

## Отходы переработки соединений простого органического синтеза

К органическим относятся вещества, в состав которых входит углерод. Исключение составляют его простейшие соединения, например оксиды углерода, угольная кислота, ее соли, которые по свойствам близки к неорганическим веществам. Наряду с углеродом в состав органических соединений входят водород, кислород и азот, реже — сера и фосфор, галогены и некоторые металлы (порознь или в различных комбинациях).

Насчитывается порядка 3 млн органических веществ, из которых производится до 600 тыс. Число последних продолжает расти за счет синтеза соединений, в природе не встречающихся.

В данной главе рассматриваются отходы соединений простого органического синтеза. К его продуктам относятся низкомолекулярные органические вещества, не имеющие, как известно, полимерного строения.

### 9.1. Классификация

Отходы простого органического синтеза могут находиться в различных агрегатных состояниях: твердом (пастообразном), жидком и газообразном.

Одним из наиболее крупных источников являются жидкие отходы. Это остатки или продукты, обработанные в технологическом цикле и имеющие, как следствие, ухудшенные физико-химические свойства. Они обычно способны сгорать самостоятельно или в смеси с дополнительным топливом. Количество и состав их различны, но большая часть представлена нефтепродуктами, число которых только на промышленных и транспортных предприятиях превышает 200.

Нефтеотходы, в соответствии с общепринятой классификацией нефтепродуктов (жидкие топлива, смазочные масла, консистентные смазки), можно разделить на топливные, маслосодержащие и близкие к последним консистентные. Помимо них, имеются нефтеотходы, загрязненные твердыми материалами, так называемые нефтешламы и осадки, а также кислые гудроны и смазочно-охлаждающие жидкости.

Кроме нефтесодержащих, существуют и другие категории отходов простого органического синтеза. Из числа здесь рассматриваемых от-

метим такие крупнотоннажные материалы, как легковоспламеняющиеся жидкости, жировые отходы, отходы коксохимии, хлорорганические.

Способы, применяемые для переработки рассматриваемых отходов, разнообразны и включают утилизационные и индустриальные методы (разд. 1.4).

Из утилизационных технологий наибольшее распространение получили физические, химические и физико-химические. Ведущими среди них являются химические (термические) способы, среди которых преобладают:

окисление органики при 100-300°C и атмосферном давлении свыше 0,2 МПа с неполным испарением воды («мокрое» сжигание);

окисление отходов при 700°C и более (сжигание);

пиролиз или газификация при 1500-1700°C;

плазмохимическое разложение при температурах до 2500°C.

В ряде случаев, в частности при ликвидации разливов органики в акваториях и на поверхности почвы, применяют химические технологии комплекссообразования (разд. 1.4).

Индустриальными методами отходы простого органического синтеза перерабатывают в собственном производстве, при получении цементов, в промышленности строительных материалов, на транспорте и других отраслях народного хозяйства.

## **9.2. Отходы нефти и нефтепродуктов**

### **9.2.1. Топливные**

Данный вид материалов является одним из основных жидких загрязнителей окружающей среды. Они образуются при транспортировке и утечках нефти и продуктов ее переработки (бензинов, лигроинов, керосинов), эксплуатации различных машин и механизмов, особенно автотранспорта, при транспортных авариях, очистке емкостей для хранения углеводородной продукции, использовании ее в качестве моющих средств и т.д.

Для переработки топливных отходов, как и других простых органических соединений, используют утилизационные и индустриальные технологии.

Наиболее распространенные утилизационная и индустриальная технологии переработки топливных отходов относятся к сжиганию.

Сжигание в утилизационном варианте применяется для отходов, которые нельзя регенерировать с получением вещественной товарной

продукции. Его реализация как автогенного процесса возможна при содержании углеводов в топливных материалах не менее 14%.

Перед сжиганием отходы подвергают обработке с целью обезвоживания, удаления минеральных примесей и т.п., что повышает эффективность их горения. Для этого иногда достаточно отстаивания отходов. В других случаях необходимы более интенсивные методы их обезвоживания, например центрифугирование.

Для сжигания топливных отходов в нашей стране, как уже отмечалось (разд. 1.5.1.2), наибольшее распространение получили турбобарботажные установки «Вихрь» производительностью до 10 т/ч при температуре процесса 800-1100°C. Одна из передвижных их конструкций производительностью 200 кг/ч представлена на рис. 9.1.

Основные характеристики установки «Вихрь»:

высота слоя отходов 0,2-0,3 см;

коэффициент избытка воздуха 1,4-1,9;

количество первичного воздуха 5-10% от общего расхода;

скорость выхода первичного воздуха более 50 м/с;

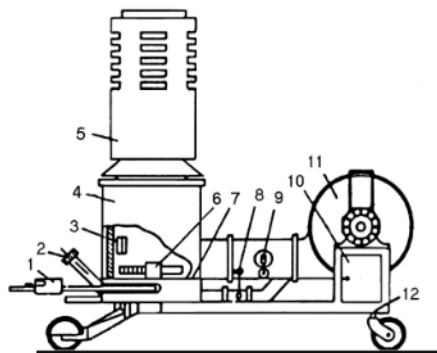
подача вторичного воздуха с закруткой по внутренней и наружной сторонам кольцевой камеры;

допустимое содержание в отходах не более 60% влаги и менее 15% твердых минеральных примесей с размером частиц 200-0 мкм.

Установки «Вихрь» предусматривают утилизацию тепла и мокрую (реагентную и безреагентную) очистку дымовых газов. Стоимость сжигания отходов на них составляет 30-50 дол. США.

К недостаткам турбобарботажных реакторов относятся повышенные коэффициенты избытка воздуха и температуры сжигания, что приводит к снижению теплового КПД установок.

В индустриальном варианте сжигание как способ утилизации топливных, а также других отходов соединений простого органического синтеза, нашло применение в цементной промышленности. Так, в США



**Рис. 9.1. Передвижная установка «Вихрь-1»:**

- 1 — регулятор подачи нефтеотходов;
- 2 — запальный патрубок;
- 3 — отверстие для подачи «вторичного» воздуха;
- 4 — камера сгорания;
- 5 — труба;
- 6 — турбобарботажная крестовина;
- 7 — днище горелки;
- 8 — шибер «первичного» воздуха;
- 9 — шибер «вторичного» воздуха;
- 10 — энергоблок;
- 11 — вентилятор;
- 12 — шасси

(1984 г.) при производстве цемента было сожжено 1,2 млн т жидких органических отходов, включая бензин, керосин, отработанные масла, красители и разбавители красок, спирты, растворители хлорированные и нехлорированные, адгезивы, смолы и т.п. Степень разрушения органической составляющей этих материалов составляла 99,99% (Evans).

*Химические технологии комплексообразования* эффективны при удалении нефтепродуктов и нефти с поверхности акваторий. Для этого используют препараты эмульгирующего действия, представляющие собой биологически разлагаемые поверхностно-активные вещества. С целью облегчения их применения они разбавлены органическими растворителями. Энергичное перемешивание с водой обработанных загрязненных участков приводит к дезинтеграции удаленных веществ с последующим их биохимическим окислением.

В последнее время для этих же целей, а также извлечения топливных нефтеотходов из сточных вод внедряются так называемые магнитные жидкости — устойчивые коллоиды, обладающие магнитными свойствами. Их получают на основе воды, углеводов, в том числе фторированных, минеральных масел, кремнийорганических жидкостей, ПАВ, различных магнетиков (железо, магнетит, кобальт) и др. Магнитные жидкости распыляют на поверхности загрязненной воды, образующуюся смесь собирают с помощью плавающих магнитных устройств.

Некоторые предприятия употребляют жидкие нефтеотходы для собственных нужд. Как правило, в этих случаях используется простейшая технология обработки отходов (отстаивание, или нагрев и отстаивание, в том числе с применением реагентов). Иногда их не обрабатывают вовсе. Область применения: смазка неответственных механизмов, цепей, форм, в частности при изготовлении бетонных плит на домостроительных комбинатах, и т.п.

Известен опыт использования нефтеотходов для снижения пыления дисперсных материалов при их транспортировании. Так, по данным центральной обогатительной фабрики ПО «Воркутауголь», при перевозке угля эффективна эмульсия, состоящая из 60% нефтесодержащего продукта и 40% воды. При ее расходе 75-100 кг на один полувагон потери груза на маршруте Воркута-Черновцы уменьшились на ~80%. При последующем сжигании угля добавка использовалась как компонент топлива.

### **9.2.2. Нефтешламы**

Основным источником образования нефтешламов являются нефтеперерабатывающие и другие промышленные предприятия, ливневые

поверхностные стоки, а также отходы нефтедобычи (рассмотрены в разд. 2.4.5) и др.

Нефтяные шламы предприятий представляют собой донные осадки всех сооружений механической очистки сточных вод, продукты зачистки резервуаров, флотоконцентрат установок каскадно-адгезионной сепарации слива флотомашин. В целом это густая вязкая пастообразная масса, достаточно сильно обводненная (содержание воды 20-70%). Она также содержит в среднем 20-25% нефтепродуктов и 5-10% механических примесей в виде абразивной или металлической пыли, песка, земли и т.п., имеет теплоту сгорания около 3000-5000 ккал/кг.

По данным В.Ф.Протасова, ежегодный объем образования нефтешламов предприятий составляет 0,6 млн т при коэффициенте использования 55-60%. Неутилизируемые отходы сбрасываются в шламонакопители, отвалы и пруды, существенно загрязняя подземные и поверхностные воды. Общий объем накопленных шламов оценивается в 7 млн т.

Значительно также количество нефтесодержащих промышленно-ливневых стоков с большим содержанием загрязнителей. В частности, только ежегодные отходы автотранспортных предприятий и автомоек Москвы содержат, тыс. т: 150 — взвешенных веществ; 4,5 — нефтепродуктов; 12 — других органических веществ; 10 — хлоридов. Их состав представлен в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Концентрации загрязняющих веществ  
в поверхностных стоках г. Москвы, мг/л (Характеристика...)

Характер вод	Вещества	
	Взвешенные	Нефтепродукты
1. Дождевые	300-500	5-20
2. Талые	1500-2000	35-40
3. Поливомоечные	2500-3000	10-20
4. Дождевые	1000-1500	60-100
5. Талые	2500-3000	120-200
6. Поливомоечные	2500-3000	120-150

**Примечание.** 1-3: жилая застройка; 4-6: промышленные предприятия

Высушенные осадки очистных сооружений автотранспортных предприятий содержат, %: 83,7 SiO<sub>2</sub>; 4,1 CaO; 4,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,0 MgO; 1,3 Na<sub>2</sub>O; 0,6 K<sub>2</sub>O; 0,4 S; 0,5-5,0 нефтепродуктов. Основными компонентами их являются песок и земля. Кроме этих веществ с нейтральными свойствами, в осадках присутствуют металлы, мг/кг: 140 Pb (130); 3,7 подвижных форм хрома (6); 92 Cu (137); 14,9 Ni (80); 146 Zn (220); 1,1 Cd (2); 0,25 Hg (2,1); 0,02 As

(10); 0,03 бенз(а)пирена (0,02) — в скобках приведены ПДК или ОДК нейтральных почв (Характеристика...).

Существенны также масштабы накопления отходов нефтедобывающей промышленности. Так, в Татарстане к концу 70-х гг. 20 в. их объем составил 1 млн т.

Методы обработки шламов нефтеперерабатывающих заводов достаточно разнообразны. На ряде предприятий жидкие нефтепродукты, задержанные в нефтеловушках, песколовках, отстойниках или собранные с поверхности шламонакопителей, обезвоживают нагреванием, отстаиванием или в центрифугах.

На отечественных предприятиях нефтеотходы проходят теплообменники, где нагреваются до 60-70°C, затем они подаются в резервуары для отстаивания. В поступающих шламах имеются, %: 30-50 нефтепродуктов, 5-25 механических примесей, 40-70 воды. Верхний слой отстоя — нефть, содержащую до 2-5% воды и до 1% механических примесей, — откачивают для переработки совместно с сырой нефтью. Нефтешлам, осевший на дно резервуара, насосом подается в анаэробный реактор с подогревом до 45-55°C и со специальной насадкой (3 кг/м<sup>3</sup>) для закрепления анаэробных микроорганизмов. Туда же поступает питательная смесь. Продолжительность пребывания нефтешлама в биореакторе составляет 10-15 сут, его производительность равна 10 м<sup>3</sup>/сут. Продуктами жизнедеятельности микроорганизмов являются газ и ПАВ. В результате микробиологического процесса из осадка выделяется нефтяная фракция, которая собирается в верхней части реактора, откуда сливается в резервуар. Нижний слой в реакторе (вода) сбрасывается в канализацию. Процесс периодичен.

Остаточный шлам анаэробного реактора, содержащий 2-8% нефтепродуктов, откачивается в биологический стабилизатор для аэробной обработки при 20-30°C, времени нахождения 3-5 сут. В него подается воздух (20 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> шлама в час), и 1 м<sup>3</sup> биогенных добавок на 10 м<sup>3</sup> шлама. После стабилизации продукт имеет состав, %: не более 0,5 нефти, 10-30 механических примесей, 50-70 воды. Его отправляют на площадку для сушки.

В результате переработки нефтешламов нагреванием с элементами отстаивания и микробиологии нефтеотходы переводятся с 3 класса опасности в 4-й. Их можно использовать в дорожном строительстве, а нефтепродукты отправляются на переработку совместно с сырой нефтью. Установка по утилизации донного осадка нефтешламов в 2002 г. внедрена, в частности, на нефтеперерабатывающем заводе в г. Туапсе (Бережной...).

По аналогичной технологии переработку нефтешламов организовало предприятие «Татойлгаз»: из 600 тыс. т жидких шламов им было по-

лучено 250 тыс. т нефти экспортного качества. Отходными продуктами установки являются вода и твердые шламы. Последние содержат 5% нефти, остальное в них — сухой черный порошок, используемый как дорожное покрытие (Мазус).

С 1996 г. на заводе в Туапсе используется также технология химического обезвреживания нефтеотходов. Она заключается в их смешении с реагентами (вероятно, на основе негашеной извести), протекающем с выделением значительного количества тепла. Образующийся гидроксид захватывает частицы нефтепродуктов, примеси глины, песка. Конечный материал представляет собой малогорючее комкообразное вещество светло-коричневого цвета, не растворимое в воде. По этой технологии с 1996 по 2002 г. утилизировано 1500 м<sup>3</sup> нефтешламов чистки резервуаров, ликвидированы ранее накопленные и обезвреживаются все текущие объемы шламов нефтепереработки (Система...).

За рубежом (Великобритания, Венгрия и др.) на некоторых нефтеперерабатывающих заводах в начале технологической схемы утилизации нефтешламов устанавливают горизонтальные центрифуги со шнековой выгрузкой твердого осадка. Обезвоженный шлам поступает на сжигание, а нефтепродукты пропускаются через сепараторы второй ступени и далее отправляются на стандартную переработку. Применение центрифуг на наших предприятиях сдерживается отсутствием их надежных отечественных конструкций.

Однако основным методом утилизации нефтешламов является термический (сжигание, пиролиз, газификация).

Для сжигания используют камерные, барботажные, с кипящим слоем, многоподовые и вращающиеся печи. Последние остаются основным агрегатом для сжигания нефтесодержащих осадков из очистных сооружений. Поскольку при этом более 60% тепла теряется с уходящими газами, целесообразно его использование для термического обезвреживания негорючих обезвоженных осадков, т.е. совмещение переработки жидких горючих (сжигание) с сушкой негорючих отходов и загрязнений. Многоподовые печи применяют за рубежом, особенно в Западной Европе и США, для сжигания осадков канализационных сооружений.

В последнее время нефтешламы после отстаивания добавляют к топливу (мазуту, каменному углю, лигнину) промышленных котлов-утилизаторов ТЭС (Надеин).

Продуктом *пиролиза* нефтешламов являются газообразная, жидкая и твердая фазы. Выход газообразных продуктов достигает 10% от исходной массы. Около 80% из них имеют теплоту сгорания 5000-6000 ккал/кг и используются как топливо. Жидкая фаза, или нефтяной конденсат, выход которого составляет ~29%, имеет теплотворную способность порядка 9000 ккал/кг. Его можно сдавать на по-

вторную переработку или применять в качестве топлива на самом предприятии. Порядка 50% от массы исходного шлама приходится на долю порошкообразной фракции, практически не содержащей нефтепродуктов и представленной в основном углеродсодержащим материалом.

Процесс пиролиза может использоваться как составная часть более развернутой схемы переработки нефтешламов. Так, во Всероссийском НИИ железнодорожного транспорта создана технология утилизации нефтешламов с получением сорбента. В технологическую схему входят: гидросепаратор для сортировки нефтеотходов (мусор, загрязненный нефтепродуктами, ветошь, нефтешлам моечных машин, отработанные масла и смазки, пр.); двухсекционная пиролизная установка; комбинированная печь для сжигания жидких и твердых нефтеотходов совместно с конечными горючими продуктами пиролиза; установка переработки твердого остатка пиролиза в сорбент. Последняя включает, в частности, смеситель-гранулятор для смешения твердого продукта пиролиза со смолой и формирования гранул, камеру их сушки, активатор гранул, реактор-охладитель выгружаемого сорбента. Его используют для очистки нефтесодержащих сточных вод.

Стоимость установки ВНИИЖТ производительностью 50 кг/ч по исходному сырью равна 50 тыс. дол. США при сроке окупаемости 1,5-2 года.

Газификацию нефтешламов, в том числе в смеси с другими органическими отходами, применяют за рубежом.

В центре утилизации вторичных ресурсов Schwarze Pumpe GmbH (Германия) газификацию углеводородов, находящихся в твердом, жидком или пастообразном состоянии, проводят в слоевых и камерных установках. Синтез-газ используют для производства метанола и/или получения энергии. С 1998 г. объем газифицируемых осадков должен был составлять 80 тыс. т/год (Seifert...). Газификации подвергают также осадки очистных сооружений, отработанные нефтепродукты, древесные отходы, пластиковую тару. Такая установка для производства метанола с 1997 г. работает в окрестностях Берлина. Режим газификации: температура 800-1600°C, давление до 25 бар. Мощность установки достигает 120 тыс. т/год по перерабатываемому сырью (Weltweit...).

Помимо утилизации шламов в собственном производстве нефтеперерабатывающих заводов и термическими методами, известно их использование при производстве строительных материалов (обожженный кирпич, асфальтобетонные смеси и др.).

Наряду с утилизацией нефтешламов для предприятий нефтепереработки и нефтехимии интересны технологии использования кислых гудронов — продуктов сернокислотной обработки 90-93%-й серной кислотой сернистых нефтей, мазутов и т.п. (кн.1, разд. 11.2.2.2). В

частности, созданы способы, конструкции и изготовлены промышленные установки, применение которых позволило получить грунтобетоны высокой прочности, пригодные в качестве оснований скоростных магистралей и аэродромов для реактивных самолетов (Ягудин...). Более подробно утилизация кислых гудронов рассматривается в разд. 9.2.5.

## 9.2.3. Маслосодержащие

### 9.2.3.1. Общие сведения

Основную часть нефтеотходов, образующихся на промышленных и транспортных предприятиях, составляют смазочные масла и консистентные смазки.

Масла применяются для уменьшения трения во всех движущихся частях и отвода от них тепла. В зависимости от назначения, их подразделяют на индустриальные, моторные, турбинные, компрессорные, цилиндровые, трансмиссионные, трансформаторные и т.д.

Близкие к маслам консистентные смазки получают добавлением к первым загустителей (мыла, сульфидов, силикатов и др.), что делает их пригодными к употреблению в случаях, когда обычная жидкая смазка не может быть применена.

Далее под маслосодержащими будем понимать отходы смазочных масел и консистентных смазок.

Ежегодная масса маслосодержащих отходов, образующихся в мире, оценивается в более чем 40 млн т, или 60% всех потерь нефтепродуктов. Источником их является эксплуатация транспортных средств, станков, промышленного и энергетического оборудования, технологические процессы, случайные разливы, утечки из емкостей хранения и т.д. Собирается не более 20 млн т маслоотходов ежегодно, а перерабатывается порядка 2 млн т, или около 10% от их выхода. Неутилизированные отработанные масла наносят заметный ущерб окружающей среде, отравляя воду, воздух и почву. Некоторые из них обладают канцерогенными свойствами и длительное время не распадаются в естественных условиях.

В то же время отработанные масла являются сырьем для производства вторичных материалов. Выход качественных масел из отработанных составляет 60-80%, а при переработке нефти он не превышает 10%. Однако стоимость регенерированных масел дороже полученных из первичного сырья. Поэтому в ряде случаев государства обязывают поставщиков масел вводить в их состав до 15% регенерированных продуктов.

В странах ЕС установлен жесткий контроль за накоплением, транспортировкой и утилизацией отработанных масел. Все эти виды деятельности лицензируются. В Германии используется 51% отработанных масел, в скандинавских странах — 42, в других странах ЕС — около 20-27%. Организацией сбора в рамках принудительной системы с компенсацией затрат в основном занимается государство. Сборщик (предприятие-производитель отходов) получает примерно 80% от стоимости сдаваемых масел (Юзефович).

В нашей стране сбор и утилизация маслосодержащих отходов ведутся с 1930 г. К началу 80-х гг. их ежегодный сбор достиг 1700 тыс. т при общем объеме потребления масел 7800 тыс. Однако степень переработки отходов составляла только 260 тыс. т/год, или 3% от использованного продукта. В последние годы сбор отработанных масел существенно снизился (в 1994 г. он не превысил 470 тыс.т).

Маслосодержащие отходы разнообразны по составу. Помимо основного вещества, в них содержатся механические примеси (окалина, пыль, мусор, земля), присадки, растворители, вода и др. Содержание примесей и воды для масел, поступающих на регенерацию, суммарно не должно превышать 3%.

Можно выделить несколько направлений сокращения выхода маслоотходов.

Так, существенно понижают загрязнение окружающей среды мероприятия по уменьшению выбросов и утечек маслопродуктов на всех стадиях производства.

Эффективно изменение или усовершенствование технологии производства с целью исключения или резкого снижения использования маслопродуктов. Для обогатительных фабрик, например, перспективны процессы обогащения руд с заменой токсичных масляных реагентов на более безвредные.

Мероприятия по сокращению количества сточных вод упрощают извлечение загрязняющих компонентов и их утилизацию, если даже при этом не сокращается суммарная масса загрязнений в них.

Однако основным направлением снижения количества маслоотходов является их переработка с применением утилизационных и промышленных технологий.

### **9.2.3.2. Утилизационные технологии переработки**

Распространенным направлением использования маслоотходов является их переработка на маслорегенерационных заводах с получением продукта, пригодного для повторного применения. Практикуемые при

этом технологии можно разделить на физические, физико-химические, химические и комбинированные.

К *физическим методам* относятся отстаивание, центрифугирование, фильтрация, перегонка.

*Отстаивание* — простой и дешевый способ выделения из отработанных масел большей части воды и примесей крупных твердых частиц, осуществляемый в отстойниках различной конструкции.

*Центрифугирование* также позволяет отделить воду и твердые частицы от масла, выполняется с помощью аппаратов периодического или непрерывного действия, не требует больших затрат времени и энергии.

*Фильтрация* обеспечивает удаление из масла дисперсных частиц практически любых размеров и воды. Более распространены ленточные, барабанные и дисковые вакуум-фильтры непрерывного действия. Фильтрующими элементами служат пористые материалы (текстиль, бумага, картон и др.).

*Перегонка* позволяет извлечь из масла легколетучие фракции, например бензин, попадающий в него при неисправном двигателе. Более эффективна вакуумная перегонка, при которой в качестве дистиллята получают высококачественные масла. Она может осуществляться в несколько стадий с использованием тонкопленочного испарителя. При остаточном давлении в системе 8-12 кПа температура на первой стадии составляет 218-260°C, на заключительной — 325-345°C. Реализация перегонки требует специального дорогостоящего оборудования, высоких текущих затрат и целесообразна обычно на специализированных предприятиях.

В регенерационной установке комбинированного типа сочетается несколько физических методов, например магнитная сепарация металлических частиц и центрифугирование.

К *физико-химическим методам* относятся коагуляция, адсорбция, экстракция, мембранные методы, т.е. способы, основанные на использовании поверхностно-активных веществ, адсорбентов, экстрагентов, полупроницаемых перегородок и т.д.

*Коагуляция* позволяет очистить отработанное масло от загрязнений за счет укрупнения частиц. Для этих целей применяют электролиты, поверхностно-активные вещества, некоторые высокомолекулярные соединения с гидрофильными свойствами и др.

Наиболее эффективным коагулянтom является силикат натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (жидкое стекло). Используют его 30%-е водные растворы в количестве 5% от отходов дизельного масла и 3% — от индустриального.

*Адсорбция* применяется для окончательной очистки и выполняется отбеливающей глиной, силикагелем, алюмосиликатами и другими веществами.

*Экстракция* эффективна при разделении на фракции отработанных масел с помощью селективных растворителей. Обычно она проводится пропаном, который растворяет масло, но инертен по отношению к асфальто-смолистым веществам, образовавшимся при эксплуатации и старении масел. Используют также нитробензол, фурфурол, жидкий диоксид серы, дихлорэтиловый эфир и др.

*К химическим методам* относятся осушка, гидро- и кислотная очистка, различные термические методы.

*Осушка* выполняется с помощью негашеной извести или других веществ, химически связывающих воду маслоотходов и образующих осадок, выделяемый из обрабатываемого материала.

*Гидроочистка* заключается в использовании водорода для связывания и удаления примесей при 350-400°C и 3-5 МПа с применением алюмо-кобальто-молибденового катализатора. При взаимодействии водорода с сернистыми, азотистыми и кислородсодержащими соединениями образуются легко удаляемые сероводород, аммиак и вода. Технология требует значительных капитальных и текущих затрат.

*Кислотная очистка* состоит в обработке отходов 90-93%-й серной кислотой при обычной температуре. В осадок (кислый гудрон) переходят нежелательные примеси.

*Комбинированные методы* регенерации заключаются в сочетании нескольких названных выше приемов очистки.

Рассмотрим заслуживающие наибольшего внимания примеры реализации утилизационных технологий.

## **Регенерация**

Установки мембранной очистки (УМО) работают на предприятиях «Росугля» в ряде областей РФ. Их действие предполагает тангенциальную фильтрацию маслоотходов через керамические мембраны. Последние обладают рядом преимуществ перед другими фильтрационными материалами, в частности возможностью использования при повышенных температурах, стойкостью в химически и биологически агрессивных средах, однородностью структуры, значительной механической прочностью, большим (3-5 лет) сроком службы. Восстановление керамических мембран осуществляется простой продувкой воздухом. Они же дают возможность стерилизовать установку паром, горячей водой, щелочами и кислотами. Модульность конструкции позволяет наращивать производительность УМО простым увеличением числа аппаратов.

Интересен опыт регенерации отработанных масел физическими методами, накопленный финской фирмой «Экокем». Из маслоотходов промышленных предприятий, станций технического обслуживания ав-

томобилей, автозаправочных станций и т.п. сначала центрифугированием выделяют металлы и другие взвешенные частицы, затем масло фильтруют и обезвоживают. Далее в него для получения продукта, пригодного для использования в качестве смазочного материала, вводят необходимые присадки. На неспециализированном предприятии фирма «Экокем» регенерирует 50 тыс. т отработанных масел ежегодно.

На Череповецком металлургическом комбинате в ОПУ апробирована технология разделения железосодержащего шлама прокатной окалины, воды и масел. По этой технологии сначала в баках-испарителях при 100°C отгоняется вода. Затем смесь шлама и масла (соотношение их 1:1) отстаивается при 60-70°C в течение 12 ч. Это позволяет выделить из шлама 60-80% нефтепродуктов при средней концентрации в них механических примесей 6-10%. Содержание масел в сгущенном осадке составляет 18-30%. Их из него дополнительно отгоняют в вакууме при 215-400°C и остаточном давлении 1,33-2,66 кПа. Пары масла поступают в конденсатор, продукт которого собирается в маслосорнике и далее направляется потребителю. Содержание масла в отмытой окалине снижается до 6% (Утилизация...). В некоторых случаях вакуумная обработка не применяется (Пивоварова; Переработка...).

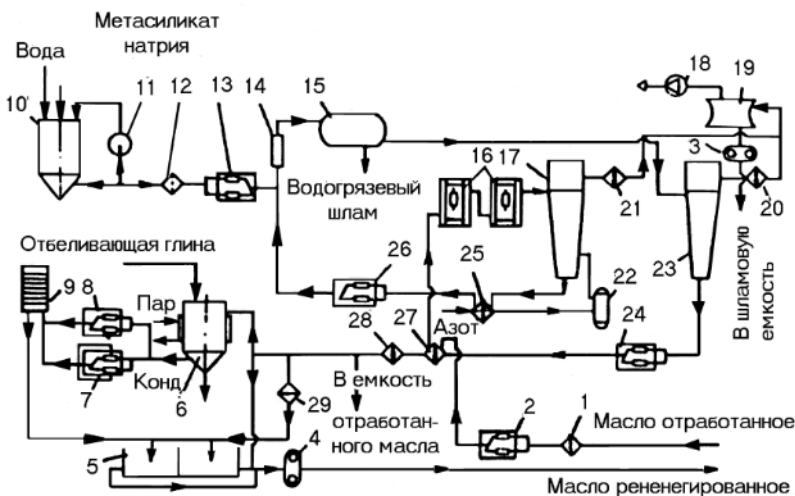
Технология, созданная специалистами Белградского нефтеперерабатывающего завода и основанная на комбинации различных методов, включает следующие стадии переработки маслоотходов: термическую обработку, экстракцию растворителем, гидроочистку, вакуумную перегонку (дистилляцию). На первой стадии из отхода удаляется вода и легкие фракции, агрегируются продукты деструкции масла. При экстракции из него извлекаются отработавшие ресурс добавки и продукты распада, образовавшиеся при его использовании. Гидроочистка позволяет выделить дополнительное количество примесей в виде сероводорода, аммиака и воды. Полученные в результате перегонки масла не уступают по качеству первичному базовому продукту и после добавления необходимых присадок, загустителей и других компонентов являются товарной продукцией. Тяжелые фракции, оставшиеся после дистилляции, а также легкий дистиллят используют как добавки к битумам или в качестве топлива.

Маслоотходы могут быть превращены в топливо, не уступающее получаемому из сырой нефти. Для этого их подвергают *термическому крекингу*. Установки для его реализации включают реактор, дефлегматор, разделяющий парогазовую смесь на отдельные ее компоненты, холодильник, камеру сжигания легколетучих фракций, центрифугу, фильтры. В случае производства фракций нефтепродуктов с узким интервалом температур кипения, например бензина, дизельного топлива, мазута, установка доукомплектовывается дистилляционной (ректификационной) колонной. Количество образующихся при крекировании коксовых остат-

ков составляет 2,5-6,0%. Производительность установок равна 6-15 тыс. м<sup>3</sup>/год по отходам. В России две линии термического крекинга смонтированы, в частности, ЗАО «ПОМ-ТЭК» (Андреев).

В настоящее время в ряде случаев экономически целесообразной становится также регенерация маслосодержащих отходов в местах их образования, с использованием установок небольшой мощности. Так, распространение получила установка УПТМ-8К производительностью 240 л/ч и более, предназначенная для регенерации промышленных масел (рис. 9.2). Выход последних составляет не менее 85%. В основе работы УПТМ-8К лежат несколько методов регенерации: отстаивание, фильтрация, коагуляция и выпаривание.

При эксплуатации установки отработанное масло насосом 2 через фильтр 1 грубой очистки и теплообменник 27 подается в электропечь 16, в которой нагревается до 200°С и далее поступает в испаритель 17,



**Рис. 9.2. Схема установки УПТМ-8К:**

- 1 — фильтр грубой очистки; 2, 8, 13, 24, 26 — насос-дозатор НД;  
 3 — агрегат электронасосный; 4 — узел выдачи готовой продукции;  
 5 — емкость двухсекционная; 6 — мешалка контактная; 7 — насос плунжерный; 9 — фильтр-пресс; 10 — емкость приготовления коагулянта; 11 — насос ХМ; 12 — фильтр грубой очистки;  
 14 — смеситель; 15 — автоклав-отстойник; 16 — электропечь;  
 17 — испаритель; 18 — насос вакуумный ВВН1-1,5; 19 — сборник отгона;  
 20, 21 — холодильник-конденсатор; 22 — адсорбер;  
 23 — испаритель; 25 — холодильник; 27 — теплообменник; 28 — холодильник; 29 — фильтр тонкой очистки

где из масла удаляется вода и легколетучие фракции. Далее масло насосом 26 перекачивается в смеситель 14, куда из емкости 10 приготовления поступает 20%-й раствор коагулянта в количестве 2-3% от массы отхода. Перемешанное с коагулянтом масло подается в автоклав-отстойник 15, где происходит отстаивание продукта и удаление скоагулированных частиц. Затем из автоклава-отстойника масло поступает во второй испаритель 23 для удаления следов воды. С нижней части оно насосом 24 через теплообменник 27 и холодильник 28 перекачивается в контактную мешалку 6, а затем в фильтр-пресс 9 для доочистки отбеливающей глиной и удаления механических примесей с размером частиц более 1-2 мкм. Очищенный продукт сливается в емкость 5 регенерированного масла либо возвращается на повторную очистку. Для получения технологических масел предусмотрен фильтр тонкой очистки 29. В этом случае масло подается на него после испарителя 23, минуя контактную мешалку 6 и фильтр-пресс 9. Далее оно поступает в емкость 5, откуда перекачивается в резервуары регенерированного масла.

Интересна вакуумно-адсорбционная установка УРТМ-200 производительностью 200 л/ч, предназначенная для регенерации трансформаторных масел при выходе годного 90% (рис. 9.3). Процесс включает их очистку от крупных частиц на фильтрах грубой очистки, нагревание, распыление с вакуумной осушкой и фильтрацию регенерированного продукта. Кроме того, масло очищают с помощью адсорбентов.

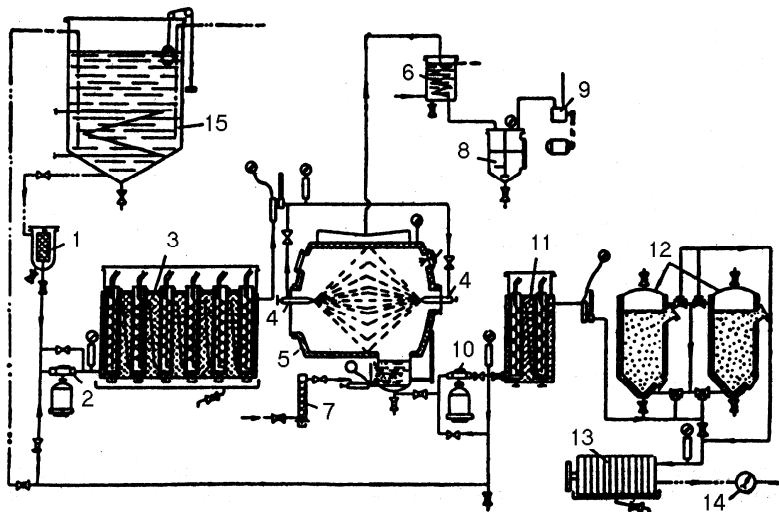
Используют также и другие маслорегенерационные установки небольшой мощности, например УРММ-50; УРМ-100М; УРИМ-0,8; УРМХМ-1,6 и пр. (Бобович...).

Вместе с тем следует отметить, что значительное количество маслоотходов не регенерируется. Поэтому на предприятиях в ряде случаев в зависимости от местных условий и возможностей применяют другие методы их утилизации, чаще всего сжигание — основной способ использования этих материалов.

## Сжигание

Перспективным методом утилизации маслосодержащих материалов является режим их «сверхадиабатического» горения. Он основан на такой организации процесса сжигания, при которой в результате передачи тепла от продуктов сгорания к еще непрореагировавшему горючему температура в зоне горения может стать существенно выше адиабатической. Последняя определяется отношением теплоты сгорания к теплоемкости продуктов (Охрана... 1991).

Адиабатическое горение реализуется в две стадии. На первой в реакторе шахтного типа при подаче в него воздуха часть маслоотходов



**Рис. 9.3. Схема вакуумно-адсорбционной установки УРТМ-200:**

- 1 — фильтр грубой очистки; 2, 10 — шестеренные насосы;  
 3, 11 — электропечи; 4 — форсунки; 5 — отгонный куб; 6 — холодильник;  
 7 — воздушный фильтр для осушки воздуха; 8 — сборник воды;  
 9 — вакуумный насос; 12 — адсорберы; 13 — фильтр-пресс;  
 14 — маслосчетчик; 15 — приемная емкость отработанного масла

сжигается в фильтрационном режиме. В результате образуется высокодисперсный аэрозоль, представляющий собой смесь газообразных продуктов с капельками жидких углеводородов. На второй стадии аэрозоль направляется из реактора в дожигатель при дополнительной подаче в него необходимого количества воздуха.

Преимущества метода: высокий КПД сжигания, позволяющий вести его практически без дополнительных затрат топлива при использовании низкокалорийных материалов; возможность эффективной утилизации маслоотходов с содержанием минеральных примесей и влаги до 80%.

Известен способ утилизации замасленных осадков сточных вод, в соответствии с которым их диспергируют и сжигают совместно с углем в топках с подвижной колосниковой решеткой. При этом сгущенные шламы распыляют сжатым воздухом или паром в зону горения твердого топлива, температура в которой составляет не менее 650°C. Сгорающий отход дает дополнительное количество тепла (Способ... 160134).

Голландская фирма «Breda BV» выпускает отопители модели «Thermobile» для производственных и складских помещений. Они рабо-

тают на моторных маслоотходах, загрязненном дизельном топливе и других нефтепродуктах, обеспечивают полное сгорание отходов без выделения дыма и газов, которое осуществляется с помощью специального испарителя. Сбор несгоревших остатков на тарелке позволяет исключить загрязнение дымовых газов и обеспечить санитарно-гигиенические требования к уровню воздействия на атмосферу. Тепловая мощность установок составляет 20-100 кВт при расходе топлива 2-11,8 л/ч.

### 9.2.3.3. Индустриальные методы

Одна из наиболее привлекательных индустриальных технологий заключается в том, что отработанные масла смешивают с сырой нефтью и полученную смесь перерабатывают по полной технологической схеме. Метод прост, но высокая зольность (наличие песка и пр.), содержащиеся в масле присадки отрицательно влияют на работу технологического оборудования. Поэтому его применение допустимо только в ограниченных количествах (не более 1% маслоотходов к сырой нефти).

За рубежом используется способ химического обезвреживания отработанных масел, суть которого состоит в смешивании отхода с порошкообразным реагентом на основе негашеной извести. Наряду с последней в реагенте в качестве добавок могут присутствовать силикаты кальция, алюминия, синтетические ПАВ и другие компоненты. Добавляя при смешении воду, обеспечивают гидратацию СаО извести с выделением тепла. В результате обработки получают порошкообразный продукт с водоотталкивающими свойствами. При этом загрязняющие вещества как бы заключены в прочные капсулы. Материал по своим свойствам достаточно пластичен и пригоден для производства строительных материалов (кирпича, дорожных покрытий).

Химическое обезвреживание маслосодержащих отходов может входить в качестве второй ступени очистки сточных вод на мелких и средних предприятиях.

При производстве кирпича используется также отработанная земля, применяемая для очистки маслосодержащих отходов от примесей.

Новым направлением утилизации маслоотходов, получившим распространение с середины 80-х гг. прошедшего века в США и странах Западной Европы, является их применение, наряду с другими горючими отходами, в качестве дополнительного топлива в обжиговых печах производства клинкера на цементных заводах. В частности, в Германии таким образом ежегодно утилизируют до 170 тыс. т отработанных масел (Gimpel...).

Перспективна также разработка НЛМК, состоящая в том, что отработанное моторное масло очищают от твердых частиц крупностью

более 50-70 мкм, обезвоживают до содержания воды не более 20-35%, направляют в эмульгирующий аппарат для получения стабильного вододисперсного топлива, нагревают его до температуры 50-90°С и вдувают через форсунки в воздушные фурмы доменных печей под давлением, превышающим давление горячего дутья на 50-250 КПа (Способ..., пат. 2240352 РФ).

## 9.2.4. Смазочно-охлаждающие жидкости

Смазочно-охлаждающие жидкости представляют собой эмульсии масла в воде, широко применяемые на машиностроительных и металлургических предприятиях при обработке и прокатке металла. Приготавливают СОЖ из различных марок эмульсолов, основу которых составляют масла, смешивая их с водой и содой. В конечном продукте содержится 5-6% эмульсолов и 0,2-0,3% соды. Эмульсии можно разделить на 3 группы: стабилизированные ионогенными или неионогенными эмульгаторами, смесью тех и других. Наиболее часто используется первая группа.

Все масляные эмульсии, второй группы в особенности, обладают большой устойчивостью. При обычном отстаивании сроком до 3 мес. концентрация масла в них понижается всего на 10-20%. Срок службы эмульсий обычно не превышает одного месяца. Их сбрасывают, если они загустели при испарении влаги, а также при накоплении в них большого количества механических примесей и деградации, когда эмульсия приобретает неприятный гнилостный запах. Однако сброс СОЖ на общие очистные сооружения предприятий ухудшает качество очистки стоков, поскольку высокоэмульгированные нефтепродукты не задерживаются в отстойниках и проходят через фильтры доочистки. Вместе с тем отработанные эмульсии представляют собой ценный вторичный продукт, подлежащий утилизации. Так, при сбросе 10 м<sup>3</sup> эмульсий можно извлечь до 0,5 м<sup>3</sup> минерального масла.

В настоящее время применяются следующие методы разрушения эмульсий: центрифугирование, коагуляция и электрокоагуляция, напорная флотация, ультрафильтрация и обратный осмос, термические способы. Используют также комбинации этих методов.

При *центрифугировании* под действием центробежных сил (фактор разделения не менее 7250) происходит разрушение коллоидного раствора и частицы, имеющие меньшую плотность (масло), отделяются от водной фазы. Для облегчения этого процесса следует удалить гидратную оболочку с поверхности мицелл, что делают путем добавок к эмульсии, например кислоты. Содержание последней должно обеспе-

чивать рН среды, равный 1-2, что требует использования центрифуги в кислотостойком исполнении.

*Коагуляция* заключается в добавлении к эмульсии сернокислого алюминия, хлорного или сернокислого железа и последующем ее отстаивании. Реагенты применяют в смеси с известковым молоком или едким натром. Дозы реагентов 7-8 г/л. Таким методом можно практически полностью разрушить эмульсию, однако при этом образуется до 20-30% осадка, который трудно удаляется и обрабатывается, и сильно засоленный сток.

*Электрокоагуляция* почти не требует реагентов. Небольшое количество их расходуется только на установление определенного значения рН обрабатываемой эмульсии. Однако метод требует значительного количества электроэнергии, а также расхода стальных или алюминиевых анодов, подвергающихся электролитическому растворению. Необходимо также высокая квалификация обслуживающего персонала.

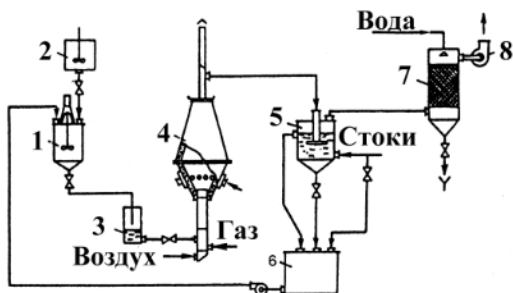
При *напорной флотации* эмульсии применяют такие же реагенты и в тех же дозах, что и при коагуляции. Преимущество метода перед реагентной обработкой с последующим отстаиванием заключается в большом удобстве удаления образующегося осадка. Последний увлекается пузырьками газа (воздуха) и всплывает на поверхность флотомшины в виде пены. Основные параметры процесса: давление насыщения воздухом 0,4 МПа, время насыщения 5 мин, уплотнение пены 30 мин.

По некоторым данным, эффективно использование *ультрафильтрации* и особенно *обратного осмоса*. Так, положительные результаты получены при разрушении СОЖ на основе эмульсолов повышенной устойчивости (типа Аквол). Для ультрафильтрации применялись мембраны УАМ различной пористости. Конструкция установки — типа фильтр-пресса.

Следует отметить, что недостаточная изученность этого интересного метода для разделения СОЖ, дефицит высококачественных мембран являются сдерживающими факторами его широкого применения.

В последнее время получили распространение *термические методы* обработки эмульсий. Принцип действия одной из термических установок (рис. 9.4) состоит во вспенивании эмульсии с помощью ПАВ в сборнике 1 и подаче пены в парогенераторный реактор 4, где она сгорает при 1500-1600°C. Дымовые газы, проходя через барботажный аппарат 5, отдают тепло для упаривания СОЖ. Конденсация пара, содержащегося в дымовых газах, выходящих из барботажного аппарата, осуществляется в мокром скруббере 7. Скрубберная вода подается в систему оборотного водоснабжения. Производительность установки 5 т/ч.

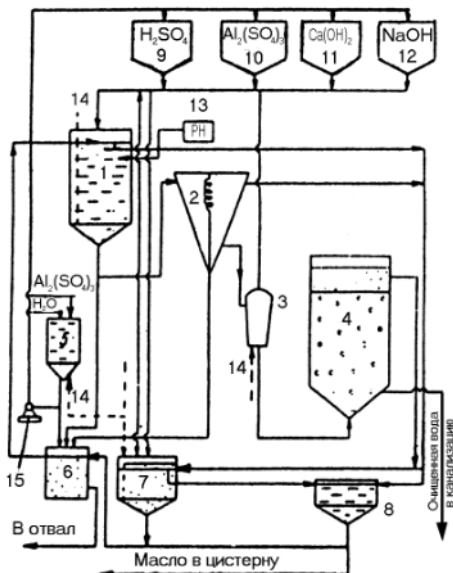
Рассмотренные методы разрушения эмульсий имеют определенные недостатки, частично устраняемые в комбинированных способах. Одна



**Рис. 9.4. Схема установки для термического обезвреживания СОЖ:**

1 — сборник; 2 — мерник ПАВ; 3 — уравнильный сосуд; 4 — парогенераторный реактор; 5 — барботажный аппарат; 6 — сборник; 7 — скруббер; 8 — вентилятор

пятибалльной системе с учетом ряда позиций, показала, что для предприятий наиболее целесообразна централизованная их переработка на крупных промышленных установках (сумма баллов оценки 26). Термические методы (24), ультрафильтрация и обратный осмос (21) в принципе конкурентоспособны, но их более широкое использование затруд-



**Рис. 9.5. Схема комбинированной установки по разрушению отработанных эмульсий:**

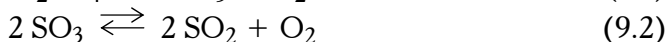
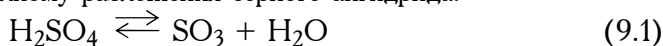
1 — отстойник; 2 — сепаратор; 3 — ресивер; 4 — флотатор; 5 — емкость с коагулянтom; 6 — шламособорник; 7 — сборник пены; 8 — сборник масла; 9-12 — дозаторы коагулянтom; 13 — рН-метр; 14 — сжатый воздух; 15 — насос

няет отсутствие высококачественных мембран. Несколько уступали указанным методам физико-химические способы очистки, в частности коагуляция и электролиз (*Пальгунов...*).

## 9.2.5. Кислые гудроны, битумы

*Кислые гудроны* (КГ) получают при производстве сульфонатных присадок, при сульфировании и очистке масел, парафинов, керосино-газойлевых фракций и других нефтепродуктов от ароматических углеводородов. Они представляют собой высоковязкие смолообразные массы разной степени подвижности, в состав которых входит от 4 до 85% серной кислоты, 8-97% органической массы и от следов до 37% воды. Перспективно несколько методов их утилизации.

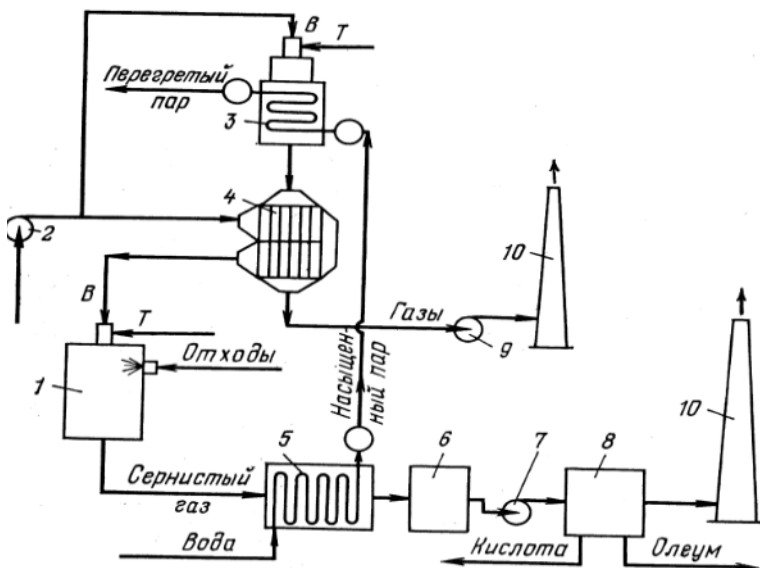
Так, кислый гудрон, полученный при производстве парафинов, перерабатывают методом высокотемпературного расщепления. В его основе лежат реакции термической диссоциации серной кислоты при 400°C и выше (9.1) и диссоциации серного ангидрида (9.2). Последняя начинается при температуре около 450°C, а при 1200°C приводит к практически полному разложению серного ангидрида:



Необходимая температура процесса (800-1200°C) обычно достигается сжиганием органической части отходов, которое носит автогенный характер, если ее содержание составляет более 12-25%. При меньшем количестве процесс поддерживают подачей дополнительного топлива. В этом качестве часто используют сероводород и серу, что позволяет получать газ с повышенным содержанием SO<sub>2</sub>. Применяют также сернистый мазут и природный газ.

В соответствии с принципиальной технологической схемой термического расщепления, сернокислотные растворы с помощью форсунок распыляют в потоке продуктов сгорания топлива в огневом реакторе 1. Органические примеси при этом окисляются до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а серная кислота диссоциирует по реакции (9.1). Образующийся сернистый газ из реактора поступает в котел-утилизатор 5, а из него — в систему очистки 6, где освобождается от пыли, сернокислотного тумана и осушивается. Затем он газодувкой 7 подается в контактный узел 8 получения кислоты, где окисляется до SO<sub>3</sub>. Последний абсорбируется с получением товарных продуктов: серной кислоты, олеума (рис. 9.6).

Себестоимость серной кислоты из отходов на 25-30% ниже, чем получаемой из традиционного сырья — элементарной серы (*Бернадинер...*).



**Рис. 9.6. Схема установки термического расщепления кислых гудронов и отработанной серной кислоты:**

- 1 — огневой реактор; 2 — воздуходувка; 3 — пароперегреватель; 4 — воздухоподогреватель; 5 — котел-утилизатор; 6 — система очистки газов; 7 — газодувка; 8 — узел получения кислоты; 9 — дымосос; 10 — дымовая труба; Т — топливо; В — воздух

Из кислых гудронов с низким содержанием масел, отхода производства сульфонатных присадок, получают высокосернистый кокс. В частности, на установке «Майли» (Великобритания) органическую часть КГ полимеризуют на циркулирующем коксовом теплоносителе с образованием кокса и газов деструкции.

Кислые гудроны используют в качестве противофильтрационных экранов в основании полигонов твердых бытовых отходов. Фильтрат, образующийся при разложении этих отходов, отличается высоким содержанием органических и других веществ (кальция, бария, цинка и т.д.). При его контакте с кислым гудроном происходит нейтрализация кислоты с образованием малорастворимых или нерастворимых солей.

В этой технологии кислый гудрон наносится слоем 8-10 мм на естественное основание полигона с последующей укладкой защитного слоя из грунта толщиной 20-25 см, а далее — отходов. Грунтовая вода контрольного колодца, взятая после укладки бытовых отходов, сравнима с ее каче-

ством до укладки. Это свидетельствует о водонепроницаемости экрана из КГ. Его преимущества перед глиняным экраном очевидны (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Сравнительные показатели экранов из глины (1) и кислого гудрона (2)

Показатель	1	2
Расход материалов, т	9750	77
Трудоемкость устройства, чел.-дней	2650	14
Стоимость полигона, %	300	100

Один из эффективных способов утилизации кислого гудрона — загрузка его в барабанные печи цементной промышленности при производстве клинкера. Известковая часть сырьевой клинкерной смеси, реагируя с серной кислотой КГ, образует сернистый кальций, не оказывающий отрицательного влияния на свойства клинкера. Таким же образом действуют на цемент и другие неорганические компоненты кислого гудрона. Органическая же его часть сгорает, выполняя роль дополнительного топлива.

Кислый гудрон используется также при обжиге на огарок сульфидных медных руд и концентратов. Органическая часть КГ при этом сгорает, выделяя дополнительное тепло, образующийся диоксид серы направляется на производство серной кислоты, а неорганический компонент кислого гудрона переходит в огарок, при последующей плавке которого аккумулируется в шлаке.

*Битумы* — один из конечных отходов переработки нефти, каменноугольных и сланцевых смол, торфа. Их используют для получения асфальта, как электроизоляционный материал, при производстве рубероида, пластмасс, лаков. Он же пригоден для отверждения и стабилизации промышленных отходов. Это позволяет уменьшить их пылеобразование и водопроницаемость при длительном хранении на городских свалках.

### 9.3. Растворители

Многие технологические процессы в промышленности и на транспорте связаны с применением органических растворителей. Их общее количество, ежегодно расходуемое предприятиями страны, приближается, по разным оценкам, к 0,5-1,0 млн т. Будучи легколетучими жидкостями, растворители в процессе использования в технологическом цикле уносятся с воздухом вентиляционных систем либо сливаются в накопители и заменяются свежими. Кроме того, все они относятся к легковоспламеняющимся жидкостям, пожаро- и взрывоопасным.

По степени опасности возгорания (температуре вспышки) ЛВЖ делят на три группы (табл. 9.3).

Таблица 9.3

Температура вспышки ЛВЖ в закрытом (1) и открытом (2) тиглях, °С

Группа опасности ЛВЖ	1	2
I — особо опасные	-18 и ниже	-13 и ниже
II — постоянно опасные	от -18 до +23	от -13 до +27
III — опасные	23-26	27-66

Известны многие способы рекуперации (повторного получения и использования) растворителей, например обработка серной кислотой с обезвоживанием хлористым кальцием (применяется для рекуперации толуола); нейтрализация щелочами (диметилформамид реактивный, алифатические амиды); осушка оксидом кальция (спирт этиловый реактивный); экстракция (алифатические спирты); дистилляция, или ректификация (диметилформамид реактивный, алифатические амиды, спирты метиловый отработанный и этиловый реактивный, бензол отработанный, толуол); адсорбция на отработанной глине для рекуперации алифатических спиртов (*Пальгунов...*).

Однако наиболее распространенный способ рекуперации растворителей — их адсорбция углеродистыми адсорбентами (активированными углями) и силикагелем. Поскольку ее величина резко уменьшается с повышением температуры, то эта особенность используется для последующего выделения из адсорбента поглощаемых веществ.

Рекуперация растворителей может быть периодической и непрерывной.

В периодической схеме воздух, содержащий пары растворителя, проходит через неподвижный слой адсорбента. После его насыщения утилизируемый растворитель извлекается.

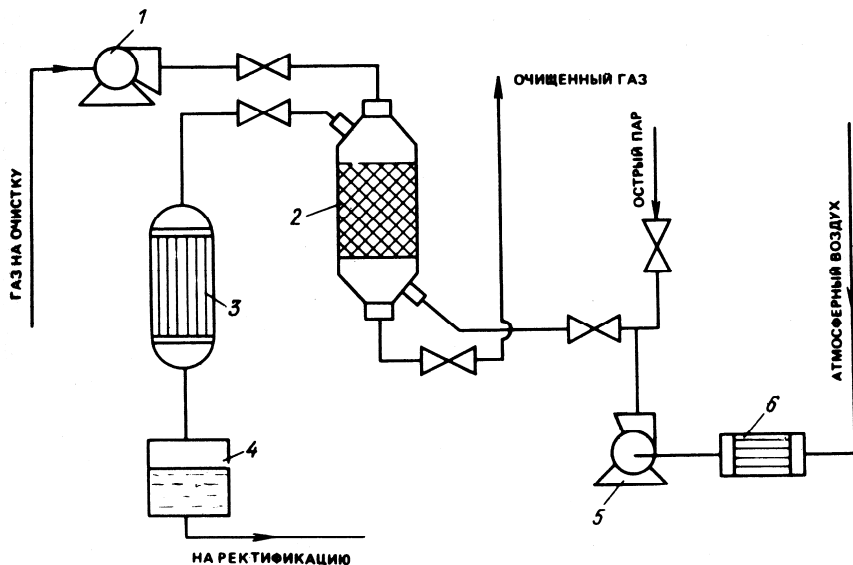
В непрерывно действующих адсорберах движущийся слой поглотителя последовательно проходит зоны адсорбции и десорбции рекуперационной установки. К ее преимуществам относят достаточно большие скорости обрабатываемых потоков, компактность оборудования, высокий коэффициент использования адсорбентов, сокращение энергозатрат в сравнении с режимом периодического нагрева и охлаждения адсорбера, возможность автоматизации процесса. Особенность адсорберов нового поколения — применение адсорбирующей угольной ткани, движущейся перпендикулярно газовому потоку.

В промышленности широко используют периодические технологии рекуперации растворителей, в частности при производстве поливинилового спирта. Здесь извлекают метанол, этанол, этилацетат, бензин и

другие растворители, содержание паров которых в отходящих газах суммарно достигает  $80-90 \text{ г/м}^3$ , или  $12-20 \text{ т/сут}$ . Выброс в атмосферу такого количества растворителей опасен для окружающей среды и экономически не приемлем.

Разработанный применительно к производству поливинилового спирта процесс рекуперации растворителей включает стадии адсорбции, десорбции, сушки и охлаждения (рис. 9.7).

Вначале паро-воздушная смесь газодувкой 1 направляется в адсорбер 2, где проходит через слой активированного угля толщиной более 0,6 м. Пары растворителей адсорбируются на его поверхности, а очищенный воздух выбрасывается в атмосферу. После использования адсорбционной емкости угля подача паровоздушной смеси в адсорбер прекращается и начинается десорбция. С этой целью в адсорбер газодувкой 5 в течение 1,5-2,0 ч подается острый водяной пар с температурой  $110-115^\circ\text{C}$ . Десорбированные пары растворителя вместе с парами воды конденсируются в холодильнике 3, конденсат стекает в декантатор 4, где смесь растворителей и воды расслаивается. Из него вода сливается в оборотную систему водоснабжения, а смесь растворителей подается на ректификацию, где они разделяются с получением ряда продуктов, повторно используемых в синтезе поливинилового спирта.



**Рис. 9.7. Принципиальная схема рекуперационной установки по методу адсорбции:**

1, 5 — газодувки; 2 — адсорбер; 3 — холодильник; 4 — декантатор; 6 — калорифер

После завершения десорбции активированный уголь сушат воздухом с температурой 105-110°C, поступающим из калорифера 6. Затем в адсорбер подается воздух с температурой не более 30°C для охлаждения адсорбента.

Установка, аналогичная рассмотренной, производительностью 10 тыс. м<sup>3</sup>/ч по отходящим газам внедрена, в частности, на АО «Гроднообувь» со степенью очистки 90% по этилацетату (*Разработка...*).

Рекуперация растворителей экономически оправдана только при большом количестве отходов, поскольку установка и сорбенты достаточно дороги, процесс длителен и многостадийен. На предприятиях, где оно невелико, преобладает огневой метод обезвреживания ЛВЖ.

Сжигание отходов растворителей должно проводиться либо в специальной установке на территории предприятия, либо, по согласованию с местными органами санитарного и пожарного надзора, на специально отведенных полигонах.

При уничтожении отходов ЛВЖ удобно использовать передвижную турбобарботажную установку «Вихрь» (рис. 9.1). При этом необходимо тщательно соблюдать нормы техники безопасности, так как пары многих растворителей не только легко воспламеняются, но и образуют с воздухом взрывоопасные смеси.

Некоторые виды растворителей и других летучих продуктов можно сжигать только на установках с обязательной полной очисткой дымовых газов. Без этого нельзя сжигать соединения, содержащие ртуть, свинец, мышьяк, кремний, марганец, фосфор, галогены, нитросоединения, амины, цианиды и другие, образующие весьма дисперсные и/или токсичные продукты сгорания.

## 9.4. Жиры

Жиры представляют собой сложные эфиры (триглицериды) трехатомного спирта (глицерина) и высших карбоновых кислот — органических соединений, содержащих карбоксильную группу COOH.

Жиры, в состав которых входят остатки предельных карбоновых кислот, как правило, твердые, животного происхождения. Их получают из жировых тканей различных животных, из молока (баранье, говяжье, свиное сало, коровье масло).

Жиры, в состав которых входят остатки непредельных кислот, как правило, жидкие, растительного происхождения. Их называют также маслами (подсолнечное, льняное, оливковое, хлопковое и др.).

Помимо природных жиров животного и растительного происхождения, в народном хозяйстве применяют синтетические жиры. И те и

другие используются в антикоррозионных целях и для приготовления смазочных материалов, уменьшающих трение и износ узлов и агрегатов различного оборудования. При эксплуатации они теряют свои свойства, могут окисляться, подвергаются разложению, засоряются различными примесями и т.д., переходя в категорию промтоходов.

Значительная масса жировых отходов образуется также на предприятиях пищевой промышленности при изготовлении продукции на мясокомбинатах, шерстомойных фабриках и т.п. Некоторое их количество всегда содержится в бытовых сточных водах.

Выделение технического жира вполне осуществимо на очистных сооружениях и нередко экономически целесообразно даже в случае использования только жировой корки, всплывающей в отстойниках или жироловках. Она содержит: зимой около 40% жира, 38% воды и 22% примесей, летом соответственно 15, 62 и 23%.

Утилизационные цехи работали, в частности, на Люблинской и Люберецкой очистных станциях Москвы. Технология предусматривала, что вначале смесь 100% сырой жировой массы и 50% чистой водопроводной воды загружается в варочные котлы и подвергается кипячению 3 ч. Затем их содержимое отстаивается в течение 1 ч с выпуском грязной воды и осевших примесей через нижнюю трубу котлов. В последние добавляется еще 50% чистой воды, смесь доводится до кипения. В этот момент в котлы вводится 1% серной кислоты от жировой массы, и кипячение продолжается 40 мин, в течение которых происходит свертывание белка и слизи, разрушение красящих веществ. При последующем 30-минутном кипячении, вводя 3% поваренной соли, разлагают эмульсию, образовавшуюся при добавлении серной кислоты. После этого вся масса отстаивается и грязная вода вновь спускается.

Полученный жир промывается чистой водой от серной кислоты и соли, вся масса еще раз отстаивается в течение 2 ч и после удаления загрязненной воды выгружается как готовый продукт (технический жир). Весь процесс варки занимает 7-8 ч. Продукт содержит около 86% жира, 2 — воды, 12% различных примесей и отправляется на мыловаренные, стеариновые и другие заводы. При этом из 1 т технического жира можно произвести 1,5 т мыла.

Получение технического жира из уловленной в отстойниках жировой массы реализовано также на Каменск-Уральском мясокомбинате (Свердловская обл.).

Технический шерстный жир (неочищенный) применяется как эффективное антикоррозионное средство при хранении и транспортировании машинных изделий. Он же широко используется для приготовления смазок с высокой температурой эксплуатации (для подшипников, букс железнодорожных вагонов), получения некоторых технических эмульсий.

Из очищенного шерстного жира получают ланолин (животный воск). Он пригоден в качестве основы различных медицинских мазей, косметических средств для ухода за кожей, антидерматитовых кремов, антирахиитических витаминов. Ланолин применяется также в текстильной, полиграфической, кожевенной промышленности, при изготовлении высококачественных красок и т.д.

Существенным источником жировых отходов служат мясокомбинаты. Их сточные воды по степени загрязнения в 2-10 раз превышают коммунальные и содержат большое количество белков, жиров, протеинов, спиртов, жирных кислот, что предопределяет значительные величины ХПК и БПК. Так, например, Московский мясокомбинат имеет стоки следующего состава, мг/л: жиры до 2300, белки до 2000, взвешенные вещества до 3000, БПК<sub>5</sub> до 1500, ХПК до 8800 (по кислороду).

Столь концентрированные стоки требуют применения специальных технологий их утилизации. Одна из них, предназначенная для извлечения и переработки белково-жировых примесей, предусматривает, что сток последовательно проходит через решетки, аэрируемые песколовки, приемный резервуар, напорный флотатор. Флотоконцентрат сгущают в центрифугах и центробежных сепараторах, предварительно пропуская его через плавители жира. Предусмотрена также подача горячей воды в центрифуги и сепараторы, пара и горячей воды — в промежуточные емкости.

Параметры работы установки: производительность по флотоконцентрату 900 кг/ч; продолжительность извлечения белково-жировых веществ 15 мин.; переработка флотоконцентрата 5 мин; потребление электроэнергии 0,34 кВт/м<sup>3</sup> стока; расход на 1 т флотоконцентрата: пара 250 кг, электроэнергии 22 кВт·ч, горячей воды 4,4 м<sup>3</sup> (Тимофеев).

При исследовании осадков сточных вод после флотации, полученных коагуляцией с помощью лигносульфонатов, установлена возможность их применения в качестве кормовой добавки для свиней. Экспериментальный откорм последних проводили комбикормом и кормом с добавкой 15% осадков. Существенных отличий в приросте массы тела у животных экспериментальной и контрольной групп не обнаружено.

В целом степень переработки стоков различных цехов мясокомбинатов недостаточна. Обычно они смешиваются и жир в относительно чистом виде выделить не удастся (за исключением колбасных комбинатов, шерстомойных фабрик и некоторых других предприятий). В этих случаях полученный пастообразный флотоконцентрат содержит большое количество трудно отделяемых механических примесей в виде шерсти, каньги, других твердых веществ и его обычно сбрасывают на свалки.

На Останкинском мясокомбинате г. Москвы успешно опробован способ ликвидации жировых отходов с помощью специально выведен-

ных мутантов, которые затем используются в рыбохозяйственных и других целях.

При невозможности переработки жировых отходов в товарную продукцию их рекомендуют сжигать, в частности на специально переоборудованных установках «Вихрь-1».

## 9.5. Отходы коксохимии

Кокс — основной вид топлива в ряде металлургических процессов. Его широко применяют в доменном производстве (в мире свыше 350 млн т/год), в вагранках литейных цехов, в шахтных печах цветной металлургии. Коксовая мелочь является ведущим видом топлива при агломерации железных руд. Однако значение процесса коксования этим не ограничивается. Попутно с коксом получают нецелевые продукты: коксовый газ, бензол, фенолы, нафталин, каменноугольные смолу и пек, сульфат аммония. Их используют как сырье для ряда других производств (фотохимия, парфюмерия, лаки, анилиновые краски, пластмассы, взрывчатые вещества, медикаменты и т.п.). Химическая продукция современных коксохимических заводов составляет около 40% стоимости кокса.

Отходы производства образуются на всех стадиях подготовки сырья, при коксовании угля и переработке химических продуктов коксования. Основные из них: коксовые (пыль, шлам, аммиак), химических цехов (каменноугольные фусы, кислая смола), фенолсодержащие сточные воды.

*Коксовая пыль* — тонкодисперсный продукт, улавливается в аспирационных системах бункеров и станции перегрузки кокса на коксортировках, содержит 12-15% воды.

*Коксовый шлам* образуется при мокром тушении кокса, накапливается в шламовых отстойниках, имеет 15-20% золы. Его выход составляет 2-4 кг/т кокса.

Коксовые шламы (после обезвоживания на бетонных площадках) и пыль используют на фабриках по производству агломерата.

*Аммиак* коксового газа улавливается серной кислотой при очистке последнего с последующим получением сульфата аммония, используемого в качестве минерального удобрения. Однако этот метод убыточен. Новая для России технология внедрена на ОАО «Кокс» (г. Кемерово). Она предусматривает улавливание аммиака (до 99%) ортофосфорной кислотой (Металлург — ...). Аммиак направляется на получение азотной кислоты, выделяющееся в этом процессе тепло утилизируется в других технологиях предприятия (Кн. 1, разд. 10.1.2). Срок окупаемости установки 20 мес.

Образование *фусов* обусловлено уносом с коксовым газом шихты и частиц полукокса из камеры коксования в газосборник в период загрузки печей. Их выделение необходимо для улучшения качества смолы. Оно выполняется в несколько стадий, которые включают: охлаждение коксового газа на выходе из печей, обеспечивающее конденсацию паров смолы, воды и осаждение твердых частиц; сепарацию газа от жидкости; разделение трехкомпонентной смеси — смолы, фусов, надсмольной воды.

Охлаждение коксового газа производится в две ступени — в газосборнике и холодильниках. Твердые частицы остаются почти полностью в газосборнике и вместе со смолой и водой вначале отделяются от газа в сепараторе, а затем охлаждаются в отстойниках-осветлителях с их механизированным или немеханизированным удалением. Эта твердая фаза, состоящая из угольных и полукоксовых частиц с адсорбированной на них водой, и составляет собственно фусы.

Выделение фусов из смолы в отстойниках-осветлителях достигает 85-95%. Остальная их часть удаляется в стальных резервуарах склада смолы. В них они скапливаются на дне в виде слаботекучей густой массы, затвердевающей при 0°C.

Состав разных видов фусов, %: 30-70 не растворимых в толуоле веществ, 20-60 смол, 2-7 золы, 3-10 воды. Не растворимые в толуоле (или бензоле) вещества представляют собой угольную пыль различной степени термической деструкции и озоления, а также смолистые частицы, образовавшиеся в результате коагуляции высокомолекулярных многокольчатых соединений. Эти вещества часто называют свободным углеродом. Выход из него летучих веществ составляет 9-17%, а из фусов — 30-65% по отношению к их сухой массе. Гранулометрический состав последних изменяется в широких пределах — от 63% кл. 1 мм и более до 57% кл. 0,5 мм и менее.

Утилизация фусов осуществляется подачей их в шихту коксования и сжиганием (без использования тепла или с его использованием, например при применении фусов в качестве энергетического топлива). Их коксование совместно с шихтой приводит к получению из них веществ, аналогичных продуктам коксования. Сжигание фусов во всех развитых странах является наиболее распространенным. Ему предшествует подготовка, которая заключается в измельчении твердой фазы до частиц размером менее 60-80 мкм (в шаровой мельнице мокрого помола). В качестве жидкой фазы при этом используют каменноугольную смолу.

Наибольший выход фусов в России приходится на 70-е гг. 20 в. (на уровне 40 тыс. т ежегодно) при коэффициенте их использования, превышающем 30%.

*Кислая смолка* образуется в сульфатном отделении цеха улавливания и в цехе ректификации сырого бензола.

В первом случае она является побочным продуктом удаления аммиака из коксового газа серной кислотой, имеет высокие плотность, вязкость, температуру размягчения. Ее основные компоненты, %: 2-4 серной кислоты, 10-25 сульфата аммония, 45-74 нерастворимых в толуоле веществ, 1-20 сульфосоединений, 2-15 серы; 0,6-17 прокаленного остатка. Последний, в свою очередь, содержит, %: 17-72  $Fe_2O_3$ , 1-80  $Al_2O_3$ , 1-41  $SiO_2$  и др.

Наибольший выход кислой смолки сульфатного отделения был достигнут в 70-е гг. предыдущего века, составив около 23 тыс. т/год при коэффициенте ее использования свыше 20%. Основные направления использования: присадка в шихту коксования, сжигание, получение дорожных покрытий.

Кислая смолка цеха ректификации сырого бензола является побочным продуктом при очистке последнего от непредельных и сернистых соединений и образуется в результате реакций, протекающих при воздействии на него концентрированной серной кислоты.

Количество смолки составляет 0,5-2,0% от фракции БТК (бензол-толуол-ксилол), подвергаемой очистке на современных коксохимических предприятиях. Состав отхода, %: 13-21 серной кислоты, 15-19 бензольных углеводородов, 25-46 сульфосоединений, 35-46 не растворимых в толуоле веществ.

Наиболее реальная возможность утилизации кислой смолки цеха ректификации состоит в передаче ее в шихту коксования, которая осуществляется после нейтрализации смолки и удаления из нее бензольных углеводородов. Эти операции необходимы для снижения коррозии оборудования и из санитарно-гигиенических и противопожарных соображений. Утилизация может выполняться или непосредственной присадкой смолки в шихту, или в смеси с другими отходами в виде водомасляной эмульсии.

На некоторых предприятиях США, получающих серную кислоту из сероводорода коксового газа, кислую смолку в смеси с отработанной кислотой мойки сырого бензола термически разлагают с выделением  $SO_2$ , который отправляют в общий цикл производства  $H_2SO_4$ .

Известно также применение в Польше метода Рюдгерса, предусматривающего двухстадийную экстракционную обработку смолки — раствором сульфата аммония и высококипящим маслом. Раствор сульфата аммония используют в сульфатных отделениях цеха улавливания, а органический экстракт — для получения дорожного дегтя.

Сжигание кислой смолки цеха ректификации не практикуют из-за образования больших выбросов сернистого ангидрида в атмосферу. Ее

выход в России 70-х гг. 20 в. достигал 17 тыс. т/год при коэффициенте использования более 30%.

В целом можно отметить, что на передовых предприятиях, например Западно-Сибирском металлургическом комбинате, в настоящее время все жидкие и твердые отходы коксохимического передела на 100% утилизируются в шихте коксования:

*жидкие* — через установку утилизации химических отходов (кислая смолка, кубовые остатки и щелочные воды цеха фталевого ангидрида — ЦФА, некондиционные смолы, полимеры бензолного отделения);

*твердые* отходы подаются в шихту коксования через вагоноопрокидыватель и углеподготовительный цех (осадок пека; донный продукт испарения, осадки из аммиачных колонн и абгазов ЦФА, отходы дистилляции фталевого ангидрида (Рецикл...).

*Фенолсодержащие сточные воды* резко ухудшают органолептические свойства водоемов, нарушают процессы их самоочищения, вызывают гибель рыбы, наносят непоправимый вред подземным источникам. Такое воздействие обусловлено наличием в стоках разнообразных загрязняющих веществ (смол, масел, бензола, органических кислот, собственно фенолов и др.). В частности, фенол  $C_6H_5OH$  имеет один из наиболее низких лимитирующих показателей вредности в объектах хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения (0,001 мг/л).

Вместе с тем фенолы широко применяются для получения синтетических смол, полимерных материалов, красителей, лекарственных веществ, как антисептики, антиоксиданты. Поэтому технологические схемы очистки сточных вод должны обеспечивать не только ПДК по фенолам, но и максимальную утилизацию последних. Примерное их содержание в общих стоках цехов коксохимического производства составляет 0,2-0,4 г/л.

Для извлечения фенолов из сточных вод практикуют в основном два метода. Первый предусматривает взаимодействие надсмольной воды с циркулирующим в обесфеноливающем скруббере паром (десорбция фенолов) и экстрагирование фенолов щелочью. Второй использует экстрагирование фенолов растворителями (бензол и его гомологи, простые эфиры, высшие спирты и др.). Однако эти методы не обеспечивают очистку сточных вод от фенолов до ПДК. Последнее достигается применением микробиологических методов очистки. Они основаны на предварительном селекционировании специфических культур микроорганизмов для обезвреживания сточных вод в непрерывном процессе очистки. Эти микроорганизмы неограниченно долго сохраняют искусственно выработанную у них способность к активному разрушению фенола.

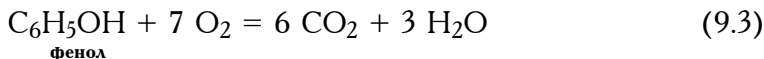
Первые биохимические установки были введены в эксплуатацию в начале 40-х гг. 20 в. и затем получили широкое распространение на

металлургических и коксохимических предприятиях. Удаление фенолов на них достигает 99,5-99,9%. В дальнейшем селекцией бактериальных деструкторов получены микроорганизмы, способные к очистке сточных вод и от других токсичных веществ (спиртов, жирных кислот, неорганических соединений и др.).

Эффективный способ утилизации фенольных вод разработан и используется в черной металлургии России. Его суть заключается в подаче струй водо-угольной суспензии, состоящей из смеси угольных шламов и фенольных вод коксохимического производства, в отходящие технологические газы с температурой 700-1650°C сталеплавильного производства. Одновременно в газовый поток подают кислород при его расходе 5-40 м<sup>3</sup>/т фенольной воды (Способ... 1688587).

Промышленная установка производительностью 15 т/ч фенольных сточных вод с 1995 г. работает в сталеплавильном цехе Череповецкого металлургического комбината.

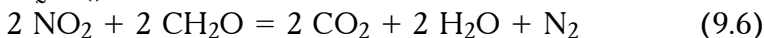
При наличии кислорода в отходящих газах протекают реакции окисления ряда токсичных примесей с получением безвредных нейтральных соединений:



формальдегид



цианид



Подаваемая на сжигание сточная вода содержит, мг/л: 117 — фенолы, 10 — формальдегиды, около 7 — аммонийный азот. Однако в отходящих газах концентрации загрязнителей незначительны и составляют, мг/м<sup>3</sup>: 0,045 — фенолы, 0,5 — формальдегиды, 0,0036 — цианиды и роданиды. Концентрации NO<sub>x</sub> в выбросах снижаются в 1,5-2,0 раза. При расходе кислорода 10 м<sup>3</sup>/т сточных вод степень их очистки от фенола достигает 99,9%.

Достоинствами способа обезвреживания фенольных сточных вод в сталеплавильном производстве являются использование тепла отходящих газов на испарение и разложение вредных веществ, отсутствие специального сжигательного оборудования для реализации метода. Срок окупаемости технологии — 2 месяца.

Из других высокотемпературных способов уничтожения опасных загрязнителей следует отметить разрушение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в доменной печи. На их долю приходится более 70% всех канцерогенных выбросов металлургии, в том числе бенз(а)пирена, наиболее активного канцерогена воздушного бассейна,

и бензола, самого крупнотоннажного из ПАУ (кн.2, разд. 2.6.3). В соответствии со способом по патенту 2196832 РФ, отходы, содержащие ПАУ, вводят в жидком виде в высокоскоростной (200-350 м/с) поток дополнительного топлива, вдуваемого в фурму доменной печи. Расход дополнительного топлива равен 0,05-0,1 кг условного (на 1 м<sup>3</sup>), расход отходов не должен превышать 0,03 л на 1 м<sup>3</sup> дутья.

## 9.6. Хлорорганические отходы

Отрасль хлорорганического синтеза потребляет до 75% промышленного хлора, мировое производство которого в 2005 г. составило 47 млн т (Савельев). К ней относятся, частично или полностью, масштабные производства растворителей, синтетических волокон, лаков, химико-фармацевтической продукции, препаратов бытовой химии, пестицидов и т.д. Эти производства сопровождаются образованием хлорорганических отходов (ХОО). Их составляют:

отслужившие свой срок изделия из хлорированных полимеров — поливинилхлорида, хлоропренового каучука, хлорированных полиэфиров, полистиролов, полиамидов;

отработанные смеси жиров и масел с хлорорганическими растворителями — трихлорэтиленом, метилхлороформом, четыреххлористым углеродом, — образующиеся при обезжиривании и расконсервации оборудования и материалов в машиностроении, радиоэлектронике и т.п.;

исчерпавшие ресурс диэлектрики, в основном хлорированные фенолы и трихлорбензолы из электрических трансформаторов и конденсаторов;

пришедшие в негодность пестициды;

неутилизируемые легкие фракции, кубовые остатки и смолы предприятий хлорорганического синтеза;

сточные воды и абгазы, образующиеся при производстве и применении хлорорганических продуктов.

Из данного списка ХОО следует, что они представлены не только веществами простого органического синтеза, но и полимерными (высокомолекулярными). Однако технологии и проблемы обезвреживания и утилизации тех и других практически одинаковы, что делает целесообразным их совместное рассмотрение в одном, данном, разделе.

Проблемы, возникающие при обращении с ХОО, обусловлены их устойчивостью и токсичностью, острым дефицитом коррозионноустойчивых материалов и оборудования для создания установок. Устойчивость ХОО в окружающей среде приводит к их рассеиванию на большие расстояния в водных потоках или на аэрозольных частицах, накоплению в почве, воде, живых организмах и других объектах. Биоаккумуля-

ляция по звеньям пищевой цепи приводит к росту содержания хлорорганических соединений (ХОС) в живых организмах в  $10^2$ - $10^4$  раз по сравнению с их концентрацией в воде. Особую опасность среди ХОС представляют содержащиеся в них в виде примесей диоксины, не имеющие себе равных среди других загрязнителей по ничтожной малости ПДК — вплоть до  $0,1$  нг/м<sup>3</sup>.

Экологическая опасность ХОО обуславливается также токсичностью веществ, получающихся при их разложении или переработке. В частности, при нагреве и пиролизе как полимеры, так и неполимерные хлорорганические вещества образуют токсичные продукты, в том числе весьма опасные хлор, фосген и вторичные диоксины.

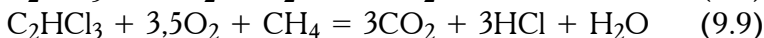
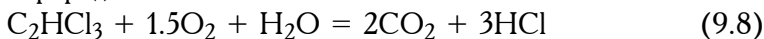
Для утилизации и детоксикации ХОО используют разные методы, среди которых ведущими являются термические: сжигание, пиролиз, плазменнохимический, электрокрекинг, в расплаве солей, металлов и др.

Сжигание наиболее эффективно при  $1100$ - $1200^\circ\text{C}$ , коэффициенте избытка воздуха  $1,05$ - $1,10$  и времени пребывания сгорающего материала в реакционной зоне не менее  $0,4$  с. При этом неприемлемо сжигание ХОО на открытом воздухе, так как оно сопровождается выделением газов, содержащих хлористый водород и хлор. Так, например, горение трихлорэтилена протекает по реакции:



Обогащение дутья кислородом и сжигание при  $1200^\circ\text{C}$  (процесс  $S_{\text{упсот}}$ ), более чем на  $35\%$  снижают в продуктах горения концентрации оксида углерода и полихлорированных диоксинов и фуранов (Gohlke...).

Образование хлора подавляется введением в зону горения водяных паров или природного газа:



Процесс по реакции (9.8) осуществляется при сжигании дополнительного топлива. При этом  $10\%$ -й против стехиометрического избыток водяных паров обеспечивает практически полный переход хлора в HCl при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и более.

Хлористый водород отходящих газов адсорбируют водой. Образующуюся соляную кислоту нейтрализуют щелочью или выпускают как товарную продукцию, если концентрация HCl в ней достигает  $22$ - $26\%$ . Получение имеющей избыток кислоты и значительная теплота сгорания ХОО (до  $16$ - $25$  тыс. КДж/кг) во многих случаях делают рентабельной работу установок по сжиганию. Их оптимальными конструкциями являются камерные (факельные и циклонные). Одна из них используется во Франции (технология VRC) для обезвреживания и утилизации

отходов мономера винилхлорида, трихлорэтилена, перхлорэтилена, четыреххлористого углерода, полихлорированных бифенилов.

Сжигание материалов по технологии VRC производится в вертикальной цилиндрической циклонной печи. Отходы, содержащие до 74% хлора, могут быть утилизированы без дополнительного топлива даже при подаче водяного пара. Дымовые газы сначала охлаждаются в закалочной камере, а затем поступают на абсорбцию хлористого водорода водой, санитарную очистку щелочью от хлора и остатков хлористого водорода (рис. 9.8).

Закалка, или быстрое охлаждение отходящих газов, необходима для предотвращения реакций, обратных (9.8) и (9.9). Для поглощения хлористого водорода обычно требуется от одного до трех изотермических абсорберов — в зависимости от химического состава отходов, температуры охлаждающей воды и планируемой концентрации утилизованной соляной кислоты, для коммерческих целей — обычно 33%. Если предполагается получать безводный HCl (концентрация менее 100 млн<sup>-1</sup>), то производится азеотропная дистилляция под давлением (8 бар) в специальной колонне.

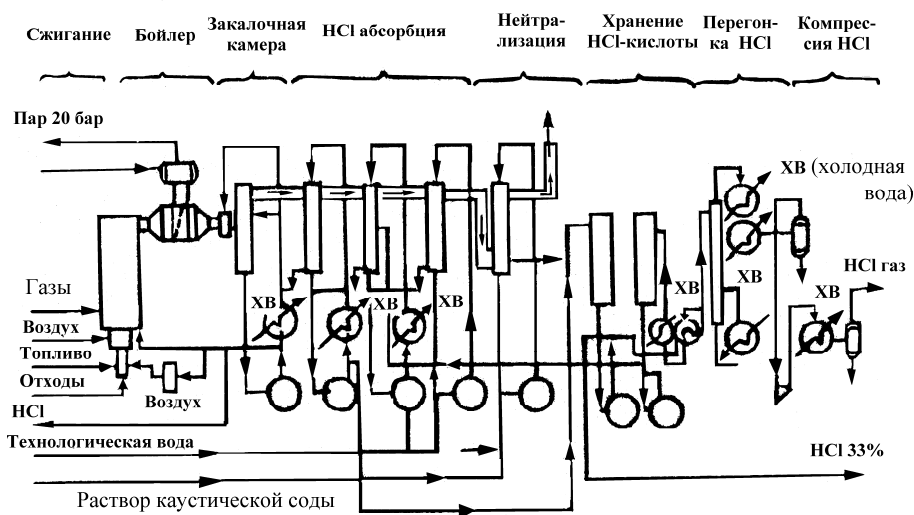


Рис. 9.8. Технология VRC сжигания ХОО

Концентрации некоторых веществ в выбрасываемых газах, ppm: 30 HCl; 1,5 Cl<sub>2</sub>; 0,5 COCl<sub>2</sub>; 20-60 N<sub>2</sub>; 0-2 несгораемых частиц; 13 ПХБ; менее 1 для полихлордибензодиоксинов и полихлордибензофуранов. Полнота сгорания составляла 99,9999%. Технология, кроме Франции, используется также в США, Испании, Марокко и других странах (*Муниципальные...*).

Наряду с камерными печами в технологии огневого обезвреживания ХОО применяются другие конструкции, в том числе вращающиеся, вибрационные, пульсирующие. Реализована также технология утилизация жидких ПХБ (совтом и совол) их вдуванием через фурмы в доменную печь (Дорошев).

При достаточно широком распространении технологий огневого обезвреживания различных видов ХОО (газообразных, жидких, пасто- и смолообразных, твердых, содержащих любые количества хлора и других элементов) они имеют и недостатки: тяжелые условия работы основного оборудования — печей, котлов-утилизаторов, систем охлаждения газов; трудность получения концентрированной и чистой по органическим примесям соляной кислоты. Неквалифицированное сжигание ХОО приводит к образованию и выбросу в окружающую среду таких токсичных соединений, как хлор, фосген и диоксины.

*Пиролиз* ХОО проводится при более низких температурах, чем сжигание. Он же позволяет получать безводный хлористый водород и ряд ценных низкомолекулярных хлорированных продуктов (четырёххлористый углерод, перхлорэтилен, циклопентадиен и др.) с достаточно высоким выходом. При этом стоимость продуктов пиролиза, например перхлорэтилена C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> с попутно получаемым хлористым водородом составляет 500% от цены товарного хлора в железнодорожных цистернах. Это обеспечивает рентабельность производства, что следует из опыта эксплуатации промышленной установки мощностью 10 тыс. т/год в ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак).

Основу *плазменнохимического* способа составляют пиролиз или окисление ХОО в струе плазмообразующих газов — водорода, инертных или воздуха. Этот способ иногда рассматривают как наиболее безопасный и эффективный для обезвреживания. В частности, исследования обезвреживания смеси ПХБ и четыреххлористого углерода в плазмотроне выявили эффективность процесса, равную 99,9999%. Для достижения таких показателей в зоне атомизации с помощью плазменной дуги создается температура порядка 25000°C. Газообразные продукты, включающие H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, HCl и отчасти углерод, покидают реактор при 900°C и подвергаются газоочистке. ХОС в выбросах отсутствуют. Вместе с тем следует отметить дороговизну, большую энергоёмкость, многостадийность процесса, неустойчивую работу плазмотро-

нов и плазмохимических реакторов. Полагают, что плазменнохимический способ перспективен для крупнотоннажных хлорорганических производств, имеющих отходы с постоянным химическим составом.

*Электрокрекинг* предусматривает разложение органических веществ в реакторе, источником обогрева которого является электрическая дуга. В его условиях исходные продукты образуют крекинг-газ, содержащий до 30% ацетилена  $C_2H_2$ , 8-10% этилена  $C_2H_4$  и других углеводородов, хлористого водорода.

Один из современных типов реактора (фирма «G.M.Huber Corp.») представляет собой вертикальную камеру из пористого графита, вокруг которой установлены стержневые электронагреватели, а вся конструкция термоизолирована. Тепло раскаленных угольных электродов передается на обрабатываемые отходы через пористую стенку реактора. Для предотвращения адгезии стенки с отходами через нее непрерывно подается инертный газ (азот). Температура в зоне термообработки поддерживается на уровне 2200-2500°C при ее продолжительности, исчисляемой миллисекундами. Жидкие отходы крекинга направляются далее в две последовательно размещенные камеры дожигания с температурами соответственно 1370 и 540°C. Затем твердые остатки поступают в контейнеры. Газовая фаза из реактора подается на очистку в циклоне и адсорбере с активированным углем. Эффективность обезвреживания по ПХБ составляет 99,9999%, по диоксидам — 99,999%.

Созданы как стационарные (производительность 20-50 тыс. т/год по ПХБ), так и передвижные варианты установок. Основным недостатком электрокрекинга, как и плазменнохимического метода, является высокий расход электроэнергии (*Муниципальные...*).

*Термообработка ХОО в расплаве солей* (карбонаты натрия, калия) или *металлов* (алюминий, натрий) с одновременной продувкой воздухом отличается высокой скоростью теплопередачи от расплава к отходам. Углеводороды при этом окисляются до углекислого газа и воды, а хлор и другие загрязнения поглощаются расплавом и в виде различных твердых соединений удаляются с их поверхности. Процесс проходит при сравнительно низких (800-1000°C) температурах без выбросов в атмосферу оксидов азота. На этом принципе работают установки обезвреживания жидких и твердых ХОО с низким содержанием воды и золы. Эффективность разрушения, проверенная на образцах отравляющих веществ, гербицидов и диоксинов, составляет 99,96 и 99,98%.

В последние годы в передовых странах значительное количество разнообразных отходов, в том числе высокотоксичных, перерабатывается во вращающихся печах при обжиге цементного клинкера. Применительно к обезвреживанию ХОО необходимые испытания в России выполнены на опытно-промышленной установке производительностью

100 кг/ч Подольского цементного завода. Установлено, что при переработке химических отравляющих веществ концентрация полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов по эквиваленту 2,3,7,8 ТХДД снизилась с 3708 мг/м<sup>3</sup> в исходном шламе до 0,064 нг/кг в клинкере и до 0,105 нг/м<sup>3</sup> в отходящих газах. При начальном содержании хлора в шламе 0,48% ни этого элемента, ни HCl в газах не обнаружили. Качество цемента при использовании шлама в сырьевой смеси не изменилось (Бернадинер...).

Наряду с традиционными термическими применяют другие методы детоксикации и утилизации ХОС.

Так, для снижения их содержания в питьевой воде подходят сорбция, аэрация, ультразвуковая обработка, магнитные поля. Эффективность этих технологий достаточна. Например, сорбцией на активном угле удаляется более 90% ХОС. Однако данные способы требуют значительных капитальных и эксплуатационных затрат. В частности, для аэрирования 1 м<sup>3</sup> воды необходимо 9 м<sup>3</sup> воздуха (Снижение...).

Стадию пилотных испытаний прошла установка SOLAR DETOX производительностью 3 м<sup>3</sup>/сут по очистке жидкостей от хлорированных углеводородов. Она включает параболоконцентрический коллектор и катализатор (TiO<sub>2</sub>) для концентрирования УФ-части солнечного излучения в качестве источника энергии для разрушения ХОС (Solare...).

Дополняют рассмотренный перечень технологий находящиеся в стадии разработки биохимический, радиолизный, комбинированные и другие методы детоксикации и утилизации ХОО.

Отдельного внимания требует проблема ликвидации содержащего ХОС химического оружия, с желательной утилизацией отдельных его компонентов.

Запрещение химического оружия предусматривают международные документы:

Конвенция «О законах и обычаях сухопутной войны» (19.07.1899 г.);

Протокол о запрещении применять на войне удушливые, ядовитые или подобные им яды (Женева 17.06.1925 г.). Подписан 34 государствами;

Конвенция «О запрещении разработки, производства и применения химического оружия» (Париж, 1993). Подписана более чем 160 государствами, включая Россию (Линченко).

Практически все запасы химического оружия после Второй мировой войны принадлежали СССР (40 тыс. т) и США (30 тыс. т). В соответствии с Парижской конвенцией, уничтожение советского химического оружия проводится Россией, правопреемницей СССР, при финансовой поддержке экономически развитых стран, в первую очередь США.

В настоящее время известно не менее 12 методов уничтожения химического оружия. Наряду с уже рассмотренными химическими (термическими) и физико-химическими они включают лазерный нагрев, криогенные технологии, биологическую детоксикацию и др. (Пушкин).

В качестве примера технологии утилизации химических отравляющих веществ отметим метод *аммонолиза*, разработанный Нижегородским университетом и реализуемый в рамках целевой федеральной программы «Уничтожение химического оружия в России». Ликвидация ХОС, в том числе люизита (отравляющее вещество кожно-нарывного и ядовитого действия), предусматривает восстановление их аммиаком при умеренных температурах с образованием хлористого аммония, легких углеводородов и мышьяка.

Достоинства технологии: экологическая безопасность — отсутствие вредных выбросов в атмосферу, жидких отходов и сточных вод, диоксинов и условий для их образования; применение дешевого, доступного и малотоксичного реагента; возможность переработки широкого спектра ХОС, например растворителей, пестицидов, ядохимикатов, пластмасс; получение товарного продукта ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Технология пригодна для утилизации ряда других веществ, например ртутьсодержащего ядохимиката гразан.

Для реализации метода аммонолиза предложены установки различного назначения: мобильные для уничтожения галогенсодержащих отходов в местах хранения и стационарные для ликвидации люизитов (Зорин...).

Конкурирующая с аммонолизом технология — *щелочной гидролиз* люизита и последующий гидролиз реакционных масс. Конечный продукт обоих способов — металлический мышьяк, который предполагается использовать при получении особо чистого металла для электронной технологии. И то и другое предложение выбраны основными для уничтожения крупнейшего в мире арсенала мышьяксодержащего отравляющего вещества в г. Камбарка (Удмуртия), где его количество оценивается в 6400 т (Petrov...).