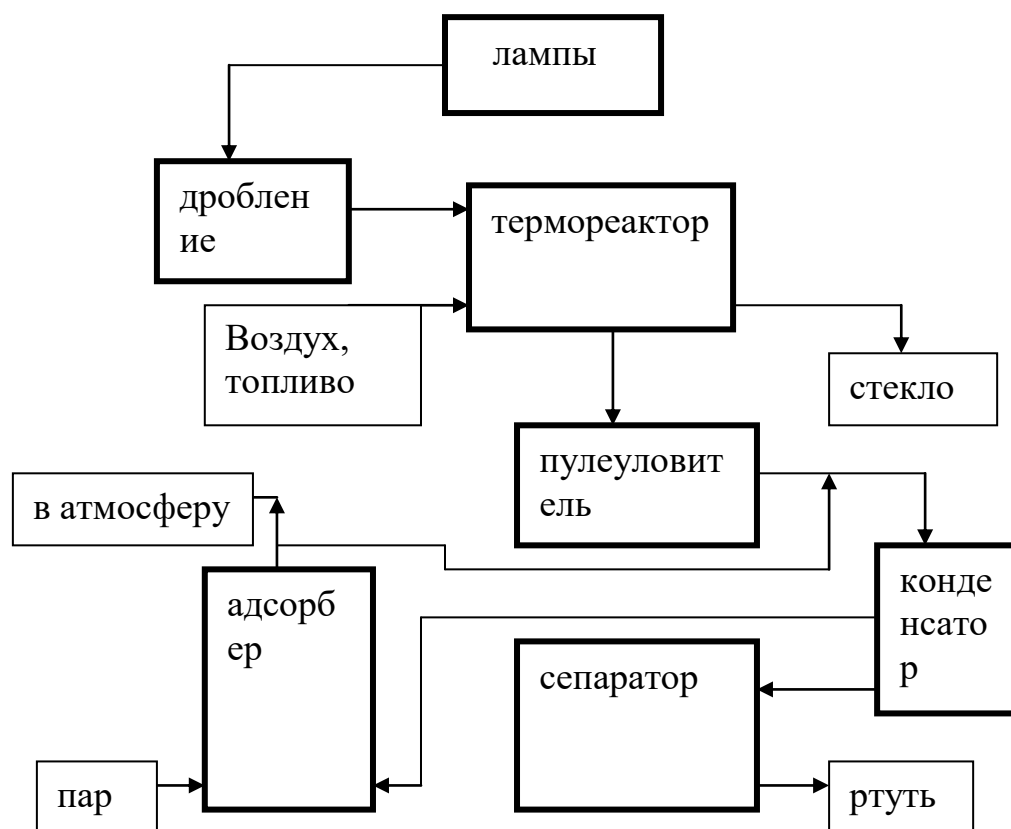


Рис.5.3. Блок – схема установки обезвреживания ртутных ламп

В схеме предусматривается получение ртути и отправка ее на ртутьперерабатывающий завод. Выделение ртути из газовой фазы происходит в две ступени: сначала пары ртути конденсируются в конденсаторе, а несконденсированная ртуть далее с потоком газов поступает в адсорбер. После насыщения адсорбера парами ртути проводится регенерация адсорбента путем продувки его потоком перегретого пара; продукты десорбции направляются в конденсатор.

Кроме термического способа ртуть из ламп можно выделить, химически связывая ее, например с серой, растворенной в подходящем растворителе (диметилсульфоксиде и др.). При этом получают сульфид ртути -  $\text{HgS}$ ,

который отправляется на ртутьперерабатывающий завод. Выделение ртути возможно также путем взаимодействия ее паров с парами йода с образованием иодида ртути –  $\text{HgI}_2$ .

### 5.9. Газообразные отходы

Утилизация диоксида серы. В последнее время для утилизации  $\text{SO}_2$  получил распространение адсорбционный метод. Технологическая схема процесса, разработанного фирмой «Хитачи», представлена на рис. 5.3. Отходящие газы из котельной 1, прежде чем поступить в дымовую трубу 5, проходят через пылеулавитель 2 и через несколько параллельно включенных адсорберов 4 с активным углем. Один из адсорберов (4а) находится на стадии промывки. Сначала промывку ведут достаточно концентрированной серной кислотой, затем кислотой средней, далее низкой концентрации и, наконец, водой. Жидкость, получаемая при промывке, является 20%-ой серной кислотой. Ее упаривают до концентрации 70% и после охлаждения и центрифугирования собирают в емкостях и направляют потребителю как товарный продукт. После промывки влажность угля достигает 20 - 50% и его сушат (адсорбер 4б).

Установка производительностью 150 тыс.  $\text{м}^3/\text{час}$  для очистки газов от агрегата мощностью 55 МВт, работающего на мазуте с содержанием серы 1,8%, состоит из пяти адсорберов высотой 11,2 м каждый и диаметром 5 м. Приблизительная длительность стадий: очистка – 30 ч, промывка 20 ч, сушка – 10 ч.

В отличие от японских установок, в установках фирмы «Лурги» (ФРГ) газ, содержащий водяные пары и кислород, пропускается через горизонтальный адсорбер, при температурах ниже 393 К (рис. 5.4.). Образовавшаяся серная кислота периодически отмывается разбрызгиваемой сверху водой. Выделившаяся 10 – 15%-я кислота закачивается циркуляционным насосом в скруббер Вентури, в котором происходит

охлаждение газа до требуемой температуры; за счет тепла газа серная кислота упаривается до концентрации 30 – 70%.

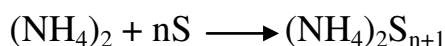
По этому методу в ФРГ сооружена установка для очистки 50 тыс. м<sup>3</sup>/ч отходящих газов производства серной кислоты, содержащих 0,18%.

Утилизация сероводорода. Адсорбционно-каталитический метод может быть использован для утилизации сероводорода из парогазовых выбросов. Продуктом утилизации является элементарная сера.

В качестве катализатора используется аммиак в количестве 0,1 г/м<sup>3</sup> газа. В зависимости от концентрации сероводорода в исходном газе скорость потока в адсорбере выбирается в пределах 0,3 – 0,6 л/см<sup>2</sup>\*мин.

Утилизация происходит эффективнее, если исходный газ насыщен парами воды, а влажность угля составляет 25 - 30 %. Предельная сероемкость угля для промышленных условий принимается не выше 80%. Продолжительность утилизации – 10-20 суток.

Для регенерации насыщенного серой угля обычно применяют водный раствор сернистого аммония, который при взаимодействии с серой превращается в многосернистый аммоний:



Отработанный раствор разлагают острым паром (398К, 2·10<sup>5</sup> Па) с выделением серы чистой выше 99,9%:



Сернистый аммоний при пропарке разлагается, но выделяющиеся пары аммиака и сероводорода конденсируют и возвращают в процесс. Уголь промывают водой, в результате чего удаляется большая часть побочных продуктов реакции [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]. Остаточное количество сернистого аммония отпаривают в течение 6 часов, конденсируют, и разбавленный раствор его возвращают в процесс.

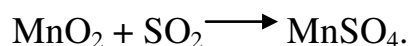
Рис. 5.4. Схема утилизации диоксида серы по методу «Хитачи»:

1 – котельная; 2 – пылеуловители; 3 – вентилятор; 4 – адсорбер; 5 – дымовая труба; 6 – сборники с разбавленной кислотой; 7 – маслоотделитель; 8 – концентратор кислоты; 9 – холодильник; 10 – центрифуга; 11, 12 – сборники кислоты; 13 – насос концентрированной кислоты.

Рис. 5.5. Схема утилизации диоксида серы по методу «Лурги»:

1 – скруббер Вентури; 2 – сепаратор; 3 – адсорберы; 4 – сборник кислоты; 5 – циркуляционный насос.

Для утилизации сероводорода и диоксида серы может быть использован хемосорбционный метод с применением в качестве сорбента оксидов Железа, кальция и др. В частности представляется целесообразным при утилизации  $\text{SO}_2$  использовать активированный диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ ). При введении в поток газа мелкоизмельченного  $\text{MnO}_2$  при температуре 681 К имеет место реакция:



Сорбционная активность  $\text{MnO}_2$  по  $\text{SO}_2$  составляет 25-37%. Сульфат марганца и остаточный  $\text{MnO}_2$  выделяют в пылеулавливающем аппарате. Смесь уловленных веществ смешивают с водным раствором аммиака в специальном смесителе и воздухом в абсорбере. При этом сульфат марганца превращается в диоксид:



Диоксид марганца отделяют от раствора путем фильтрации, затем сушат, гранулируют и возвращают в поток очищаемого газа. Раствор сульфата аммония выпаривают, сушат и подают на склад. Возможна обработка его известковым молоком с образованием гипса и аммиака. Аммиак можно использовать для регенерации  $\text{MnO}_2$ , гипс – как товарный продукт.

Капитальные затраты на установку производительностью 160000 м<sup>3</sup>/ч составляют 15,5 млн.долларов. При реализации сульфата аммония достигается прибыль около 2 млн.долларов в год.

### **5.10. Жидкие отходы**

Примеры утилизации растворенных веществ из жидких отходов достаточно подробно изложены в учебнике «Очистка и рекуперация промышленных выбросов» (под ред. В.Ф. Максимова, И.В. Вольфа. М.: Лесная промышленность, 1989). Ниже, на примере отработанных масел,



рассмотрены их свойства, состав и способы регенерации с целью повторного использования или получения масла как товарного продукта.

Рост промышленного производства, ввод в эксплуатацию большого числа двигателей, станочного оборудования, транспортных средств, энергетических мощностей связаны с применением огромного количества нефтяных масел. Большое потребление масел приводит к образованию значительного количества отработанных масел.

Одним из наиболее реальных источников сокращения потерь масел, снижения ущерба для окружающей среды, восполнения масляных ресурсов является регенерация отработанных масел. При правильной организации процесса регенерации стоимость восстановленных масел на 40-70% ниже стоимости свежих масел при практически одинаковом их качестве.

Регенерация масел осуществляется или непрерывной очисткой их во время работы в циркуляционных системах промышленного оборудования и двигателей при помощи фильтрующих устройств и центрифуг, или восстановлением отработанных масел, сливаемых из различных агрегатов и оборудования, на маслорегенерационных установках, как правило, в стационарных условиях.

В процессе применения масла загрязняются взвешенными веществами, водой и продуктами термического разложения и окисления.

Взвешенные частицы (металла) попадают в масло в результате стирания металла с поверхности деталей; пыль и песок – засасываются в масляную систему из воздуха, накапливаются в работающем масле и вызывают износ трущихся поверхностей. В некоторых механизмах масла загрязняются угольной пылью, очесами и волокнами

Во время работы в двигателях и аппаратах масла обводняются. Вода проникает в масло из воздуха, продуктов сгорания топлива или через неплотности водяных охлаждающих устройств. Вода находится в масле в растворенном состоянии и в виде эмульсии; в зависимости от условий она может частично переходить из одного состояния в другое.

При соприкосновении масел с нагретыми частями машин происходит термическое разложение, в результате которого образуются летучие и тяжелые продукты. Кроме того масла подвергаются местным перегревам, а иногда (в масляных выключателях) частично сгорают (при нагревании масла индустриального 45 в течение 1 ч при  $425^{\circ}\text{C}$  получается 85% продуктов разложения, при нагревании газойля в тех же условиях – 33%).

При работе в двигателях, машинах, аппаратах, при хранении на складах и транспортировании – всюду масла соприкасаются с кислородом воздуха и окисляются. При этом изменяются физико-химические свойства масла, что приводит к ухудшению его эксплуатационных свойств. При обычных температуре и давлении процесс окисления масла идет медленно и заметно ускоряется при повышении температуры и давления; ускорению окисления способствует вода. Процесс окисления может сопровождаться полимеризацией и выпадением осадка. Критерием годности масел при окислении служит кислотное число. Важным является знать и какие продукты образуются при окислении. Низкомолекулярные кислоты характеризуются большой коррозионной активностью, шламообразные продукты, отлагаясь на маслопроводах, нарушают циркуляцию масла и могут стать причиной аварии; в двигателях внутреннего сгорания и компрессорах эти отложения вызывают нагарообразование на клапанах, что в конечном счете приводит к неполадкам в работе двигателя.

Повышение устойчивости масел против окисления при умеренных температурах достигается применением антиокислительных присадок (которые в условиях термического распада неэффективны), применяемых обычно к трансформаторным и турбинным маслам и маслам для гидравлических систем. Наиболее известной присадкой является ионол.

Сравнительные характеристики свежего и отработанного компрессорного масла приведены в табл. 12.

Таблица 12. Показатели компрессорного масла

Показатели	Свежее	Отработанное - партии	
		1	2
Вязкость, сст (100 <sup>0</sup> С)	11	12,1	13,6-13,0
Кислотное число, мг КОН /г	0,15	0,19	0,19-0,23
Зольность, %	0,015	0,078	0,208
Содержание, %			
механических примесей	0,007	1,150	0,339-0,526
воды	отсутствие	3,0	2,2-7

Предельные показатели для трансформаторного масла, выше которых производится смена масла и его очистка, имеют следующие значения:

Вязкость, сст	30,0
Кислотное число, мг КОН / г	0,25
Содержание	
водорастворимых кислот, мг	0,014-0,030
КОН/г	
механических примесей	отсутствие
воды	следы

Согласно существующей классификации отработанных масел, различают :

масла моторные отработанные – ММО;

масла промышленные отработанные и отработанные рабочие жидкости для гидросистем, газотурбинные, приборные, трансформаторные и турбинные – МИО;

смеси нефтепродуктов отработанные (НП, собранные при зачистке резервуаров, трубопроводов, извлекаемые из сточных вод на ОС) – СНО. В

настоящее время наиболее разработаны технологии регенерации МИО. Требования к МИО, определяющие возможность их регенерации, приведены ниже:

Показатель :	Норматив для МИО :
Вязкость при 50 °С, м <sup>2</sup> /с	(5 – 35) 10 <sup>-6</sup>
Температура вспышки, °С, не ниже	120
Механические примеси, % массн, не более	1
Вода, % массн., не более	2

Из отмеченного следует, что эффективность регенерационных систем определяется эффективностью корректировки кислотного состава масла, извлечения взвешенных веществ и воды.

Непосредственно процессу регенерации предшествует несколько операций, от правильного проведения которых во многом зависит успех регенерации.

К ним относятся: сбор отработанных масел, хранение их, транспортировка к месту регенерации. Правильный сбор отработанных масел на местах – важнейшее условие проведения качественной регенерации.

Практика показала, что при соответствующей организации сбор отработанных масел может быть налажен в любых условиях эксплуатации машин и механизмов. Хорошие результаты дает система, при которой свежее масло отпускают только при условии возврата установленного количества отработанных масел соответствующих марок. По каждому предприятию, цеху необходимо устанавливать план селективного сбора отработанных масел и контролировать его выполнение.

Хранение отработанных масел осуществляется в зависимости от применяемой тары – в крытых помещениях, под навесами, иногда под открытым небом (покрытые брезентом). Емкости для хранения могут быть горизонтальными и вертикальными, цилиндрической формы. Оснащаются

сеткой в верхней части для налива ОМ, патрубком в нижней части для откачки масла, краном для спуска воды и грязи, люком для осмотра, паровым змеевиком для нагрева масла с целью улучшения условий отделения воды и грязи.

Различают физические и физико-химические методы регенерации.

К *физическим методам* относятся :отстаивание, центрифугирование, фильтрация, отгон горючего и промывка водой. Эти методы предназначены для удаления из отработанного масла механических примесей, т.е. пыли, песка, частиц металла, воды, смолистых, асфальтообразных, коксообразных и углистых вещества, а также горючего – бензина, дизельного топлива.

*Отстаивание* – первая и обязательная операция процесса регенерации. Основано на принципе осаждения частиц под действием их силы тяжести. Скорость осаждения ( $\omega$ ) при 0,05-10 мкм,  $\omega$  (м/с) =  $d^2 \cdot (\rho_{ч} - \rho_{ж}) / 18\mu$  ( $d$  – диаметр частиц в мм,;  $\rho_{ч}$ ,  $\rho_{ж}$  - плотность в г/л, соответственно частиц и масла;  $\mu$  - вязкость масла в кгс/м<sup>2</sup>).

Из выражения для скорости следует, что она тем больше, чем больше размер (диаметр) частиц, их плотность и чем меньше вязкость. Повышение температуры выше 80<sup>0</sup>С не приводит к значительному ускорению осаждения, так как вязкость изменяется незначительно; при этом возможно вскипание. Оптимальная температура при отстаивании – 80-90<sup>0</sup>С.

Содержание мехпримесей в верхнем слое масла уменьшается не только от повышения температуры, но и от времени отстаивания: Продолжительность отстаивания зависит также от высоты столба жидкости: чем она больше, тем больше время отстаивания. Наиболее эффективно отношение диаметра отстойника к высоте 1,5-2.

Отстаивание ОМ не всегда приводит к желаемому результату даже при длительном времени отстоя. Это относится к отработанным дизельным и автомобильным маслам, а также к маслам, загрязненным мелкодисперсными примесями. В этом случае следует применять коагулянты.

*Сепарация (центрифугирование)* применяется для ускорения отстаивания и повышения его эффективности. Суть метода заключается в том, что под влиянием центробежных сил наиболее тяжелые загрязнения отесняются к стенкам вращающегося сосуда, образуя кольцевой слой отложений (1); следующий слой (2) состоит из выделяющейся воды, а третий кольцевой слой (3), расположенный у оси вращения, представляет собой очищенное масло (рис.5.6).

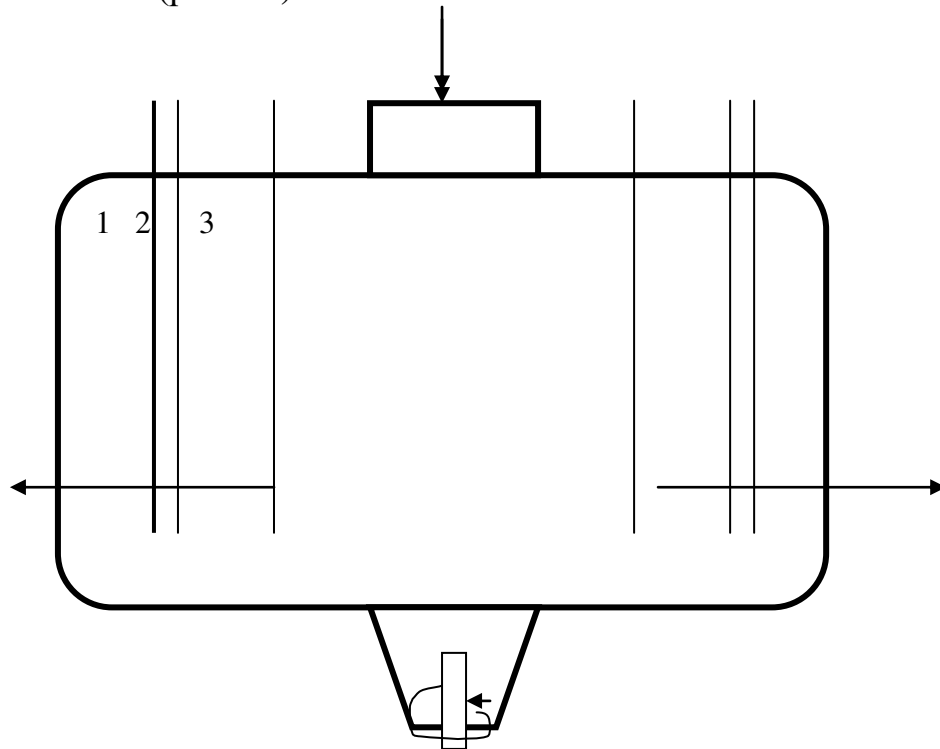


Рис.5.6. Схема работы центрифуги

Конструктивно центрифуги оформляются так, что отвод очищенного масла и воды происходит непрерывно в процессе работы, и только примеси остаются в барабане сепаратора, откуда их периодически удаляют по мере накопления.

Глубина очистки масла в сепараторе при данной скорости вращения определяется главным образом разностью плотностей масла и примесей, а также степенью дисперсности последних. Полностью очистить масло не

удаётся, т.к. чем меньше частицы примесей, содержащихся в масле, тем меньше возникающие центробежные силы. Величина центробежной силы  $P$ , действующей на частицы компонентов отработанного масла, прямо пропорциональна весу последних ( $G$ , кг):

$P = G \cdot \omega^2 / r$  ( $\omega$  - окружная скорость, скорость вращения, м/с;  $r$  - радиус вращения,  $r$  - радиус сепаратора, м). Если подставить в эту формулу значение окружной скорости  $\omega = 2\pi r n / 60 \approx 0,105r n$  ( $n$  – число оборотов в мин.), то  $P = G \cdot r \cdot n^2 / 900$ . Из этой формулы следует, что центробежную силу легче увеличить повышением числа оборотов, чем увеличением радиуса сепаратора.

Полнота отделения примесей и воды зависит также от времени пребывания масла в зоне действия центробежных сил и от производительности центрифуги:

Производительность, л/ч	130	80	120
Содержание мехпримесей, %	0,252	0,075	0,049

Эффективность сильно зависит от количества в масле воды. С уменьшением ее содержания эффективность ее отделения снижается. Поэтому в схему современных центрифуг включают фильтрпресс.

*Фильтрация* – процесс разделения неоднородных систем при помощи пористых перегородок, которые задерживают одни фазы этих систем и пропускают другие. Фильтровальная перегородка состоит из двух слоев: исходного фильтрующего материала и непрерывно образующегося на нем слоя осадка. Жидкость проходит через поры фильтровальной перегородки под действием разности давлений, которая создается при помощи компрессора, вакуумного насоса или гидростатического давления самой жидкости. Разность давлений обычно не превышает 4-5 кг/см<sup>2</sup>.

Фильтрующие материалы различают по следующим признакам:

1) материал, каналы которого меньше, чем средний диаметр задерживаемых частиц (фильтровальная бумага, картон, плотные ткани и т.д.);

2) материал, каналы которого больше, чем средний диаметр частиц (войлок, волокнистый асбест, шерстяные очесы, хлопчатобумажные «концы» и т.п.);

3) материал, каналы которого в начале фильтрации больше, чем средний диаметр частиц, но во время фильтрации заполняются этими частицами и становятся меньше их среднего диаметра. Характерным материалом этой группы является металлическая сетка. В начальный период сетка не задерживает большинства примесей, но образующийся на ней слой становится основной фильтрующей средой.

В практике очистки отработанных масел часто встречаются примеси, которые не задерживаются всеми описанными материалами (тонкодисперсные углисто-сажистые частицы масел масляных выключателей, близкие по размерам к коллоидным). Проходят также через поры перегородок алюминиевая и др. пудры, попадающие в масло при эрозионной обработке металлов на специальных станках. При фильтровании отработанных дизельных и автомобильных масел с присадками мелкодисперсные примеси с продуктами термического разложения блокируют поры материала, при этом возрастает давление – до 10 кг/см<sup>2</sup>. Здесь необходима предварительная обработка с применением ПАВ (коагулянтов), которые укрупняют примеси.

Фильтрация используется во всех без исключения технологических схемах регенерационных установок.

Для расчета процесса используют формулу Пуазейля -

$Q = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot p \cdot F}{8l \cdot \mu}$  (здесь Q – скорость фильтрации; r – средний радиус капилляров фильтрующей перегородки; F – площадь перегородки; l – длина капилляра,  $l = ab$ , b-толщина перегородки, a –коэффициент, учитывающий извилистость капиллярных каналов; p – давление масла перед фильтром;  $\mu$  - вязкость масла)..

Из формулы Пуазейля следует, что производительность фильтра прямо пропорциональна давлению перед фильтром, площади последнего, радиусу



капилляра в четвертой степени и обратно пропорциональна длине капилляра, а также вязкости масла.

Установлено, что с повышением  $P$  производительность резко увеличивается, но качество фильтрата ухудшается (вследствие того, что движущиеся с большой скоростью струйки масла вымывают примеси, задержанные раньше). Технически целесообразно постепенно повышать  $P$ , не создавая условий для вымывания и сохраняя скорость фильтрации на определенном отрезке времени примерно на одном уровне.

С повышением температуры со  $100$  до  $120^{\circ}\text{C}$  при постоянном  $P$  скорость фильтрации увеличивается на  $35\%$  (влияние вязкости).

По достижении определенной толщины слоя осадка его снимают с перегородки при помощи различных механических устройств или отделяют от нее обратным током фильтрата.

Большое влияние оказывает наличие в масле воды, особенно когда фильтрующим материалом является бумага, картон и т.п. Они жадно поглощают влагу, размокают, теряют структуру и перестают фильтровать масло; кроме того они могут прорываться. Поэтому фильтровать через них следует только предварительно обезвоженное масло. Но этим свойством иногда пользуются для удаления из трансформаторного масла следов влаги; при этом температура масла перед фильтром не должна быть выше  $40^{\circ}\text{C}$ . при более высокой температуре поглощение влаги ухудшается.

Фильтрующие материалы: бумага фильтровальная БФДТ, армированная микалентой – задерживает частицы менее  $3\text{-}5$  мкм; БМФ -  $20$  мкм.; нетканые материалы; стеклянные фильтровальные материалы (ТСФ) – расход на  $1$  т масла  $\text{--}0,066\text{-}0,011$  м.

*Отгон горючего* проводят при регенерации отработанных моторных масел. Топливо, попадая в масло, разжижает его и снижает вязкость. Содержание топлива выше  $10\%$  недопустимо. Процесс основан на разности температур кипения топлива и масла. При нагревании отработанного масла в первую очередь из него испаряется топливо; испарение топлива можно

выполнить достаточно быстро – в печи при температуре 225-300<sup>0</sup>С или постепенно – при температуре - 30-70<sup>0</sup>С.

Отработанные масла *промывают водой* для удаления из них кислых продуктов – водорастворимых низкомолекулярных кислот, а также мыл – солей органических кислот, растворимых в воде. Метод нашел применение при регенерации турбинных масел; вода с растворенными в ней кислотами может быть отделена от масла сепарацией при подогреве до 60<sup>0</sup>С.

**К физико-химическим методам регенерации** относятся коагуляция и адсорбция.

*Коагулирование* является составной частью процесса регенерации масел для ДВС, работавших с многофункциональными присадками, и других масел, в которых механические примеси находятся в мелкодисперсном состоянии и не поддаются отстаиванию и фильтрации.

Наибольшее распространение в качестве коагулянта получили электролиты типа Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub> (жидкое стекло) и др. Эффективным коагулянтом является 96-98 % -я серная кислота при расходе не более 0,25-0,5 % на обрабатываемое масло. Наибольшее распространение из ПАВ получили моющие вещества –сульфонолы; в зависимости от содержания сульфонола (алкилбензолсульфонат) и некоторых добавок выпускаются товарные марки ПАВ: НП-5, НП-3, НП-1 (НП-5 (НП-1): сульфонол – 57,9 (50) %, сульфат натрия – 35,3 (40) %, несульфированные вещества – 2,5 (4) %, вода – 4,3 (6) %).

Препараты типа МЛ состоят из смеси НП, жидкого стекла и соды.

Кальцинированную соду и тринатрийфосфат можно использовать только для нефилтрующихся ОМ, имеющих не более 1 % мехпримесей. НП и МЛ эффективны и при количествах ЗВ более 1 %.

Процесс коагуляции проводится в специальной мешалке (отстойнике) с коническим дном, снабженной нагревательным и перемешивающим устройствами. Температура коагуляции – 75-80<sup>0</sup>С, время – около 30 мин.

При использовании адсорбционного метода предпочтительнее применять крупнопористые искусственные адсорбенты: силикагель (КСК), оксид алюминия и др. Температура адсорбции  $-70^{\circ}\text{C}$  и выше (для вязких масел до  $200^{\circ}\text{C}$ ); продолжительность при перемешивании (1000-1400 об/мин) около 30 мин. Кроме отмеченных, применяют естественные адсорбенты - отбеливающие глины, бокситы и др. Значительное распространение получили отбеливающие глины типа опок. Содержание кремнезема в опоках находится в пределах 75-88%, глинозема – 5-12%, а соотношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8-12$ ; чем больше это соотношение, тем выше отбеливающая (обесцвечивающая) способность адсорбента. Расход отбеливающей глины при регенерации автомобильных и дизельных масел – 3-7% в зависимости от степени их отработанности.

При регенерации энергетических масел, слитых с оборудования и при непрерывной регенерации в термосифонных фильтрах и адсорберах адсорбент применяется в виде гранул 1,5-7,0 мм.

Регенерация адсорбентов осуществляется путем продувки потоком газа при температуре  $350-400^{\circ}\text{C}$  для адсорберов; для глин – при температуре  $120-200^{\circ}\text{C}$ .

Иногда применяют дополнительную активацию адсорбентов: обработку кислотой - для малоактивных глин, аммиаком, содой – для адсорбентов и глин.

На рис.5.7 приведена принципиальная схема установки регенерации трансформаторного масла. Для сильно обводненных масел в схеме установки дополнительно должны быть предусмотрены стадии отстаивания, нагрева масла (до  $115-125^{\circ}\text{C}$ ) и испарения из него воды. При использовании в качестве адсорбента глины, последняя вводится в отстойник, снабженный перемешивающим устройством.

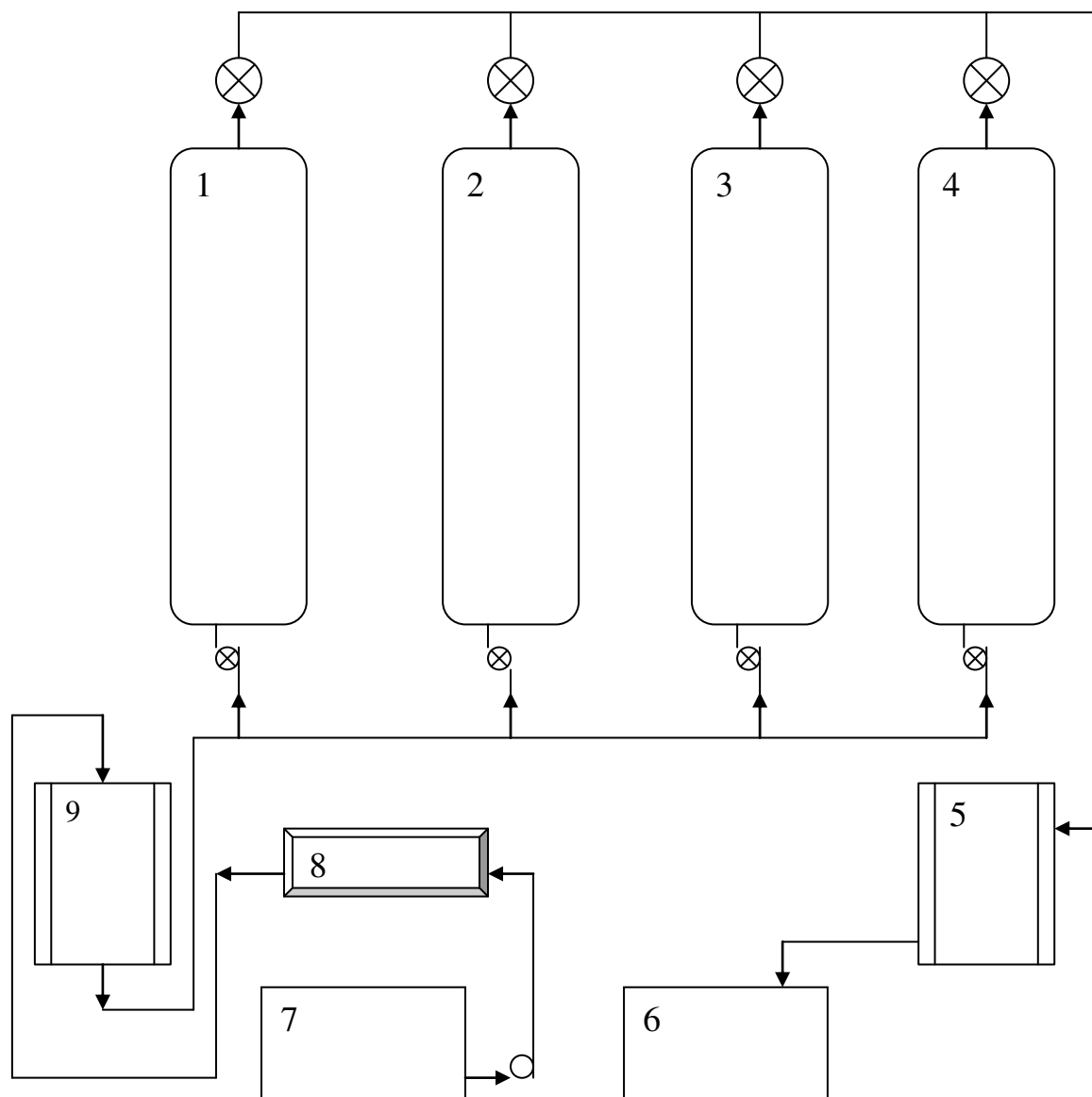


Рис.5.7. Схема установки регенерации трансформаторного масла:  
 1-4 – адсорберы; 5,9 – фильтры для улавливания механических примесей;  
 6 – приемная емкость для регенерированного масла; 7 – емкость с отработанным маслом; 8 – подогреватель масла.

**РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

Очистка и рекуперация промышленных выбросов: Учебник для вузов/ В.Ф. Максимов, И.В. Вольф, Т.А. Винокурова, Л.Н. Григорьев и др. М.: Лесная промышленность, 1989. 416 с.

Техника защиты окружающей среды: Учебник для вузов / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. М.: Химия, 1989. 512 с.

Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справ. Издание в 2-х частях /Пер. с англ. Под ред. С. Кальверта, Г.М. Инглунда: Металлургия, 1988. 1472 с.

Гринин А.С., Новиков В.Н. Промышленные и бытовые отходы: Хранение, утилизация, переработка. М.: ФАМР- ПРЕСС, 2002. 336 с.

Состав и свойства золы и шлака ТЭС. Справочное пособие / В.Г. Пантелеев, Э.А. Ларина, В.А. Мелентьев и др. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 288 с.

Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И.П. Наркевич, В.В. Печковский. М.: Химия, 1984. 240 с.

Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгая и др. М.: Химия, 1988. 288 с.

Утилизация промышленных отходов /П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. М.: Стройиздат, 1990. 352 с.

Доусон Г., Мерсер Б. Обезвреживание токсичных отходов / Сокр. Пер. с англ. В.А. Овчаренко. М.: Стройиздат, 1996. 288 с.

Регенерация отработанных нефтяных масел / П.И. Шашкин, И.В. Брай. М.: Химия, 1970. 303 с.

Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс: Пер. с нем. /Под ред. В.А. Брагинского. Л.: Химия, 1987. 176 с.

Принципы создания безотходных химических производств / В.В. Кафаров. М.: Химия, 1982. 288 с.

Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений / А.И. Гриценко, И.А. Галанин, Л.М. Зиновьева и др. М.: Недра, 1985. 270 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Основы организации ресурсосберегающих производств .....	5
1.1. Основные направления развития ресурсосберегающих технологий.....	-
1.2. Оценка уровня «безотходности» промышленного предприятия.....	10
2. Образование и характеристика выбросов загрязняющих веществ.....	19
2.1. Сжигание топлива.....	20
2.1.1. Образование оксидов серы.....	-
2.1.2. Образование оксидов азота.....	23
2.1.3. Образование оксидов углерода.....	24
2.1.4. Образование аэрозолей.....	25
2.1.5. Образование паров органических веществ.....	26
2.2. Предприятия машиностроительного профиля.....	-
2.2.1. Литейное производство.....	-
2.2.2. Гальваническое производство.....	31
2.2.3. Автотранспорт.....	-
2.2.4. Окрасочные камеры.....	33
2.2.5. Резка металлов.....	-
2.3. Предприятия по переработке древесины.....	34
3. Сокращение выбросов путем совершенствования технологических процессов.....	36
3.1. Общие методы снижения выхода загрязняющих веществ.....	-
3.2. Сокращение выбросов оксидов азота и серы при сжигании топлив.....	40
3.3. Сокращение выбросов в литейном производстве.....	47
3.4. Сокращение выбросов NO <sub>x</sub> при плазменной резке металлов.....	48
4. Методы очистки и рекуперации выбросов в атмосферу.....	50
4.1. Обезвреживание выбросов от оксидов азота и серы.....	-

4.2. Обезвреживание вентиляционных выбросов от паров органических веществ.....	54
5. Утилизация вторичных материалов.....	60
5.1. Выбор направления утилизации.....	-
5.2. Классификация промышленных отходов и их нормирование.....	66
5.3. Отходы ТЭС.....	70
5.3.1. Золошлаковые отходы.....	-
5.3.2. Другие отходы.....	74
5.4. Отходы пластмасс.....	78
5.5. Отходы гальванического производства.....	82
5.6. Нефтеотходы.....	83
5.7. Отходы тепловой резки металлов.....	-
5.8. Обезвреживание отработанных ртутных ламп.....	84
5.9. Газообразные отходы.....	86
5.10. Жидкие отходы.....	89
Библиографический список.....	102