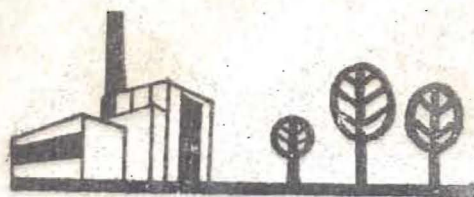


628(0.75)
П834
Д.Н. Григорьев, Т.И. Буренина

**ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНЫХ ПРОИЗВОДСТВ
И
ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ**

Часть 1

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



Санкт-Петербург 1994

Технология основных производств и промышленная экология.
Часть I : Учеб. пособие / СПбГТУ РП. СПб., 1994. 58 с. : ил. 14.
ISBN 5-230-14289-8.

В учебном пособии рассмотрены условия образования паровообразных загрязняющих веществ и аэрозолей в различных промышленных производствах, а также при работе автотранспорта. Приведены данные по составу выбросов в атмосферу от различных технологических источников выделения загрязняющих веществ. Изложены основы технологических методов сокращения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и методов их очистки, рекуперации и утилизации. Представлены данные по составу некоторых твердых отходов и способах их утилизации.

Предназначено для студентов дневной и заочной формы обучения специальности 25.13 "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов", а также слушателей специального факультета переподготовки кадров.

Рецензенты: начальник сектора Центрального научно-исследовательского института технологии судостроения, ст.н.сотрудник, канд.мед.наук Д.А.Евдокимов;
ст.преподаватель кафедры охраны труда и промышленной экологии Санкт-Петербургского технологического института, канд.техн.наук А.Г.Антоненков

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

ББК 20.1 я 73

ISBN 5-230-14289-8. © Григорьев Л.Н., Буренина Т.И., 1994

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется решению проблем охраны окружающей среды на базе современных научных разработок с позиций сохранения существующего экологического равновесия. Задача заключается в том, чтобы в ближайшем будущем максимально освободить биосферу от всех разрушительных нагрузок, создаваемых 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 25.13 "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" относится курс "Технология основных производств и 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 в газообразных и твердых отходах.

Задача курса заключается в формировании нового отношения к производственным процессам, рассмотрении 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 общинженерного 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 паровозообразных загрязняющих веществ, в пособии уделено значительно меньше внимания системам очистки выбросов в атмосферу от аэрозолей.

1. ОСНОВЫ ОРГАНИЗАЦИИ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

1.1. Основные направления ресурсосберегающей технологии

Темпы роста промышленного производства обычно пропорциональны существующему объему производства V_n , т.е. справедливо соотношение

$$u = \frac{dV_n}{d\tau} = K \cdot V_n,$$

где u — скорость роста объема производства; τ — время, K — коэффициент роста.

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

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

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_o) будет возрастать по такому же закону:

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

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 газов, сточных вод и использования твердых отходов. Последнее обеспечить не представляется возможным, так как главным в этом отношении является не столько эффективность очистки, сколько остаточная концентрация вредного вещества, которая достигается современными средствами за достаточно продолжительное время, что обуславливает возращание капитальных вложений в производство и, в конечном счете, может сделать его нерентабельным.

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 вредных веществ в отходах и максимальное использование уловленных веществ и очищенных отходов в данном производстве или в качестве сырьевого материала в производствах другого профиля.

Главным направлением в разработке такого подхода является создание технологической системы, работающей по безотходному принципу, т.е. при комплексном использовании всех компонентов сырья и образующихся в процессе его переработки сопутствующих веществ и материалов.

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

Под "безотходным" производством ("чистым" производством) понимают практическое применение знаний, методов и средств, обеспечивающих в рамках человеческих потребностей наиболее рациональное использование природных ресурсов, энергии и защиту окружающей среды. Другими словами, безотходное производство - это такое производство, выбросы которого в атмосферу, гидросферу и литосферу не превышают установленных на них природоохранными органами нормативов.

Основными техническими направлениями создания безотходного (ресурсосберегающего) производства являются следующие:

- совершенствование технологических процессов и конструкций оборудования на базе информации о механизме образования вредных веществ;
- разработка и внедрение систем рекуперации и регенерации веществ из отходов;
- утилизация веществ из отходов и непосредственно отходов в целом;
- создание маловодных и "бессточных" производств.

1.2. 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;
- газы и сточные воды, а также улавливаемые из них вещества.

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. м³ 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 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, которая может 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;
- ориентироваться 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 производства на основе материального баланса независимо от того, используются они или нет; нормированию подлежат отходы, образующиеся на каждой стадии технологического процесса.

Материальные балансы составляют как общие (для суммы веществ), так и отдельно по каждому веществу. В основе материального баланса лежит принцип сохранения массы вещества 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 побочного вещества, образующегося в результате физико-химической реакции, можно записать в следующем виде:

$$\begin{array}{l} \text{Накопление} \\ \text{вещества в} \\ \text{системе} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Количество ве-} \\ \text{щества, посту-} \\ \text{павшего в сис-} \\ \text{тему с конвек-} \\ \text{ционным потоком} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Количество ве-} \\ \text{щества, посту-} \\ \text{павшего с диф-} \\ \text{фузионным по-} \\ \text{током} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Количество ве-} \\ \text{щества, посту-} \\ \text{павшего за счет} \\ \text{химической} \\ \text{реакции} \end{array}$$

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.

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.

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.

1.3. 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 природопользования. В общем случае величина K есть функция

$$K = f(K_M, K_E, K_A),$$

где K_M - коэффициент полноты использования материальных ресурсов;

K_E - 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 либо натуральных показателей использования материальных ресурсов, либо 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^0), "малоотходное" (K_M^M) и "рядовое" (K_M^P). Отношение производств 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 также 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 (целевым) 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.

Коэффициент K_E рассчитывается на основании энергетических и материальных балансов по нормам расхода 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 :

$$K_E^P = 0,350 + 0,076 \lg Q; \quad K_E^M = 0,600 + 0,050 \lg Q.$$

При $K_E < K_E^P$ производство считается рядовым,

При $K_E^P \leq K_E < K_E^M$ производство считается малоотходным,

При $K_E \geq K_E^M$ производство считается безотходным.

Коэффициент K_a рассчитывается по формуле

$$K_a = \gamma_g \cdot \gamma_a \cdot \gamma_d.$$

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

В связи с отсутствием в настоящее время методики расчета принимается, что $\gamma_d = 1$.

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 энергетического КПД (γ_g), который дает возможность оценить эффективность функционирования различных процессов в данной технологической системе и разработать мероприятия по повышению K_g и K_a . При определении невозможности существенного повышения γ_g проводят аналогичный анализ для других (новых) технологий.

2. ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНЫХ ПРОИЗВОДСТВ КАК ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

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

2.1. Сжигание топлива

Электростанции, промышленные и отопительные котельные относятся к основным источникам загрязнения атмосферы аэрозолями, оксидами серы и азота. Количество загрязняющих веществ (ЗВ) 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 приведена в табл.1.

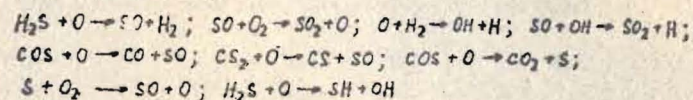
Объемная скорость дымовых газов определяется мощностью топочного устройства и может составлять от 30000 м³/ч (для местных котельных) до 200000 + 400000 м³/ч (для ТЭС) и выше (для ТЭЦ).

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

2.1.1. Образование оксидов серы

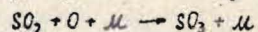
Для дымовых газов, образующихся при сжигании твердого и жидкого топлив, характерно присутствие следующих оксидов серы: ди- и триоксида серы. Образование этих оксидов обусловлено содержанием серы в сжигаемом топливе (см. табл.1); при этом преобладающим компонентом является диоксид серы (SO_2) - на его долю приходится 95 + 98% от всего количества оксидов серы. При сжигании твердого и жидкого топлива образуется около 70% от общего количества диоксида серы (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 мазутах 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, CS_2 , cos , производных тиофена, тиолов и органических сульфидов. Основными стадиями является образование и гидроксильных радикалов, которые участвуют в дальнейшем окислении серы:

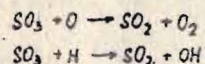


Из представленных реакций следует, что, кроме SO_2 , при окислении сероводорода в продуктах сгорания могут присутствовать меркаптаны, CS_2 , CO , cos и др.

Триоксид серы при сжигании образуется по реакции



При высоких температурах происходят реакции



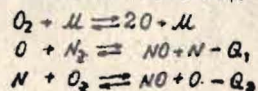
Низкое содержание SO_3 в дымовых газах связано с соотношением скоростей образования и расходования его по приведенным реакциям.

В дымовых газах от сжигания топлив концентрация SO_2 составляет обычно 1-2 г/м³ и увеличивается с повышением температуры; при этом концентрация SO_3 уменьшается. Считается, что концентрация оксидов серы в дымовых газах от сжигания газообразного топлива минимальна и при разработке нормативов ПДВ не рассматривается.

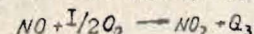
Выход SO_2 при сжигании твердого топлива составляет 8,5-68 кг/т, жидкого - 3,26-47,10 кг/т.

2.1.2. Образование оксидов азота

Образование оксидов азота (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 (NO):



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



Поэтому в общем количестве NO_x содержание NO_2 составляет обычно не более 5-10%.

Образование 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.

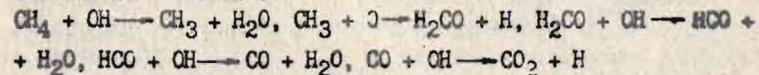
Концентрация NO_x в дымовых газах составляет, в зависимости от условий сжигания и вида топлива, 0,040-1,50 г/м³; при этом выход NO тем больше, чем выше температура сжигания.

Выход 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 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 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, CO , CO_2 и H_2O . 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) 273-500 мг/м³, диоксида

углерода - 200 ± 360 г/м³. По американским данным выход СО для больших котельных (мощность 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±1,37 кг/т, коры - до 32 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 ± 10 г/м³. Выход аэрозолей в зависимости от зольности сжигаемого угля может достигать $36,5 \pm 146,0$ кг/т, при сжигании мазутов - $0,1 \pm 3,0$ 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 ТМШ-314 (300 МВт) экспериментально обнаружен 3,4-бенз(а)пирен, концентрация которого составила $1,13 \pm 7,1$ мкг/м³.

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 литейное производство черных металлов.

2.2.1. Литейное производство

Литейное производство можно разделить на две группы: чугунолитейное, при котором сплав содержит 1,5-5% 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 переделного чугуна обычно используют 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 используют литейный и переделный 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 разрушиться 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 прочной 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. 3.

Таблица 3

Характеристика газов, отходящих из вагранки

Показатели	Размерность	Значения показателей					
		V	CO	CO ₂	NO _x	SO _x	аэрозоль
Объем газов, V	м ³ /мин	150÷618					-
Концентрация	млн. -I		-	-	12÷33	280÷710	
	%объемн.		0,38÷1,54	2,6÷9,3			
Выход	кг/т	900÷1800 м ³ /т	77			0,2	2,6÷24,8 из них:
							0,08÷0,15-Bi
							0,08÷4,30-Pb
							0,07÷0,93-Zn
							0,20÷1,80-Fe
							0,06÷0,36-Mn
							0,08÷0,45-Ca
							1,32÷17,4-SiO ₂

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

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

Механизм образования газообразных ЗВ аналогичен тому, который имеет место при сжигании топлива. 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 в своде печи, вставлены три графитовых электрода, на которые

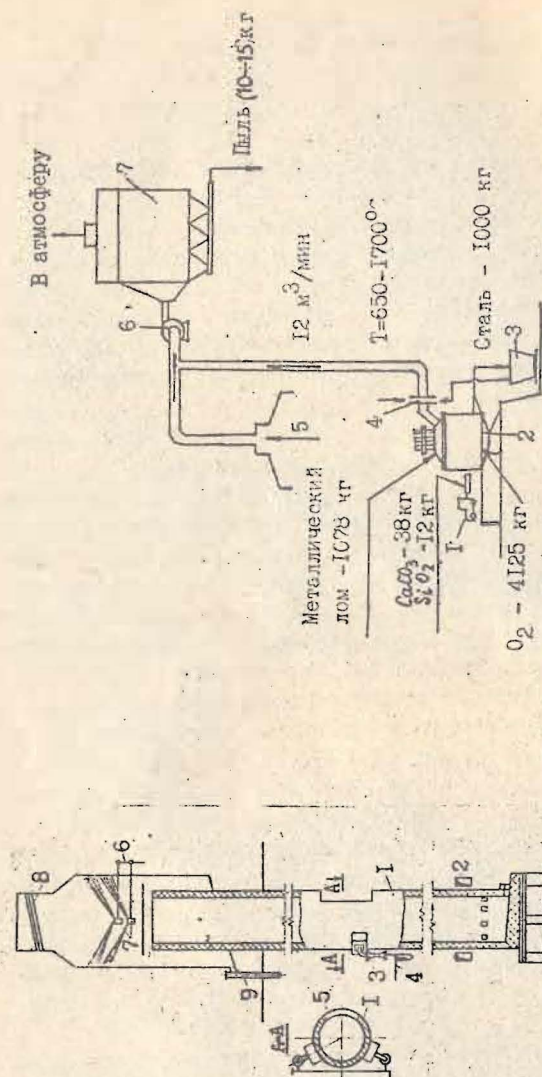


Рис.2.1. Вагранка:

1 - корпус вагранки; 2 - воздушный горелка; 3 - воздушный горелка; 4 - воздушный горелка; 5 - воздушный горелка; 6 - воздушный горелка; 7 - воздушный горелка; 8 - воздушный горелка; 9 - воздушный горелка.

Рис.2.2. Схема дуговой электропечи:

1 - загрузочная бахта; 2 - дуговая электропечь; 3 - ковш для разлива стали; 4 - подсос воздуха; 5 - вытяжной зонг; 6 - вентилятор; 7 - пылеуловитель.

подакт 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 плажке и 1-мпуске стали приведено ниже:

Размер частицы, мкм	0,3	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
Массовая доля:						
плавка	0,02	0,07	0,13	0,50	0,60	0,65
выпуск	0,20- -0,45	0,20- -0,60	0,23+ +0,75	0,30+ +0,80	0,40- -0,85	-

Химический состав аэрозоля приведен в табл.4.

Таблица 4

Химический состав аэрозоля

Операция	Состав, %								
	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₃
Плавка	9,77	3,39	0,45	65,75	0,31	10,15	1,32	2,08	0,60
Окисление примесей	0,76	6,30	0,67	66,00	0,17	5,81	1,32	6,00	0,59
Продувка кислородом	2,42	3,10	1,83	65,37	0,14	9,17	0,86	1,84	0,76

Образование CO происходит в результате реакции углерода электродов или углерода, находящегося в ванне с железом, с оксидом железа или с кислородом при продувке. Выброс CO изменяется в пределах от 0,26 до 3,3 кг/т стали. Объем газов при

работе пытяжной вентиляции превышает в 8-15 раз объемы продувки кислородом. Температура отходящих газов из печи изменяется от 650 до 1700 °C.

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 в вентиляционном воздухе зависит от мощности производства, летучести и концентрации электролитов, температуры их растворов. Концентрации ЗВ в выбросах в атмосферу обычно составляют 0,5-15 мг/м³; 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 1000-20000 м³/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, CO и NO_x . Концентрации ЗВ зависят от вида используемого топлива. Характеристика выхлопных газов автотранспорта приведена в табл.5. Существенное влияние на выход ЗВ оказывает режим работы двигателей: холостой ход (х.х.); пр.челуточный (п.); предельный (пр.) (табл.6).

Таблица 5

Характеристика выхлопных газов автотранспорта

Компоненты	Содержание, % объемные	
	карбюраторный двигатель	дизельный двигатель
N_2	74-77	76-78
O_2	0,3-3,0	2-18
H_2O	3,0-5,5	0,5-4,0
CO_2	5,0-12,0	1,0-10,0
CO	5,0-10,0	0,01-0,5
NO_x	0,0-0,8	$2 \cdot 10^{-4}$ -0,5
Углеводороды	0,2-3,0	$1 \cdot 10^{-3}$ -0,5
Сажа	0,0-0,4 г/м ³	0,01-1,1 г/м ³
Бензопирен	$(10-20) \cdot 10^{-3}$ мг/м ³	до $1 \cdot 10^{-2}$ мг/м ³

Таблица 6

Состав газов при различных режимах работы двигателя

Тип двигателя	Режим работы двигателя	Концентрация, мг/м ³			
		углеводороды (C _H _{1,85})	CO	NO	сажа
Карбюраторный (КД)	Холостой ход	2480	6200	62	-
	Промежуточная нагрузка	1240	6200	1500	-
	Предельная нагрузка	3600	37200	310	-
Дизельный (ДД)	Холостой ход	120	90	31	50
	Промежуточная нагрузка	30	420	1020	60
	Предельная нагрузка	60	300	840	1200

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 расхода растворителя, его свойств и свойств пленкообразующей основы, объема отсасываемого из камеры воздуха. Наиболее характерные значения концентраций ЗВ изменяются в следующих пределах (в мг/м³): 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.

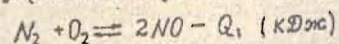
2.2.5. Резка металлов

Наиболее распространены два вида тепловой резки: кислородная (газовая) и газэлектрическая. 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. Газэлектрическая 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 резак.

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

Основными загрязняющими веществами при резке являются аэрозоль, по химическому составу состоящий из оксидов металлов, NO_x , CO, озон. В зависимости от условий дуговой резки и объема аспирационного воздуха концентрация аэрозоля изменяется в пределах 0,2+2,0 г/м³; наибольшие концентрации аэрозоля (выше 0,6 г/м³) имеют место при резке сплавов. Концентрации газов составляют (в мг/м³): NO_x - 10+60 (соотношение $NO/NO_2 = (2,5+3):1$); CO - 5+12, O_3 - 0,1+3,0. Объем выбросов - 10000-20000 м³/ч.

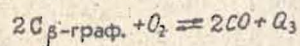
Механизм образования NO при дуговой резке достаточно сложен и в упрощенном варианте может быть представлен схемой:



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 ред. В.Ф.Максимова, И.В.Вольфа. М.: Лесная промышленность, 1989).

Для производства мебели характерны выбросы, аналогичные по качественному составу выбросам от окрасочных камер. Качественный 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+3,25	бутанол	6,0
			бутилацетат	6,0
			этилацетат	6,0
			этанол	10,6
			ксилол	15,8
			толуол	15,8

Продолжение табл.7

Материал	Марка	Расход, кг/ч	ЗВ	Количество, % от массы материала
Лак	ПЭ-246	1,45+4,42	этилцеллозольв	2,0
			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
Нитрозмаль	НЦ-25	0,92+2,32	бутилацетат	7,9
			ацетон	3,2
			бутанол	15,0
			этанол	10,0
			толуол	15,0
Разравнивающая жидкость	РМЕ	0,20+0,64	бутилацетат	15,0
			этилацетат	20,0
			бутанол	4,0
			этанол	54,0
			бутилацетат	1,0
Полировочная вода	18	0,08+0,245	этилацетат	2,0
			бутанол	1,0
			бензин	20,0
			этанол	15,0
			бутилацетат	1,0

3. СОКРАЩЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ ПУТЕМ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В основе совершенствования технологических процессов лежит информация о механизме образования ЗВ. Ниже на отдельных примерах рассмотрены технологические методы сокращения выбросов некоторых ЗВ. С методами сокращения выбросов H_2S , метилсернистых соединений, растворителей можно ознакомиться в учебнике "Очистка и рекуперация промышленных выбросов" (Под ред. В.Ф.Максимова, И.В.Вольфа. М.: Лесная пром-сть, 1939).

3.1. 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 373-673 К 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 λ , представляющий собой отношение объема рециркулирующих газов к общему объему их и смеси воздуха. Влияние λ на степень снижения выхода 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 NO в эксплуатационных условиях на 30-35% можно осуществить без какой-либо реконструкции.

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 $\lambda \approx 25\%$.

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 ($\lambda = 0,70-0,95$), 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 O_2 ($\lambda = 1,2+1,5$), протекает при более низкой температуре, поэтому во вторичной зоне горения оксиды азота практически не образуются.

При работе на мазуте и значении $\lambda = 0,90$ 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%. Испытания 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 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 сжигания - до 29 доллар /т.

Таблица 8

зависимость степени снижения выхода NO_x (2)
от величины коэффициента рециркуляции (2)

$\alpha, \%$	Концентрация кислорода, %	$\eta_{NO_x}, \%$
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

Таблица 9

Снижение выхода NO_x при двухстадийном сжигании

Мощность котла, МВт	Концентрация NO_x , г/м ³		$\eta_{NO_x}, \%$
	нормальный режим	двухстадийное сжигание	
Природный газ			
78	0,28	0,14	50
160	0,55	0,23	42
230	0,40	0,18	45
260	0,64	0,17	27
418	0,49	0,28	57

Сокращение выбросов диоксида серы (SO_2) осуществляется в следующих направлениях:

– предварительная обработка топлив с целью извлечения из них серы на специализированных предприятиях или непосредственно на ТЭЦ;

– связывание серы в процессе сжигания топлива.

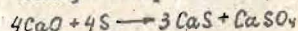
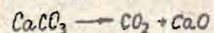
Первое направление обычно применяется для обессеривания мазута, который подвергается при этом каталитической гидрообработке при температуре 633–693 К и давлении 10,0–15,0 МПа. В качестве катализатора используют сульфиды кобальта, никеля, молибдена, нанесенные на оксидоалюминиевую основу. На поверхности 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.

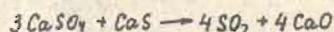
Известны различные варианты обессеривания топлив.

Второе направление снижения выбросов заключается в новой технологии сжигания жидкого и твердого топлива, в частности, в кипящем слое твердых частиц ($CaCO_3$, 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 CaS и $CaSO_4$ в регенераторе при $T = 1373$ К приводит к образованию концентрированного SO_2 :



Оксид кальция возвращается в топку, а поток газов, содержащий SO_2 (10%об.), удовлетворяет требованиям к сырью для производства серной кислоты и серы. Реализация способа возможна на строящихся предприятиях и вблизи комбинатов по производству серной кислоты.

Продолжение табл.9

Мощность котла, МВт	Концентрация NO_x , г/м ³		I_{NO_x} , %
	нормальный режим	двухстадийное сжигание	
Мазут			
73	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
250	0,70	0,34	48
265	1,04	0,70	67
565	0,84	0,69	83

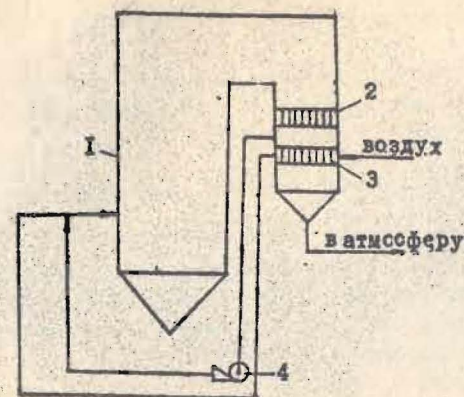


Рис.3.1. Схема рециркуляции:

1 - топка; 2 - экономайзер; 3 - воздухоподогреватель;
4 - дымосос

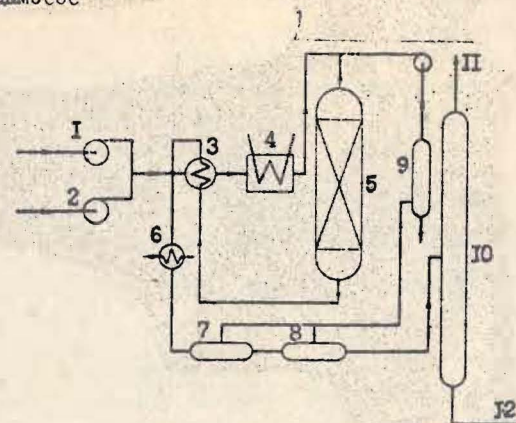


Рис.3.2. Принципиальная технологическая схема получения на НПЗ котельного топлива из сернистой нефти с пониженным содержанием серы: 1 - тяжелая фракция нефти; 2 - водород; 3 - теплообменник; 4 - печь; 5 - реактор; 6 - охладитель; 7,8 - сепараторы водорода; 9 - абсорбер сероводорода; 10 - отгонная колонна; 11 - газообразное топливо для внутреннего потребления; 12 - котельное топливо с пониженным содержанием серы.

Возможны и другие способы (рис.3.4) сокращения выбросов SO_2 , например, по способу LIFAC и др.

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

3.2. 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 загрузке материалов в печь может быть достигнуто за счет предварительного извлечения из них оксидов, 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 комплексе с пылегазоочистным оборудованием. Типовая схема очистки выбросов включает сбор газов через крышу печи. С учетом высокой температуры отходящих газов к ним добавляют воздух (100%-й избыток) с целью термического дожигания CO; для осуществления реакции окисления CO достаточно поддерживать зону высокой температуры в течение $0,25 \pm 0,5$ с. Затем газы охлаждаются в холодильнике или простым разбавлением холодным воздухом и н. травляют в электрофильтр или рукавный фильтр.

3.5. Сокращение выбросов NO_x при плазменной резке металлов

Сократить выход 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 NO_x только при достаточно больших количествах, что неприемлемо для плазменной резки, так как при этом процесс становится, по существу, аналогичным газовой резке.

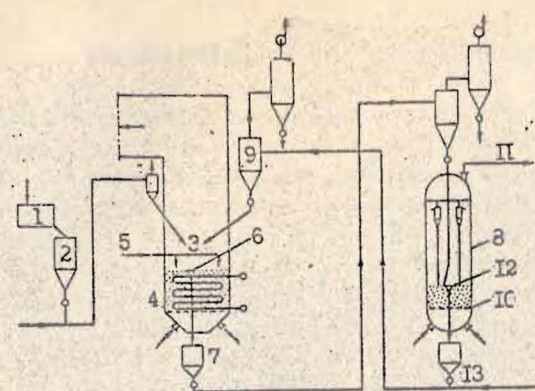


Рис.3.3. Принципиальная технологическая схема сжигания сернистого мазута в кипящем слое частиц известняка: 1 - дробилка; 2 - бункер для подготовленной фракции; 3 - топочное устройство котлоагрегата; 4 - беспровальная решетка; 5 - подача мазута; 6 - переливное устройство; 7 - бункер отработанного известняка; 8 - регенератор; 9 - циклон для улавливания регенерированной CaO ; 10 - беспровальная решетка регенератора; II - газы с содержанием SO_2 ; 12 - переливное устройство регенератора; 13 - бункер регенерированной окиси кальция.

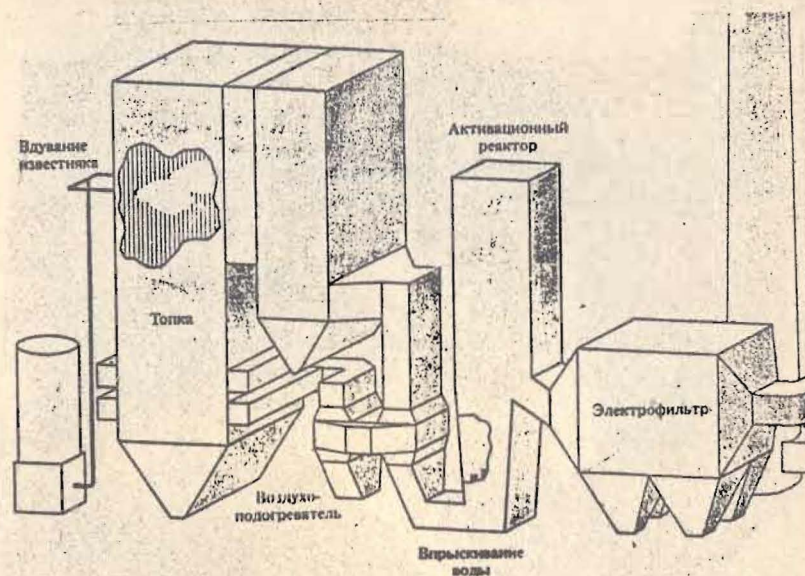


Рис.3.4. Сокращение выбросов SO_2 по способу LIFAC

Более эффективным способом сокращения выхода 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 NO_x в аспирационном воздухе в среднем для NO_x - на 55%, NO - 50,2%, NO_2 - 58,7%.

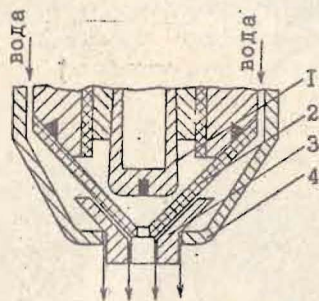


Рис.3.5. Плазматрон для воздушно-водяной плазменной резки: 1 - электрод; 2 - сопло внутреннее; 3 - сопло наружное (водяное); 4 - кожух.

С целью снижения выхода аэрозоля разработана технология плазменной резки в воде.

4. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

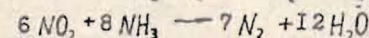
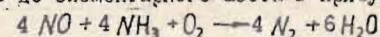
В настоящее время в промышленности применяются следующие методы очистки и обезвреживания отходящих газов: абсорбционный, адсорбционный, каталитическое дожигание, сжигание в пламени. Каждому из методов присущи определенные недостатки и преимущества, характерная область применения. Теоретические основы методов изложены в учебном пособии "Теоретические основы охраны окружающей среды. Охрана атмосферного воздуха." (Исаянов Л.И., Григорьев Л.Н., Лезин А.В., Буренина Т.И. ЛТИ ЦБН. Л.: 1991, 75 с.). Типовые схемы - в учебнике "Очистка и рекуперация промышленных выбросов (под ред. В.В.Максимова, И.В.Вольфа. М.: Лесная промышленность, 1969).

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 NO_x предусматривает их каталитическое восстановление до элементарного азота в присутствии аммиака:



В качестве катализатора применяют палладиевый (П-3, П-4), а также пентаоксидванадиевый. Эффективность обезвреживания составляет 80-90% и достигается при мольном соотношении NO_x/NH_3 порядка 1,0 в диапазоне температур 310-400 °С. Принципиальная схема установки обезвреживания NO_x приведена на рис.4.1.

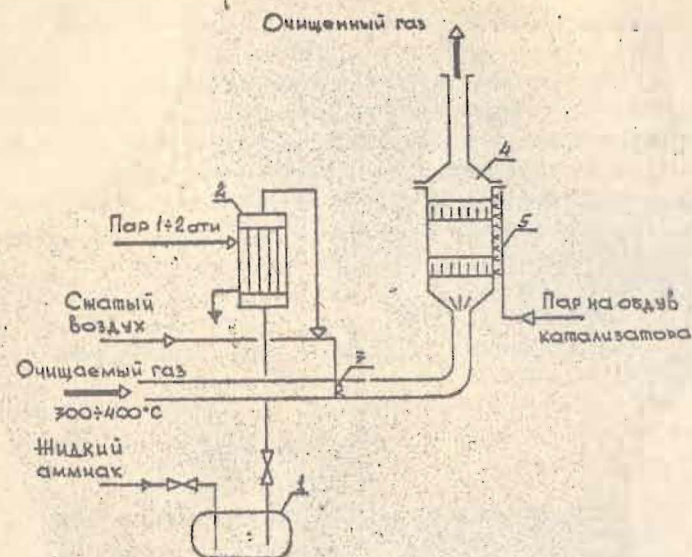


Рис.4.1. Схема установки обезвреживания NO_x

Жидкий аммиак из резервуара I подается в испаритель 2, откуда газообразный аммиак, смешиваясь с 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 воздухоподогреватели 5 для удаления пыли и летучей золы с поверхности катализатора.

При очистке дымовых газов ТЭС, работающих на газообразном топливе, такие установки располагают обычно перед воздухопод-

гревателем. 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 NO_x зависит от удельного расхода обезвреживаемого газа на 1 м^3 катализатора и соотношения NH_3/NO_x . При увеличении этого соотношения эффективность восстановления возрастает, однако, при этом увеличивается расход непрореагировавшего аммиака.

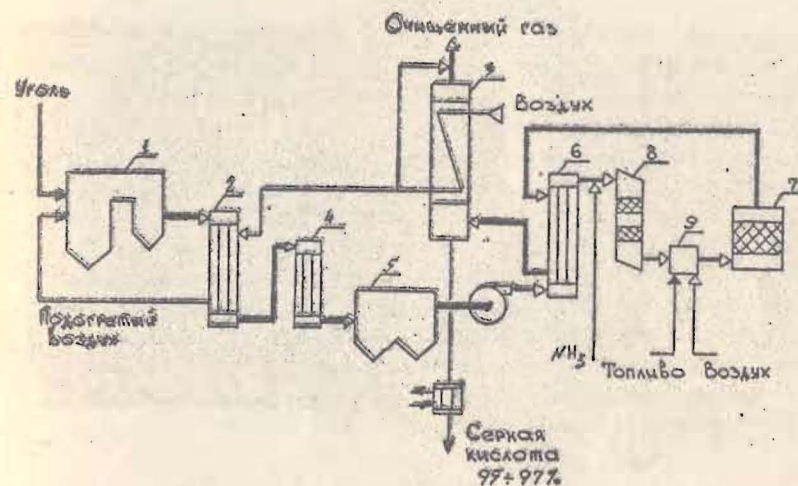


Рис.4.2. Схема установки обезвреживания NO_x и SO_x

Для одновременного удаления из отходящих топочных газов NO_x и 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 $473 \pm 513 \text{ K}$

поступает в рукавный фильтр 5. Холодильник 4 предназначен для дополнительного охлаждения газа, когда температура его после воздухоподогревателя выше 513 К. Остаточная концентрация пыли в газе после фильтра — не более 5 мг/м³. После фильтра очищаемый газ нагревается в теплообменнике-рекуператоре 6 до температуры порядка 365 К отходящим газом после конвертора 7. Смесь аммиак — воздух вводится в очищаемый газ перед реактором 8, в котором NO_x восстанавливаются до азота. Непрореагировавший аммиак сгорает в конверторе 7 с образованием азота. Отходящий газ перед поступлением в конвертор 7 дополнительно подогревается с использованием топки 9 до температуры 683–693 К. В конверторе около 95% SO_2 окисляется в триоксид серы (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 NO_x , при этом SO_3 гидролизуется в серную кислоту. Далее газ дополнительно охлаждается до 373 К в башне 3, в которой серная кислота конденсируется и концентрируется на внутренней поверхности стеклянных труб, охлаждаемых снаружи атмосферным воздухом, нагреваемым при этом до 463 К. 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 NO_x по этой схеме составляет 95%.

Для очистки дымовых газов от SO_2 наиболее распространен известковый (известняковый) метод, основу которого составляют следующие реакции:

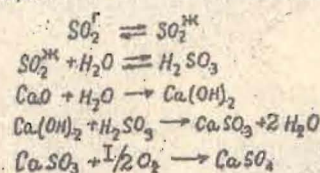


Схема установки, работающей по этому методу, приведена на рис. 4.3. Как видно из представленных реакций и схемы, нет возможности допустить в качестве конечного продукта

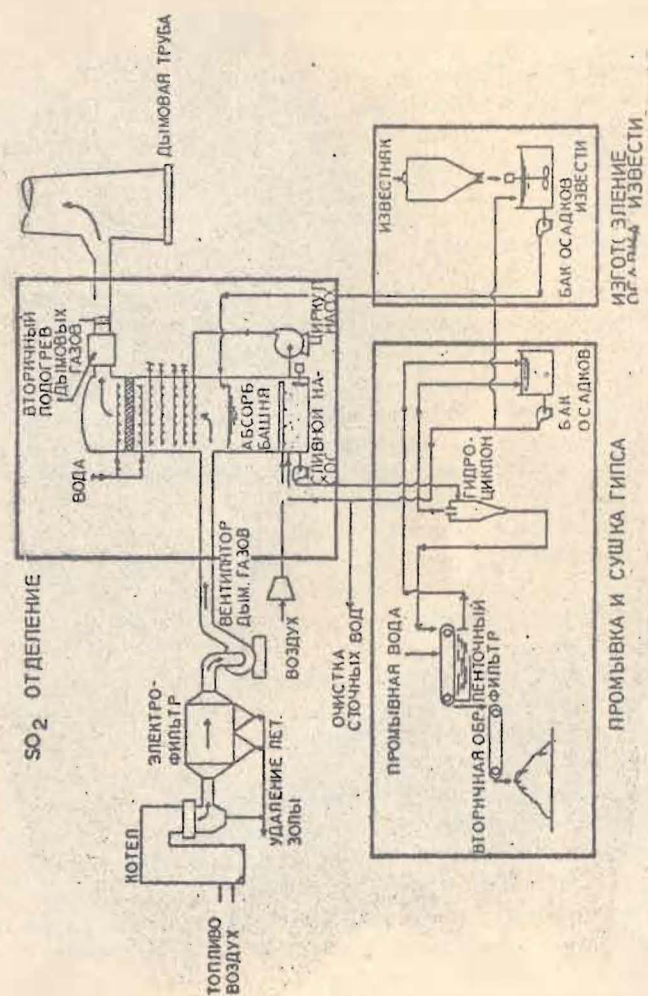


Рис. 4.3. Схема известковой (известняковой) метода очистки дымовых газов от сернистого ангидрида

достаточно качественный и пользующийся спросом гипс. Реализация стадии окисления сульфита кальция достигается путем подачи воздуха и добавок катализатора; в отсутствии катализатора степень окисления сульфита кальция составляет в среднем 17,6%; эффективность очистки газов от SO_2 — 87,6%.

В настоящее время все большее внимание привлекает полусухой известняковый способ очистки газов от SO_2 , позволяющий получать конечный продукт в виде пыли.

4.2. Обезвреживание вентиляционных выбросов от паров органических веществ

В тех случаях, когда в вентиляционных выбросах содержатся одноклассные загрязняющие вещества, плохо растворимые в воде, с концентрациями не менее $1,5-2,0 \text{ г/м}^3$, 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 сольвента или бензина, уайт-спирита, толуола и др.

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

Типовая технологическая схема каталитического дожигания углеводородов приведена на рис.4.4. Выбросы, поступающие на установку, подаются вентилятором I 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 $523-573 \text{ К}$, а для алифатических углеводородов — $473-523 \text{ К}$ 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/м^3 и более (в единицах СН) установка является автотермичной и не требует дополнительного тепла. Эффективность окисления углеводородов в реакторе может достигать 95-99%; продуктами окисления являются CO_2 и H_2O . В результате реакции окисления выделяется тепло и повышается

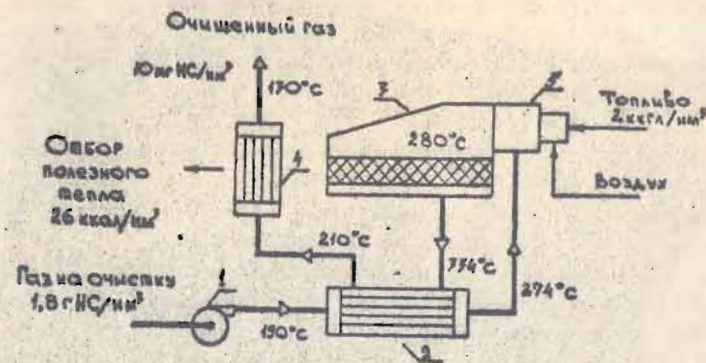


Рис.4.4. Схема каталитического дожигания углеводородов

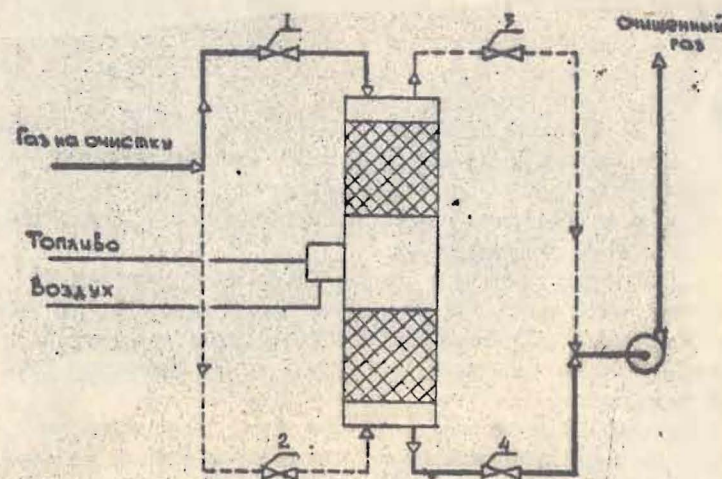


Рис.4.5. Схема нестационарного каталитического дожигания.

ется температура отходящих из реактора газов. Значение температуры зависит от природы и концентрации углеводородов в газе. Алифатические и ароматические углеводороды дают приращение температуры около $30+35^{\circ}$ на 1 г/м^3 , спирты и сложные эфиры — около $15+25^{\circ}$ на 1 г/м^3 .

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.

Альтернативным вариантом рассмотренной технологии является способ, предусматривающий использование регенеративного теплообмена для нагревания очищаемого газа до температуры катализатора, что позволяет повысить эффективность использования тепла до 95% по сравнению с 70–75% для рекуперативных теплообменников в схеме, приведенной на рис. 4.4. Принципиальная схема этого варианта приведена на рис. 4.5. Установка включает реактор с двумя (или одним) слоями насадки и расположенной между ними топкой, вентилятор и запорные клапаны для управления движением газовых потоков. Насадки состоят из катализатора и инертного материала с высокой теплоемкостью. При работе установки положение клапанов периодически изменяют каждые 3–6 мин., обеспечивая прохождение очищаемого газа через слои насадки попеременно либо нисходящим, либо восходящим потоком.

Другим вариантом технологии, приведенной на рис. 4.4, 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 настоящее время получает распространение адсорбционно-каталитический метод. Согласно этому методу поглощение ЗВ осуществляется на адсорбентах-катализаторах, регенерируемых с протеканием реакции глубокого окисления в том же аппарате в разных аэродинамических и температурных режимах.

Термический метод обезвреживания вентиляционных выбросов от паров углеводородов применяется только для небольших объемов (не более $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$) с концентрацией ЗВ не менее $2+3 \text{ г/м}^3$; для обезвреживания низкоконцентрированных выбросов метод не находит практического применения.

5. УТИЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Под утилизацией отходов понимают комплексную их переработку с целью получения промышленной или другой продукции. Утилизация тесно связана с рациональным использованием природных ресурсов.

Успешное решение вопросов утилизации приведет 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, требует 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. 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 используются представления об удельной поверхности. Однако таких отдельных показателей часто недостаточно при прогнозировании сложных ВМ. На основании их нельзя представить разнообразные показатели целевого продукта, предусмотрен-

ные соответствующими стандартами. Поэтому при прогнозировании активности ВМ в нужном направлении целесообразно использовать комплексные критерии, например, коэффициенты основности (K_o), качества (K_k), силикатный модуль (M_o) 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:

$$K = S_{гг} \cdot n,$$

где n - число функциональных групп; $S_{гг}$ - 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 иного 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 вышесказанного 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 как 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 исходить из сравнения эксергетических к.п.д.; в простых случаях возможно использование так называемого коэффициента энергичности процесса (КАП):

$$КАП = \frac{E_{ф}}{E_{т}},$$

где $E_{ф}$ - фактические энергозатраты в системе; $E_{т}$ - теоретические (минимально необходимые) энергозатраты в системе.

Следует, однако, иметь в виду, что данные критерии предполагают только качественную оценку той или иной технологии. Для получения количественных показателей эффективности и степени совершенства конкретной технологической системы рекомендуется использовать термoeкономические критерии, являющиеся комбинацией термодинамического анализа и экономической оптимизации. В частности, термoeкономическим критерием может быть такой, который учитывает эксергию, оборудование и другие затраты в денежных единицах.

В настоящее время в мире и в РБ, в частности, накоплен достаточный опыт по утилизации ЗМ. Особенно это относится к таким многотоннажным ЗМ, как зола 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 ЗМ, можно отметить, что в мировой практике многотоннажные отходы в основном стремятся использовать в качестве сырья в промышленности по производству строительных материалов, производства малочесных товарных продуктов, сельском хозяйстве; горючие ЗМ реализуются в качестве топлива. Для малотоннажных ЗМ имеется тенденция к замене ими (после соответствующей обработки) дорогостоящих материалов (например, корбентов, катализаторов и т.д.).

Разработка и внедрение систем утилизации ЗМ 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 ЗМ и возможностей их реализации. Правильное размещение различных производств в географическом и экологическом отношении 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.

В рамках данного курса рассматриваются технологии утилизации золошлаковых отходов от сжигания углей, пластмассовых отходов, лигнинсодержащих материалов, отходов плазменной резки металлов и лакокрасочных покрытий.

5.1. Утилизация золошлаковых отходов

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 отличаются от системы сжигания топлива разным способом. Зола

удавливается в золоуловителях - сухих или мокрых. Для удаления шлака из бункеров котлоагрегатов используют шлакоудаляющие устройства разных конструкций со шнековой и скребковой подачей или шламосмыльные 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 - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, который при температуре 723-923 К разлагается с образованием $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - метаклинита. При температуре 1173 К и выше образуется фаза муллита - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В диапазоне температур 873-1273 К имеет место разложение 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 - $B, Mo, Ge, Ga, U, As, W, Hg, Zn, Pb, Ni, Co, F$ и др.

Различают зола основные (содержание свободного CaO до 30%, общего CaO - до 50-60%) и кислые (содержание общего SiO_2 менее 10%, кислых оксидов не менее 70-80%).

Фракции золошлаковых материалов (ЗМ) различаются по составу. Во фракциях 15-20 мкм и менее преобладают $SiO_2, Al_2O_3, K_2O, SO_2$. Более крупные карбонаты преобладают в крупных фракциях. Фракций одной и той же зола представлены, как правило, одним набором минералов; но относительное содержание их в разных фракциях существенно отличается. Минералы типа двухкальциевого силиката и монакальциевого алюмината распределяются равномерно. Содержание CaO в крупной фракции больше, чем в мелкой.

Основные показатели, характеризующие свойства ЗМ и позволяющие оценить возможность их полезного использования, изменяются в широких пределах: пористость - 0,5-85%, плотность - 1,6-3,4 г/см³. Нестабильность отечественных параметров, а также химического состава ЗМ, их недостаточная изученность как

сырьевого материала является одной из причин ограниченного использования в промышленности ЗМ.

При установлении степени пригодности ЗМ 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 СаО ЗМ разделяют на три группы. К первой группе относятся активные ЗМ с общим содержанием СаО в пределах 20-60% и свободного СаО до 30%. Такие ЗМ 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 ЗМ 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 ЗМ — производство изделий, твердеющих при тепловой обработке с активизаторами. К третьей группе относятся ЗМ, характеризующиеся высоким содержанием оксидов кремния и алюминия и низким (до 1%) содержанием оксидов кальция и магния. В связи с этим такие инертные ЗМ используют в дорожном строительстве, производстве кирпича, зольного гравия.

При оценке ЗМ важно учитывать также содержание в них серы; возможные пределы содержания серы в единицах SO_2 следующие: первая группа — 0,5+12,5%; вторая группа — 0,5+3,5%; третья группа — 0,5+2,5%.

Основными направлениями утилизации ЗМ являются: производство цемента, кирпича, легкого бетона, легких блоков, теплоизоляционной засыпки, строительство дамб золошлакоотвалов ТЭС и дорог, производство химических удобрений и применение для известкования кислых почв.

5.2. Утилизация пластмассовых отходов

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.

Отходы пластмасс (ОПМ) классифицируют: по составу — поли-

эфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные и др.; по источникам образования — заполимеризовавшаяся 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.

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 м³ газов.

Более рациональным способом утилизации ОПМ является их пиролиз. При реализации этого способа из ОПМ можно получить такие продукты как метан, монооксид углерода, водород, хлорид водорода, мономеры, топливо. Пиролиз 20000 т ОПМ обеспечивает экономию 10000 т нефти.

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.

5.3. Утилизация отходов гальванического производства

В этом производстве твердые (пастообразные) отходы образуются при реагентной очистке сточных вод. По химическому составу отходы в зависимости от технологии нанесения покрытий и 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 железистоокисных пигментов). В пастообразном состоянии (влажность 60+80%) отходы применяют в производстве черепицы и керамики, облицовочных плиток. Отходы в порошкообразном состоянии утилизируются при изготовлении стекла, облицовочных плиток. Во всех случаях утилизации отходы используются только как добавки в количестве 1+3% от массы

сырьевой шихты. Более полное использование отходов достигается при их смешении и последующем обжиге с силикатами, в результате чего получают нерастворимые отвержденные блоки для использования в строительстве.

5.4. Утилизация нефтеотходов

Нефтеотходы (НО) накапливаются после использования в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей и при извлечении нефтепродуктов из сточных вод. НО могут быть использованы в качестве отощающей добавки (вместо опилок) в производстве кирпичей, для обеспечения вспучиваемости в производстве керамзита, для строительства дорог с асфальто-бетонным покрытием. НО добавляют в уголь при его транспортировке с целью уменьшения выветривания и предотвращения смерзания. Кроме того НО используют для укрепления песчаного слоя почвы. 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.

5.5. Утилизация отходов 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+83,6% состоят из оксидов железа и характеризуются сравнительным постоянством параметром пространственной структуры.

С учетом состава ОТР и их физикохимических свойств они могут быть утилизированы в качестве железистого пигмента, в производстве шпатлевок, катализаторов, коагулянтов, ферритов и др.

Для получения железистого 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 3-10% 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: удаление ВВ, сушка ОТР, размол, прокаливание ОТР.

5.6. Утилизация веществ из газообразных отходов

Утилизация диоксида серы. В последнее время для утилизации SO_2 получил распространение адсорбционный метод. Технологическая схема процесса, разработанного фирмой "Литахи", представлена на рис. 5.1. Отходящие газы из котельной 1, прежде чем поступить в дымовую трубу 5, проходят через пылеуловитель 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 кислой средней, далее низкой концентрации и, наконец, водой. Жидкость, получаемая при промывке, является 20%-й 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. м³/ч для очистки газов от агрегата мощностью 55 мвт, работающего на мазуте с содержанием серы 1,6%, состоит из 5 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. 5.2). 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. м³/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/м³ газа. В зависимости от концентрации сероводорода в исходном газе скорость потока в адсорбере выбирается в пределах 0,3-0,6 л/см²·мин.

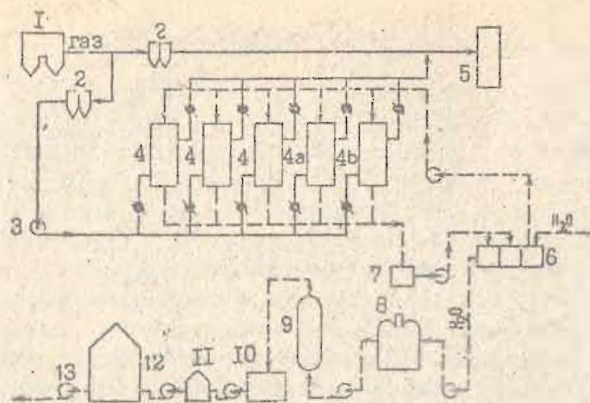


Рис.5.1. Схема утилизации диоксида серы по методу "Хитачи":

1 - котельная; 2 - пылеуловитель; 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.

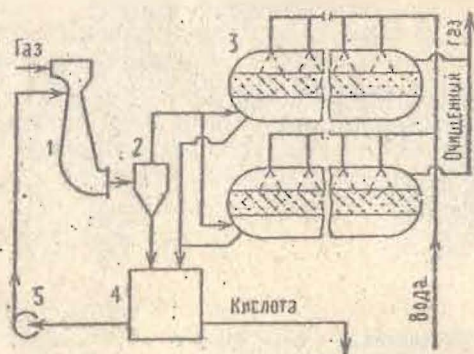
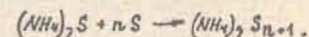


Рис.5.2. Схема утилизации диоксида серы по методу "Лурги":

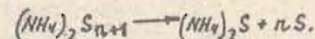
1 - скруббер Вентури; 2 - сепаратор; 3 - адсорберы; 4 - сборник кислоты; 5 - циркуляционный насос.

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:

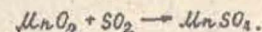


Отработанный раствор разлагают острым паром (398 К, $2 \cdot 10^5$ Па) с выделением серы чистой выше 99,9%:

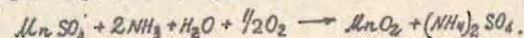


Сернистый аммоний при пропарке разлагается, но выделяющиеся пары аммиака и сероводорода конденсируют и возвращают в процесс. Уголь промывают водой, в результате чего удаляется большая часть побочных продуктов реакции $[(NH_4)_2CO_3]$. Остаточное количество сернистого аммония отпаривают в течение 6 ч, конденсируют и разбавленный раствор его возвращают в процесс.

Для утилизации сероводорода и диоксида серы может быть использован хемсорбционный метод с применением в качестве сорбента оксидов железа, кальция и др. В частности представляется целесообразным при утилизации SO_2 использовать активированный диоксид марганца (MnO_2). При введении в поток газа мелкоизмельченного MnO_2 при температуре 681 К имеет место реакция:



Сорбционная активность MnO_2 по SO_2 составляет 25-37%. Сульфат марганца и остаточный 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 MnO_2 , гипс - как товарный продукт.

Капитальные затраты на установку производительностью 160000 м³/ч/концентрация SO₂ -0,15%об./ составляет 15,5 млн. долларов; выход сульфата аммония - 400 т/сутки. При реализации сульфата аммония достигается прибыль около 2 млн. долларов в год.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

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

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

Максимов В.Ф., Григорьев Л.Н. Научные основы безотходной технологии: Учебное пособие /ЛТА. Л., 1979. 112с.

Вальдберг А.Ю., Исянов Л.М., Тарат Э.Я. Технология пылеулавливания. Л.: Машиностроение, 1985. 192с.

Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справ. издание в 2 ч. /Пер. с англ.; Под ред. Кальверта С., Инглунда Г.М. М.: Металлургия, 1988. 1472с.

Бретинайдер Б., Курфюст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений. Технология и контроль /Пер. с англ.; Под ред. А.Ф. Туболкина. Л.: Химия, 1989. 288с.

Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1988. 312с.

Исянов Л.М., Григорьев Л.Н., Левин А.В., Буренина Т.И. Теоретические основы охраны окружающей среды /Охрана атмосферного воздуха/. Учебное пособие /СПбТИ. ЦЕП. СПб., 1991. 75с.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Предисловие.....	3
I. ОСНОВЫ ОРГАНИЗАЦИИ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	5
I.1. Основные направления ресурсосберегающей технологии..	-
I.2. Классификация промышленных отходов и их нормирование.....	7
I.3. Оценка уровня "безотходности" промышленного предприятия.....	10
2. ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНЫХ ПРОИЗВОДСТВ КАК ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА.....	15
2.1. Сжигание топлива.....	15
2.1.1. Образование оксидов серы.....	16
2.1.2. Образование оксидов азота.....	17
2.1.3. Образование оксидов углерода.....	18
2.1.4. Образование аэрозолей.....	18
2.1.5. Образование паров органических веществ.....	19
2.2. Предприятия машиностроительного профиля.....	23
2.2.1. Литейное производство.....	23
2.2.2. Гальваническое производство.....	25
2.2.3. Автотранспорт.....	26
2.2.4. Окрасочные камеры.....	26
2.2.5. Резка металлов.....	26
2.3. Предприятия по переработке древесины.....	28
3. СОКРАЩЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ ПУТЕМ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	28
3.1. Сокращение выбросов оксидов азота и серы при сжигании топлив.....	34
3.2. Сокращение выбросов в литейном производстве.....	34
3.3. Сокращение выбросов NO _x при плазменной резке металлов.....	37
4. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И РЕКУПЕРАЦИИ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ.....	37
4.1. Обезвреживание выбросов от оксидов азота и серы.....	42
4.2. Обезвреживание вентиляционных выбросов от паров органических веществ.....	45
5. УТИЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	48
5.1. Утилизация золошлаковых отходов.....	50
5.2. Утилизация пластмассовых отходов.....	50

Б.3.Утилизация отходов гальванического производства...	51
Б.4.Утилизация нефтеотходов.....	52
Б.5.Утилизация отходов тепловой резки металлов.....	—
Б.6.Утилизация веществ из газообразных отходов.....	53
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	56

Лев Николаевич Григорьев
Татьяна Ивановна Буренина

ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНЫХ ПРОИЗВОДСТВ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

Часть I

Учебное пособие

Редактор Н.П.Новикова
Техн.редактор Л.Я.Титова

Темплан 1994, поз.19

Лицензия ЛР № 020410 от 12.02.92,
подп. к печати 8.06.94. Формат 60х84/16. Бумага тип. №3.
Печать офсетная. Усл.печ.л. 3,25. Усл.кф.—отт. 3,37. Уч.—изд.л. 3,5.
Тираж 300 экз. Заказ 23 Изд. №19. Цена "С" 19.

Ротапринт Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург,
ул. Ивана Черных, д.4.