

ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ПОПЕРЕДЖЕННЯ ТА СКОРОЧЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВИКИДІВ

Для попередження забруднення водойм, атмосферного повітря і ґрунту слід, перш за все, використовувати технологічні ресурсозберігаючі методи, які представляють сукупність технологічних і конструктивних заходів, що передбачають істотне скорочення кількості викидів і їх токсичності в навколишнє середовище без зниження якості і кількості цільового продукту. Технологічні ресурсозберігаючі методи попередження і скорочення промислових викидів розвиваються в наступних напрямках: вивчення механізму утворення токсичних речовин і вдосконалення на його базі технологічних процесів; вдосконалення конструкцій обладнання; заміна токсичних матеріалів на менш токсичні або взагалі не токсичні; розробка безводних і непилячих технологічних процесів, а також систем регенерації і рекуперації сировинних та інших матеріалів з промислових викидів.

Зменшення промислових викидів шляхом вдосконалення технологічних процесів

Основні закономірності розвитку технологічних методів

Найбільш важливим напрямком розвитку технологічних методів і його першоосновою є вивчення механізму утворення шкідливих речовин, який є вихідним і направляючим матеріалом при виборі і подальшій розробці відповідних технологічних заходів. Формальним вираженням механізму утворення шкідливих (і побічних) речовин є кінетичне рівняння, що розкриває кінетичні закономірності процесу. Знання таких рівнянь відкриває можливості об'єктивного управління ними, дозволяє ставити і вирішувати питання інтенсифікації відповідних процесів або зворотні завдання (в частині зменшення викидів). У зв'язку з цим встановлення кінетичних закономірностей є необхідною умовою при розробці тих чи інших заходів, спрямованих на зменшення утворення токсичних речовин. Для конкретних умов проведення процесу встановлення механізму утворення шкідливої речовини дає можливість

розрахувати його рівноважний вихід. Особливо важливим параметром при цьому є константа рівноваги, за величиною якої можна судити про принципову можливість появи відходів в технологічному процесі і визначити максимальну для конкретних умов їх кількість.

Для розрахунку виходу відходів використовуються теоретичний і практичний матеріальні баланси. Теоретичний матеріальний баланс розраховується на основі стехіометричного рівняння хімічної реакції. Для його складання досить знати рівняння реакції, молекулярні маси компонентів і їх маси у вихідній сировині. Теоретичний баланс найчастіше використовується для визначення газоподібних втрат у простих процесах, наприклад розкладання. Практичний матеріальний баланс враховує склад вихідної сировини і всіх продуктів виділення, включаючи і цільову продукцію, кількісні співвідношення, ступінь перетворення, швидкість утворення побічних продуктів і т.д. практичний матеріальний баланс використовується для оцінки втрат в складних процесах. При проведенні складних технологічних процесів, що супроводжуються виділенням досить великої кількості різноманітних токсичних речовин, доцільно визначати їх загальний вихід за індивідуальним компонентом.

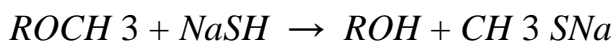
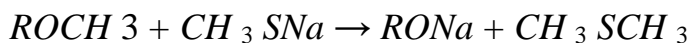
Оскільки в реальному технологічному апараті існують поля фізичних величин, рівняння балансів правильніше записувати для елементарного обсягу апарату. Тільки в цьому випадку можна використовувати справжні, а не середні фізичні величини. Інформація про механізм утворення шкідливих речовин в технологічному процесі дозволяє розробити заходи щодо їх скорочення шляхом зміни в потрібному напрямку і підтримки на необхідному рівні наступних параметрів і факторів: температури, тиску, концентрації реагентів, ступеня рециркуляції технологічних потоків, типу і концентрації каталізатора, селективності процесу. Скорочення викиду шкідливих речовин досягають, зменшуючи число стадій процесу, поєднуючи їх в одному апараті, застосовуючи менш токсичні реагенти або реагенти, що сприяють утворенню менш шкідливих речовин. На базі кінетичної моделі утворення шкідливої речовини створюються передумови для оптимізації процесу, тобто для визначення конкретних умов

проведення процесу, що дозволяють отримати мінімально (або максимально) можливу кількість шкідливої речовини в рамках значень технологічних факторів, обумовлених технологічним регламентом.

Нижче на прикладах механізму утворення сірчистих речовин, формальдегіду і діоксиду азоту розглянуті деякі технічні заходи щодо скорочення їх викиду. Аналогічний підхід до вирішення питання може бути поширений і на інші речовини, що виділяються в різних виробництвах.

Зменшення викидів при варінні целюлози за сульфатним методом

Сірковмісні сполуки в процесі варіння целюлози за сульфатним методом утворюються внаслідок хімічних реакцій:

$$k_1$$

$$k_2$$


де R - структурна одиниця лігніну;

k_1 і k_2 — константи швидкостей реакції.

Відповідно до цих реакцій вихід сірковмісних сполук при варінні целюлози визначають такі фактори, як витрата активного луку ($NaOH + Na_2S$), сульфідність ($\frac{Na_2S}{NaOH+Na_2S} * 100$), гідромодуль та ін.

Вихід метилсірчистих сполук можна істотно скоротити, якщо в котел ввести похідні антрахінона. При цьому вихід метилмеркаптану при варінні сосни знижується на 28 %, диметилсульфіду на 17 % і відповідно на 52 і 86 % при варінні берези.

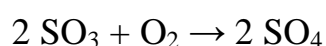
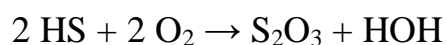
Проведення варильного процесу в два етапи (на першому етапі з водою, на другому з лугом) дозволяє скоротити забрудненість здувних газів, а отже, і конденсатів. Такі варіння мають місце при виробництві високоякісних марок целюлози.

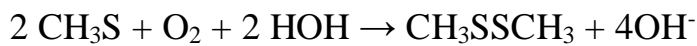
Однак слід зазначити, що передгідроліз призводить приблизно до двократного зниження виходу метилсірчистих компонентів тільки при варінні деревини, гідролізуючі гемі-целюлози якої містять велику кількість легковідщеплюючих метоксильних груп (близько 0,7 % до маси деревини). Значно зменшити забруднення навколишнього середовища (атмосферного повітря та водойм) можна шляхом раціонального використання продуктів здувок, зокрема підскипидарної води, у складі якої міститься значна кількість метанолу та сірковмісних сполук. Відповідні дослідження дають підставу вважати, що основні компоненти які містяться в підскипидарній воді не повинні чинити шкідливого впливу на склад основної продукції. Більш того, за певних умов вони сприяють підвищенню якості і виходу целюлози.

Викид сірковмісних речовин в процесі варіння целюлози по сульфатному методу може бути зведений до мінімуму при використанні диметилсульфоксиду (ДМСО) в якості основного варильного реагенту або речовин, що не містять сірку, наприклад тетрагідрофурилового спирту. При вирішенні питання про зниження викидів сірковмісних речовин становить інтерес обробка лугу чистим киснем безпосередньо в варильному котлі.

Скорочення викидів при випаровуванні лугів сульфатцелюлозного виробництва

Окислення лугу є одним з найбільш істотних заходів, яке значно скорочує виділення токсичних сполук сірки у вигляді сірководню і метилмеркаптану шляхом переведення їх в більш стабільні форми — тіосульфати і сульфокислоти. Такий метод скорочення викидів може бути використаний і в інших виробництвах, в яких застосовуються леткі або легкоокислювані з'єднання. Процес безпосереднього окислення сульфідів і меркаптиду в лузі можна представити наступними рівняннями:





Подають ущільнений і відстояний від мила луг і повітря в суміші з поганопахнучими газами від баків-акумуляторів, від колони для віддувки конденсатів варильного цеху, від бака-пінозбірника промивних установок, від напрямків барометричних конденсаторів випарних станцій. Сірковмісні газы частково поглинаються лугом.

Напівокислений луг збирається на першому ступені вежі і стікає в першу секцію бака-відстійника, звідки насосом подається на другий щабель окислювальної вежі. Окислений луг збирається внизу на другому ступені вежі і стікає в другу секцію бака-відстійника, звідки насосом направляється в живильні баки випарного цеху. Піна з окислювальної вежі видаляється вакуум-насосом через циклон в пінозбірнику, в якому відбувається часткове самогасіння піни в луг. Скупчений на дні пінозбірника луг перекачується в бак-відстійник. Піна зі збірника засмоктується пароежекторними піногасниками, де вона гаситься, і луг надходить в бак-відстійник.

Непрореагована в окислювальній вежі газоповітряна суміш надходить в газопромивну вежу, де послідовно обробляється промивними водами після хлорування і лугу. Ця вежа являє собою порожнистий скруббер з двозонним зрошенням і пристроєм, що оберігає від змішування рідини, що подаються на зрошення. Повітря після очищення в газопромивній вежі викидається в атмосферу.

Діючі окислювальні установки зазвичай працюють не на повну виробничу потужність. Це пов'язано з виділенням великої кількості піни (менше при прямооточних установках, більше — при протиточних) і труднощами боротьби з нею. В цьому відношенні існує оптимальна виробнича потужність установок - приблизно 3,0-3,5 м³ лугу в хвилину.

Ефективність окислення лугу і продуктивність окислювальних установок можна збільшити за рахунок застосування підвищеного тиску. При цьому

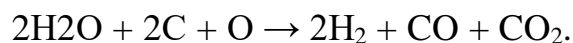
збільшується розчинність кисню і його концентрація в рідкій фазі, полегшується вирішення питання піноутворення.

Одним з істотних джерел забруднення навколишнього середовища в целюлозно-паперовій, гідролізній, деревообробній, а також ряді інших галузей промисловості є енергетичні установки, що використовують в якості палива вугілля, мазут, природний газ. При спалюванні природного палива в атмосферу крім сірчистого ангідриду викидається значна кількість оксидів азоту. Одним з найбільш поширених методів зниження кількості утворених оксидів азоту є рециркуляція продуктів згоряння в зону горіння. Зазвичай димові гази з температурою 373-673 К спеціальним рециркуляційним димососом подаються в топкову камеру. Зменшення виходу оксиду азоту за рахунок рециркуляції пояснюється зменшенням теоретичної і близької до неї максимальної температури в зоні горіння через розведення охолодженими продуктами згоряння, зниженням концентрації реагуючих речовин внаслідок розведення продуктами згоряння і швидкості реакції горіння через зниження температури і концентрації реагуючих речовин. Для оцінки процесу рециркуляції використовується коефіцієнт рециркуляції r , що представляє собою відношення обсягу рециркулюючих газів до загального їх обсягу і суміші повітря. Рециркуляція є одним з найдоступніших засобів зниження утворення оксиду азоту в топкових камерах. У ряді випадків зниження викиду NO на 30-35% в експлуатаційних умовах можна здійснити без будь-якої реконструкції. У котлоагрегатах великої продуктивності можна досягти зменшення виходу NO на 47-70 %. Це свідчить про те, що подача рециркулюючих газів більш ефективна при високих навантаженнях. Встановлено, що рециркуляція найбільш ефективна при $r = 25 \%$.

Двоступеневе спалювання палива є одним з перспективних методів, що дозволяють регулювати топкові режими і одночасно знизити утворення оксидів азоту в топкових процесах. Сутність цього методу полягає в тому, що в первинну зону горіння подають менше повітря, ніж теоретично необхідно ($a = 0,70—0,95$), в результаті чого знижується максимальна температура в зоні факела, вміст

молекулярного і атомарного кисню в ядрі факела, отже, зменшується швидкість реакції утворення оксиду азоту. Тепловідвід в первинній зоні горіння знижує температуру настільки, що заключний етап процесу горіння, коли є надлишок O_2 , протікає при більш низькій температурі, тому у вторинній зоні горіння оксиди азоту практично не утворюються. При роботі на мазуті і значенні $a = 0,90$ вміст оксиду азоту знижується на 47 %. За рахунок конструктивних удосконалень ця величина може досягати і 56 %. Подача води або пари в зону горіння є ефективним заходом, якщо введення здійснюється безпосередньо в паливно-повітряну суміш.

Водяні пари в цьому випадку грають роль інгібітора в реакції синтезу окису азоту. Це обумовлено протіканням наступної реакції:



Регенерація і рекуперація цінних компонентів з промислових викидів

Поняття регенерації та рекуперації

Під регенерацією розуміють процеси переробки технологічних відходів і матеріалів для вилучення з них тим чи іншим способом відповідно залишкових сировинних компонентів або домішок і відновлення первинних властивостей сировинних компонентів і матеріалів, що дають можливість використовувати їх в даному виробничому циклі. Рекуперація передбачає повернення (після попередньої обробки) відходів в цілому або складових їх компонентів на різні стадії основного і допоміжного виробництв; нерідко під рекуперацією розуміють отримання з відходів продуктів або сировинних матеріалів.

Методи регенерації і рекуперації вельми різноманітні. Вибір їх визначається фізико-хімічними властивостями регенованих або рекуперованих компонентів, якісним і кількісним складом сировинних і технологічних матеріалів, характером технологічних операцій і т. д. Основним критерієм при оцінці методів регенерації (рекуперації) є величина ступеня регенерації (рекуперації) — R :

$$R = \left(1 - \frac{x + y}{m}\right)$$

де m — кількість речовини, що надходить від технологічного обладнання у відходи; x, y — втрати речовини в системі регенерації (рекуперації) відповідно в рідку і газову фази.

З відомих методів регенерації можна виділити наступні: термічні (спалювання, суха перегонка, газифікація, рідкофазне окислення); іонообмінні; електрохімічні; хімічні. Найбільшого поширення набув термічний метод регенерації. Існуючі способи рекуперації умовно можна розбити на три групи (з урахуванням традиційного використання терміна «рекуперація» до процесів вилучення летких речовин з газових і рідких потоків): конденсацію, абсорбцію (десорбцію), адсорбцію. Можливі різні поєднання зазначених груп в залежності від поставлених завдань, фазового і хімічного складу відходів, концентрації в них рекуперованих компонентів. У целюлозно-паперовому виробництві широко використовується абсорбційний метод рекуперації; в ряді випадків перспективним представляється адсорбційний метод; рекуперованими речовинами є в основному сполуки сірки і хлору. Конденсаційний метод рекуперації речовини з парогазових сумішей самостійно не використовується; він застосовується тільки в поєднанні з абсорбційним або адсорбційним способами.

Термічні методи регенерації

Ці методи застосовуються для регенерації мінеральних солей з технологічних відходів, що містять органічні і мінеральні речовини. Перевага їх обумовлена можливістю використання тепла за рахунок спалювання органічної складової відходів. Для ефективного використання відходів в якості палива необхідно здійснити додаткові (підготовчі) операції, основне призначення яких — забезпечити достатню концентрацію сухих речовин в регенованої суміші; при утриманні у відходах достатньої кількості цінних речовин доцільне їх попереднє виділення з метою утилізації. Необхідна концентрація сухих речовин (50-55 %) досягається зазвичай шляхом випаровування води в багатокорпусних випарних

апаратах, сушарках і т.п. Додаткове доупарювання (до 60-65 %) може бути здійснено за рахунок використання тепла димових газів в апаратах різних конструкцій. При видаленні води з відходів в процесі упарювання мають місце втрати регенерованого речовини, обумовлені головним чином недосконалістю процесу або апаратів, недотриманням технологічного режиму випарювання і загальної культури виробництва. Основними причинами втрат при випаровуванні є: перекидання складових відходів в міжтрубний простір за рахунок зміни перепаду тисків і температур між корпусами випарних апаратів; зміна фазового стану регенерованого компонента, обумовлена його взаємодією з іншими речовинами, зокрема з водою; якістю проведення попередніх операцій, наприклад видалення речовин, здатних інтенсифікувати втрати регенерованого компонента, і ін. Основним процесом при регенерації є спалювання, яке проводиться в спеціальних топках або топках енергетичних котлоагрегатів. Спалювання можна розділити на три послідовно протікаючі стадії: підсушування; піроліз і коксування органічного залишку; випалювання коксу, супроводжуване плавленням мінерального залишку. Вибір схеми регенерації залежить від властивостей регенерованого компонента. Розрізняють схеми термічної регенерації стійких і легкозаймистих неорганічних сполук.

Рекуперація парогазових викидів у деревообробних виробництвах

У деревообробних виробництвах широко застосовують фенолформальдегідні, карбамідоформальдегідні і поліефірні смоли, в зв'язку з чим в атмосферу викидається значна кількість пароповітряних сумішей (ППС), що містять формальдегід, стирол та інші органічні речовини (толуол, ацетон, етилацетат і т.д.). Основне завдання при впровадженні систем рекуперації на підприємствах деревообробної промисловості зводиться до зменшення кількості ППС при одночасному збільшенні концентрації рекуперованої речовини в ППС. Концентрувати ППС можна багаторазовим використанням аспіраційного повітря в різних технологічних процесах. При цьому можливі два варіанта.

За першим з них повітря після багаторазового застосування використовують для спалювання палива, і в результаті шкідливі речовини ефективно окислюються до нейтральних водяної пари і двоокису вуглецю. За другим варіантом повітря після багаторазового застосування направляється в адсорбери і на адсорбенті поглинаються шкідливі речовини, а потім проводиться їх рекуперація і регенерація адсорбенту. Використання ППС як джерела кисню при спалюванні палива заслуговує на увагу при проектуванні нових і реконструкції старих підприємств. Процес є ефективним при невеликих відстанях від котельні; шкідливі речовини спалюються (окислюються) без додаткової витрати палива. Продуктами повного окислення є практично нейтральні речовини - двоокис вуглецю і водяна пара. Переважна більшість вентиляційних викидів низькокалорійні і не можуть служити паливом. Однак на 1 кг деяких видів палива витрачається близько 10 м³ повітря. При цьому за рахунок згоряння домішок виділяється певна кількість тепла, яке слід враховувати. Мінімальною концентрацією кисню, при якій відбувається надійне горіння палива в топкових пристроях, можна вважати 17 %. В цьому випадку парогазова суміш (вентиляційне повітря) в змозі повністю замінити чисте повітря в якості окислювача. При концентрації кисню менше 17 % парогазова суміш є лише частиною окислювача, тобто добавкою до основного повітря. Найважливішим завданням при проектуванні систем подачі і високотемпературного окислення вентиляційних викидів є забезпечення вибухобезпеки. При повторному використанні вентиляційного повітря крім небезпеки вибуху істотне значення має можливість конденсації домішок. Процес конденсації відбувається за умови $p > p_{\text{нас}}$, де p — парціальний тиск компонента; $p_{\text{нас}}$ — тиск насиченої пари компонента. Розрахунки показують, що навіть при десятикратному збільшенні концентрацій токсичних речовин у викидах і характерних для деревообробки температур і вологостей дотримується умова $p > p_{\text{нас}}$, а також вибухобезпечність. Отже, в деяких технологічних процесах можливе повторне використання вентиляційних викидів.

Існуючу схему пароповітряних потоків на лінії просочення паперу доцільно реконструювати наступним чином. Вентиляційне повітря від вузлів просочення паперу і намотування готового виробу в рулон можна вдруге використовувати в сушильних агрегатах лінії замість повітря, що забирається з атмосфери. Стирол, формальдегід і етилацетат (концентрація яких у вентиляційному повітрі незначна) не можуть негативно вплинути на якість обробки плит, так як оздоблювальні матеріали теж містять ці речовини (за винятком формальдегіду). Викиди з температурою близько 433 К можна використовувати повторно тільки в котельні, тому технологічні викиди просочувальної лінії слід зібрати в один потік, який потім транспортується в котельню. Схему газових потоків на лінії обробки плит також можна реконструювати з повторним застосуванням повітря. Для цього вентиляційні викиди від лаконаливних машин треба використовувати в сушильних агрегатах оздоблювальної лінії разом з вентиляційними викидами просочувальної лінії. Таким чином, на всіх сушильних агрегатах обробної лінії забір чистого повітря з атмосфери виключається і замість нього для сушіння використовують вентиляційні викиди лаконаливних машин і просочувальної лінії. Після застосування вентиляційних викидів в сушильних агрегатах забруднене повітря у вигляді технологічних викидів з температурою 353 К доцільно направити в котельню і ще раз використовувати для горіння палива разом з технологічними викидами просочувальної лінії. При такій схемі повторного використання повітря майже вдвічі скорочується обсяг викидів, що спрямовуються на термічне знешкодження в котельню або рекуперацію. Можливо і триразове скорочення кількості використовуваного повітря. Концентрування ПВС дозволяє рекуперувати пари органічних речовин (формальдегіду, стиролу, парів розчинників) методом адсорбції, який більш кращий у зв'язку з тим, що максимальна концентрація парів при повторному використанні ПВС зазвичай не перевищує 0,8—2,5 г/м³.

Контрольні питання

1. Які методи регенерації (і яких компонентів) застосовуються в целюлозно-паперовому виробництві?
2. У чому відмінність способів рекуперації речовин з газів від способів санітарної очистки газів?
3. Які методи рекуперації використовують у деревообробному виробництві?