

Очистка и переработка отходов

УДК 661.872.222.3:504.064.45

Яворський В.Т., докт. техн. наук, проф., **Гелеш А.Б.**, канд. техн. наук, доц.,
Калимон Я.А., докт. техн. наук, проф.,
Знак З.О., докт. техн. наук, проф.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів

вул.Бандери, 12, 79013 Львів, Україна, e-mail: javoskyi@ukr.net, zznak@polynet.lviv.ua

Екологічний моніторинг виробництва червоного ферумоксидного пігменту

Наведено аналіз діючого виробництва червоного ферумоксидного пігменту. Обґрунтовано доцільність утилізації карбону (IV) оксиду, який утворюється у промислових об'ємах на стадії одержання пігменту. Експериментально доведено, що головним забруднювачем, викиди якого перевищують допустимі норми, є пил Fe_2O_3 . Встановлено, що існуюча в промисловості система очищення не забезпечує належного ступеня вловлення пилу та не має перспектив модернізації. Встановлено також, що найбільш енергоємними є стадії прожарювання пігментів, розрахований коефіцієнт корисного тепловикористання печей прожарювання становить 18,7–22,5 %. Обґрунтовано технологічну можливість та економічну доцільність утилізації відходів та зниження енерговитрат. Запропоновано нові технічні рішення та ефективний основний апарат для створення нових систем очищення газових викидів та рекуперації теплоти. *Библ. 9, рис. 1, табл. 3.*

Ключевые слова: червоний ферумоксидний пігмент, утилізація відходів, енергоефективність.

Вступ

Червоний ферумоксидний пігмент широко використовують у багатьох виробництвах завдяки його цінним споживчим властивостям. Він має інтенсивне стійке забарвлення, термо- та корозійну стійкість, добру покривну здатність (покривність) та механічну міцність, не токсичний, дешевий. Головними споживачами цього продукту є такі виробництва: лакофарбові, пластмасові, будівельні, паперово-целюлозні тощо. Вітчизняні виробництва ферумоксидного пігменту є енергоємними та незавершеними в екологічному плані.

Екологічна частина Угоди про асоціацію між Європейським Союзом та Україною передбачає поступове наближення вітчизняного законодавства до законодавства ЄС про охорону навколишнього середовища. З 7 січня 2014 р. головним документом у сфері безпеки промислової діяльності відносно доквілля є Директива № 2010/75/ЄС Європейського Парламенту та Ради від 24 листопада 2010 р. про промислові викиди (інтегроване запобігання та контроль забруднення) [1].

Головними відмінностями між існуючим (пострадянським) та сучасним (європейським) підходами у сфері екології є не лише жорсткіші

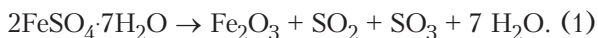
санітарні та екологічні стандарти, а здебільшого засадничі підходи до здійснення контролю викидів у повітря, воду, ґрунт. Вітчизняне природоохоронне законодавство значною мірою зорієнтоване на охорону окремих об'єктів, а у європейському використовують принципи інтегрованого підходу. Здійснення окремого контролю викидів у повітря, воду або ґрунт може сприяти переміщенню забруднення з одного виду середовища до іншого, замість того, щоб забезпечувати захист навколишнього середовища як цілісної системи.

Огляд літератури та постановка проблеми

Різноманітність забарвлення ферумоксидних пігментів зумовлена наявністю у них оксидів Феруму та їх гідратів. Ферум з Оксигеном утворює такі оксиди: феруму (II) оксид FeO , феруму (III) оксид Fe_2O_3 та магнетит Fe_3O_4 – у першому наближенні $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, або феруму (II) ферит $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$. Практично всі сполуки Феруму забарвлені: присутність катіонів Fe^{2+} зумовлює світлі зелено-жовті кольори, Fe^{3+} – жовтий, червоний та бурий. За сумісної присутності іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} забарвлення змінюється від синього до чорного. До групи червоних ферумоксидних пігментів входять пігменти з відтінками від помаранчево-червоного до фіолетового, але їх основою є феруму (III) оксид (Fe_2O_3), а відмінність у забарвленні зумовлена лише фізичними властивостями частинок.

У промисловості червоний ферумоксидний пігмент здебільшого одержують за двома методами: прожарюванням солей Феруму, як правило, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (залізного купоросу) за температур 700–800 °С та прожарюванням гідратів оксидів Феруму за температур 600–700 °С.

Згідно першого методу, FeSO_4 розкладається за такою сумарною реакцією:



Незважаючи на те, що на перший погляд спосіб простий, він має недоліки, які утруднюють його застосування. Головними з них є жорсткий технологічний режим та екологічна незавершеність технології. Терморозклад залізного купоросу в промислових умовах здійснюють за високих температур (700–800 °С). При цьому у газову фазу переходять оксиди Сульфуру та водяна пара, що зумовлює особливі вимоги до корозійної стійкості обладнання та очищення газових викидів. Викидати в атмосферу зазначені токсичні гази неприпустимо з санітарної точки зору, а утилізувати їх складно через низький вміст оксидів Сульфуру.

Терморозклад відбувається стадійно. За температур вище 800 °С залізний купорос повністю розкладається, але в результаті одержують темний продукт, який непридатний для використання його як пігменту. Тому після прожарювання пігментний напівпродукт містить певну кількість нерозкладеного FeSO_4 , що зумовлює залишкову кислотність (1,5–3 % у перерахунку на H_2SO_4). Це значно погіршує товарні характеристики пігменту, зокрема корозійну стійкість, а також виникає необхідність у ретельному багатоступеневому промиванні. Крім того, у процесі прожарювання феруму (II) сульфату гептагідрату одержують продукт із значним вмістом спечених агломератів, які утворюються внаслідок розчинення FeSO_4 у кристалізаційній воді. Тому залізний купорос попередньо зневоднюють з одержанням моногідрату $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [2, 3].

Враховуючи вищеперераховані недоліки, сучасні виробники, зокрема ПрАТ «Кримський ТИТАН», використовують другий спосіб виробництва – прожарювання гідратів оксидів Феруму. Цей метод є екологічно безпечнішим, проте також недосконалий в екологічному та енергетичному планах, тому потребує системного (інтегрованого) підходу до запобігання та знешкодження викидів виробництва червоного ферумоксидного пігменту та підвищення його енергоефективності.

Мета та задачі досліджень

Метою роботи є пошук шляхів зменшення шкідливого впливу виробництва червоного ферумоксидного пігменту на довкілля та розроблення технології утилізації газоподібних й конденсованих відходів та рекуперації енергії.

Задачі досліджень: 1) системно проаналізувати екологічну та енергетичну довершеність виробництва червоних пігментів; 2) визначити кількісні та якісні показники шкідливих факторів виробництва, відокремити забруднювачі, фізичні значення яких перевищують встановлені норми; 3) розробити наукові засади зниження впливу шкідливих чинників досліджуваного виробництва на довкілля.

Моніторинг викидів

Опис методик проведення експериментів та аналізів. Дослідження проводили у промислових умовах виробництва червоних ферумоксидних пігментів на ПрАТ «Кримський ТИТАН». Значення параметрів процесу (тиск, температура) визначали за допомогою контрольно-вимірвальних приладів, розташованих

у робочих зонах технологічного обладнання. Також для вимірювання температури використовували термопару ХК із вторинним приладом (мілівольтметр типу М1105), ртутний термометр (шкала 0–250 °С, ГОСТ 215-73), термоанемометр Testo-350. Зіставлення даних вимірювання за різними методами показало задовільну збіжність результатів. Вимірювання швидкості газів здійснювали із застосуванням термоанемометра Testo-350 та трубки Піто з числовим дифманометром.

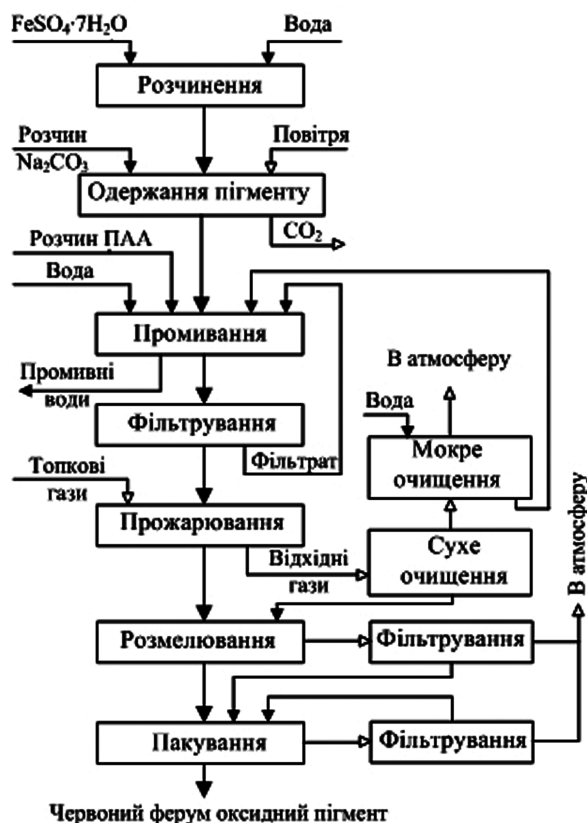
Відбір газу здійснювали за допомогою газового пробовідбірника «Тайфун Р20-20-2-2», який дає змогу регулювати та стабілізувати швидкість відбору газових проб. Аналіз газової фази на запиленість здійснювали за методом «внутрішньої фільтрації», зважуючи фільтраційний пристрій до та після досліду.

Вимірювання вмісту NO_x , CO та CO_2 здійснювали за стандартними методиками із застосуванням індикаторних трубок та аспіратора МГ-5. Результати експериментальних вимірювань перераховували з урахуванням параметрів газів на момент проведення замірів згідно рекомендованих нормативних методик [4]. Наведені результати є усередненими.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень та їх аналіз. Залежно від технологічних особливостей здійснення процесу розрізняють методи виробництва червоного пігменту через «чорний» (Fe_3O_4) або «жовтий» ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FeOOH)) оксиди Феруму. Критично проаналізувавши виробничі показники ПрАТ «Кримський ТИТАН» та здійснивши їх оброблення, встановили, що перший метод має технологічні та економічні переваги. Усереднені значення технологічних та економічних показників зведено у табл.1.

Таблиця 1. Витратні коефіцієнти сировини та енергоресурсів у виробництві червоних пігментів

Показник	Метод виробництва	
	через «чорний»	через «жовтий»
Залізний купорос (на 100 % FeSO_4), кг/т	1989,4	2099,9
Сода кальцинована (на 100 % Na_2CO_3), кг/т	1392,0	1465,2
Поліакриламід, 100 %, кг/т	0,01	0,15
Вода технічна, м ³ /т	60,45	65,0
Технічне повітря, нм ³ /т	3065	7720
Осушене повітря, нм ³ /т	113,6	116,6
Водяна пара, кДж/т	11,8	29,7
Електроенергія, кВт·год/т	605	605
Природний газ, нм ³ /т	340,8	451,5
Умовне паливо, кг/т	392,91	519,9



Функціональна схема виробництва червоного ферумоксидного пігменту.

Проте незважаючи на переваги виробництва червоного ферумоксидного пігменту за першим методом на ПрАТ «Кримський ТИТАН» використовують паралельно два методи. Це пов'язано з тим, що метод «червоний через жовтий» дає змогу отримати червоний пігмент із широким спектром відтінків від світлого до темного. У результаті поєднання двох методів можна одержувати 7–8 сортів червоного ферумоксидного пігменту, які відрізняються відтінками та деякими іншими властивостями. Крім того, жовтий (FeOOH) та чорний ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) пігменти можна використовувати безпосередньо як товарний продукт — жовтий та чорний ферумоксидні пігменти. Це дає змогу значно розширити асортимент продукції, забезпечити гнучкість та конкурентоспроможність виробництва ферумоксидних пігментів.

Незважаючи на деякі технологічні відмінності обидва методи виробництва червоних ферумоксидних пігментів можна зобразити узагальненою функціональною схемою (рисунки).

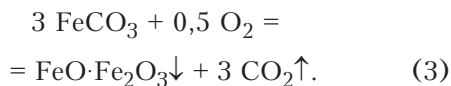
Проаналізуємо кожну із стадій з позиції технологічної та екологічної завершеності. Перша стадія — розчинення залізного купоросу,

що здійснюють в апаратах з перемішувачами пристроями, куди послідовно вводять воду, яку підігрівають гострою парою до 50–60 °С, та FeSO₄·7H₂O. У результаті одержують водний розчин FeSO₄ концентрацією 180–200 г/дм³. На цій стадії системних викидів немає, просипи та проливи через нещільності та поломки незначні.

Стадія одержання пігментів, яка наявна у кожному методі, має свої особливості. У методі виробництва через «чорний» пігмент до попередньо підігрітого до 86–90 °С розчину FeSO₄ додають стехіометричну кількість розчину кальцинованої соди (концентрація 140–160 г/дм³ Na₂CO₃). У результаті одержують світло-зелений осад феруму (II) карбонату за реакцією

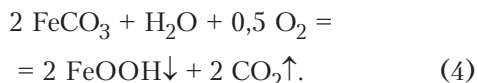


який протягом 10–12 год за температур 86–90 °С окиснюють киснем повітря:



Процес окиснення відбувається за значного (18–20-кратного) надлишку повітря й у часі сильно сповільнюється. Закінчують процес за залишкового вмісту FeCO₃ в осаді 5–6 %. Остаточне доокиснення FeO до Fe₂O₃ відбувається в процесі осушення осаду топковими газами.

У методі виробництва червоного пігменту через «жовтий» стадію одержання пігменту здійснюють у два етапи: на першому одержують зародки феруму (II) карбонату. Для цього в розчин FeSO₄ за температур 25–35 °С подають кальциновану соду в кількості 10–30 % від стехіометрії (реакція 2) та протягом 4–6 год окиснюють киснем повітря. На другому етапі розчин підігрівають до 86–90 °С, подають решту розчину Na₂CO₃ та протягом 8–10 год проводять глибоке доокиснення киснем повітря за реакцією



У результаті перебігу реакцій (3) та (4) утворюється карбону (IV) оксид, який є речовиною нетоксичною (4 клас небезпеки), а тому його у суміші з надлишковим повітрям викидають в атмосферу.

Проаналізувавши показники виробництва та зробивши розрахунки, встановили, що у випадку використання методу виробництва черво-

ного пігменту через «чорний» на 1 т червоного пігменту одержують 576,35 кг CO₂, а у методі червоного через «жовтий» – 608,38 кг (у перерахунок на потужність виробництва сумарний річний викид CO₂ становить 2881,75 + 3041,90 = 5923,65 т). Враховуючи значну кількість утвореного карбону (IV) оксиду, перспективним є його залучення у сферу виробництва, тобто перетворення відходу на додатковий (супутній) продукт.

Для концентрування CO₂ доцільно використати технологічний цикл сорбція-десорбція, зокрема перспективним абсорбентом є моноетаноламін [5]. Одержаний в результаті концентрування карбону (IV) оксид можна використати як сировину для виробництва кальцинованої соди на ПАТ «Кримський содовий завод» або після зрідження та фасування у балони як товарний продукт.

Стадію промивання «чорних» та «жовтих» пігментів проводять послідовною репульпацією та відстоюванням осадів. З метою економії води та зниження втрат цільового продукту передбачено 5-стадійне послідовне промивання осаду з використанням розчинів зі стадій мокрогочиснення та фільтрування. Для кращої седиментації частинок осаду на стадії промивання вводять 0,02 %-й розчин поліакриламід (ПАА). У процесі промивання частину промивних вод відводять у вигляді стоків. Усереднені кількість та склад стоків наведено у табл.2.

Таблиця 2. Витрата та склад стічних вод стадії промивання

Показник	Метод виробництва	
	через «чорний»	через «жовтий»
Витрата, кг/т	2220	2525
H ₂ O, %	95,60	95,20
Na ₂ SO ₄ , %	3,69	3,71
Fe ₃ O ₄ , %	0,03	–
FeOON, %	–	0,03
FeSO ₄ , %	0,19	0,40
Na ₂ CO ₃ , %	0,14	0,28
Домішки, %	0,35	0,36

Утворені стоки утилізують у виробництві амофосу, яке діє в складі ПрАТ «Кримський ТИТАН».

Відстояні суспензії «чорного» та «жовтих» пігментів з концентраціями відповідно 260–300 та 360–400 г/дм³ подають на стадію фільтрації. Для фільтрування використовують барабанні вакуум-фільтри. Фільтрат повертають на стадію промивання, відфільтровану пасту з вмістом води близько 50 % для «чорного» та

близько 60 % для «жовтого» пігментів подають на прожарювання. Режимне прожарювання пасту здійснюють у барабаних горизонтальних обертових печах. Необхідний температурний режим у печі забезпечують спаленням у топці печі природного газу.

Викидні гази стадії прожарювання ферум-оксидних пігментів у виробництві кольорових ферумоксидних пігментів є гетерогенною неоднорідною багатокомпонентною системою димових газів та пилу Fe_2O_3 , параметри та усереднений склад яких наведено у табл.3.

Таблиця 3. Параметри та склад газових викидів стадії прожарювання

Показник	Метод виробництва		
	через «чорний»	через «жовтий»	ГДВ*
Параметри відхідних газів:			
витрата Fe_2O_3 , тис.нм ³ /т	10,1–13,3	11,5–14,0	–
температура, °С	350–450	320–480	
Склад газового викиду:			
CO ₂ , % (об.)	2,8–3,2	3,2–4,0	
O ₂	11,1–13,4	10,2–11,0	
H ₂ O	14,4–19,1	23,1–28,1	
Fe ₂ O ₃ , г/нм ³	17,5–21,8	18,6–22,3	50–10–3
CO, мг/нм ³	29–35	65–84	250
NO _x ** , мг/нм ³	135–150	276–355	500

* Гранично допустимі викиди забруднюючих речовин із стаціонарних джерел [6]. ** Оксиди Нітрогену в перерахунок на нітроген (IV) оксид.

З результатів аналізів видно, що вміст пилу Fe_2O_3 у газових викидах значно перевищує чинні значення ГДВ. Крім того, викидні димові гази виносять з печі значну кількість пігменту, що призводить до втрати готового продукту. Тому у виробництві передбачено сухе та мокре очищення відхідних газів. Сухе очищення проводять у батарейних циклонах, мокре – в абсорбері з кільцевою тарілкою (АКТ). Після АКТ воду подають на стадію промивання осаду.

Регламентований (запроектований) ступінь вловлення пилу в батарейних циклонах – 60 %, в АКТ – 92,5 %. Тоді загальні ступінь очищення та вміст пилу мають бути:

$$X_{\text{заг}} = X_1 + X_2 (100 - X_1) / 100 = 60 + 92,5 (100 - 60) / 100 = 97,0 \%$$

$$C_{\text{вих}} = [C_{\text{вх}} (100 - X_{\text{заг}}) \cdot 1000] / 100 = [(17,5-22,3) (100 - 97) \cdot 1000] / 100 = 525-670 \text{ мг/м}^3,$$

де X_1 , X_2 , $X_{\text{заг}}$ – ступені вловлення пилу відповідно у батарейних циклонах, в АКТ та за-

гальний, %; $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вих}}$ – концентрація пилу на вході та на виході з апарату, мг/м³.

Після очищення залишкова концентрація Fe_2O_3 у відхідних газах перевищує ГДВ у 10–13 раз. У результаті експериментальних досліджень встановлено, що система очищення забезпечує ступінь вловлення 80–85 %, а залишкова концентрація Fe_2O_3 у викидних газах перебуває у межах 3000–3700 мг/м³, тобто відбувається реальне перевищення у 60–75 раз. Така розбіжність зумовлена неефективною роботою двоступеневого очищення.

Згідно з теоретичними положеннями, ефективність роботи циклонів визначається критерієм Фруда (фактор розділення K_p), який характеризує співвідношення між силами інерції (відцентрова сила) та тяжіння, що діють на частинку:

$$K_p = F_B / F_T = (m \omega_c^2 R) / (m g) = (\omega_c^2 R) / g = u_c^2 / (R g), \quad (4)$$

де m , ω_c , u_c – маса, кутова та лінійна швидкості частинки; R – радіуси циклона; g – прискорення вільного падіння.

Значення фактору розділення прямо пропорційне квадрату лінійної швидкості та обернено пропорційно радіусу циклона (корпусу), тому для ефективного очищення доцільно використовувати циклони малого діаметру, а для забезпечення необхідної продуктивності обладнання застосовувати паралельно працюючі невеликі циклони (батарею циклонів чи мультициклон). Ефективність очищення в циклоні зі збільшенням швидкості газу зростає, проте зростатиме й гідравлічний опір, який можна визначити за такою формулою:

$$\Delta P = \xi (u_c^2 / 2) \rho_r, \quad (5)$$

де ξ – коефіцієнт опору циклону; u_c – умовна швидкість газу, віднесена до повного січення циклону; ρ_r – густина газу за робочих умов.

Коефіцієнт опору циклона залежить від діаметра циклона, концентрації пилу, способу компоновання циклонів у групи, способу та місця виходу газу тощо. Його розраховують за формулою

$$\xi = \xi_{500} K_1 K_2 + K_3, \quad (6)$$

де ξ_{500} – коефіцієнт опору циклона діаметром 500 мм; K_1 , K_2 , K_3 – поправочний коефіцієнт відповідно на вплив діаметра циклона, запиленості газу, компоновання циклонів.

Відтак для кожного типу уніфікованих циклонів існує оптимальна фіктивна швидкість

($u_{\text{опт}}$) газу, допустиме відхилення від якої становить $\pm 15\%$. Фіктивну швидкість газу в циклоні ($u_{\text{ц}}$) визначають як відношення витрати газу за робочих умов (V , м³/с) до площі поперечного перетину циклону ($F_{\text{ц}}$, м²):

$$u_{\text{ц}} = V/F_{\text{ц}} = [V_0 (273 + t_{\text{г}}) \cdot 101325] / [3600 F_{\text{ц}} \cdot 273 (P_{\text{бар}} \pm P_{\text{г}}) N], \quad (7)$$

де V_0 — витрата газу за нормальних умов, м³/год; $t_{\text{г}}$ — температура газу, °С; $P_{\text{бар}}$ — барометричний тиск, Па; $P_{\text{г}}$ — надлишковий тиск чи розрідження.

В існуючих системах використовують циклони ЦН-15 діаметром 625 мм з компонуванням їх у батареї по 6 та 8 штук у схемах червоний через «чорний» та «жовтий» відповідно. Для циклонів зазначеного типу $u_{\text{опт}} = 3,5$ м/с [7], тоді, згідно формул (5) та (6), гідравлічний опір циклона складатиме

$$\Delta P = 178 \cdot 35^2 \cdot 0,69 / 2 = 752 \text{ Па};$$

$$\xi = 1 \cdot 0,92 \cdot 155 + 35 = 178 \text{ Па}.$$

У досліджуваних схемах циклони працюють під розрідженням ($P_{\text{газ}} = 1200$ Па), яке створюють хвостові димотяги потужністю $N = 17,0$ кВт. Середня температура газів на вході у батарейні циклони 250 та 350 °С. Враховуючи продуктивності печей прожарювання та об'єми відхідних газів (див. табл.3), за формулою (4) розраховано, що реальна швидкість відхідних газів в батарейних циклонах для схеми червоний через «чорний» становить 2,0–2,5 м/с, для схеми червоний через «жовтий» — 1,9–2,4 м/с. В обох випадках швидкість є значно меншою від оптимальної.

З високою ефективністю стандартні циклони здатні уловлювати частинки розміром більш 15 мкм, але димові гази з печі виносять у першу чергу дрібніші частинки. Наведені вище аргументи дають підставу стверджувати, що ефективність наявних на виробництві циклонів є низькою.

Згідно «енергетичної» теорії масопередачі [7, 8], ефективне розділення неоднорідних систем потребує певної енергії, яка може бути підведена до системи з боку газу та (або) рідини. В усіх випадках необхідно враховувати тільки енергію, яка витрачається у межах апарату. Головним енергетичним параметром мокрих пило-вловлювачів є сумарна енергія контакту ($K_{\text{ч}}$, кДж/1000 м³), тобто енергія на оброблення рідиною певного об'єму газів за одиницю часу. Розрахувати цю енергію можна за формулою

$$K_{\text{ч}} = \Delta P_{\text{а}} + P_{\text{р}} V_{\text{р}} / V_{\text{г}}, \quad (8)$$

де $\Delta P_{\text{а}}$ — гідравлічний тиск апарату, Па; $P_{\text{р}}$ — тиск рідини на вході з апарату, Па; $V_{\text{р}}$, $V_{\text{г}}$ — об'ємні витрати відповідно рідини та газу, м³/год.

В апараті АКТ енергію у систему вводять з водою. Воду на зрошення подають насосами (потужністю 8,5 кВт) у кільцевий гідравлічний перелив верхньої частини апарату, з якого вона самопливом попадає на ударні елементи, утворюючи в результаті падіння рідину завісу (тарілку). Висота переливу 350 мм, відповідно надлишковий тиск води $P_{\text{р}} = 3365$ Па. Гідравлічний тиск апарату 550 Па. Витрата води — 4,2 м³/год. Тоді

$$K_{\text{ч}} = 550 + 3365 \cdot 4,2 / 15000 = 551 \text{ кДж} / 1000 \text{ м}^3.$$

Отже, в апараті АКТ рідина не має достатньої енергії для перебігу ефективного масообмінного процесу мокрого очищення газу. Крім того, в апараті у результаті безпосереднього контакту між газом та водою масообмін супроводжується теплообміном. Залежно від значень парціальних тисків водяної пари процес уловлення може супроводжуватися конденсацією чи випаровуванням — відповідно конденсаційне та випарне охолодження газу.

Конденсаційне охолодження газу у досліджуваному апараті можливе у верхній частині АКТ, у початковий момент контакту холодної води з насиченим водяною парою газом. Частина водяної пари, яка міститься у газі, конденсується, газ охолоджується, вода нагрівається до температури мокрого термометра. На цій стадії процесу ентальпія та вологовміст газу зменшуються. Межа між випарним та конденсаційним режимами охолодження залежить від густини зрошення (відношення кількості води, яку диспергували в 1 м² січення апарату, за одиницю часу), яка визначається питомою витратою води. Рекомендована питома витрата для промислових скрубєрів — 3–6 дм³/м³ газу. У досліджуваному апараті це відношення у 10–20 раз менше, тому в об'ємі АКТ переважає випарне охолодження газу.

Температура газів на вході в АКТ у межах 200–250 °С, розрахунковий вологовміст для схеми червоний через «чорний» — 120–145 г (H₂O)/кг (сухого газу), для схеми червоний через «жовтий» — 185–200 г (H₂O)/кг (сухого газу), тобто гази є ненасичені. У процесі контакту холодної води з гарячим газом вона нагрівається, що призводить до зростання парціального тиску водяної пари. Досягнувши температури мокрого термометра $t_{\text{м}}$, вода припиняє нагріватися та буде лише випаровуватися

за постійної температури, при цьому теплота, яку передає воді газ, буде повертатися до нього з утвореною водяною парою, тобто процес проходить за постійної ентальпії газу та із збільшенням його об'єму. Випаровування води негативно впливає на процес уловлення частинок: у результаті випаровування зростає об'єм газових викидів. Крім того, ускладнюється захоплення дрібних частинок пилу краплями води внаслідок випаровування рідини з їх поверхні та відштовхування твердих частинок потоком пари, спрямованим від краплі.

Температура газів на виході з АКТ — приблизно 70 °С. Рівноважний парціальний тиск водяної пари за 70 °С становитиме 31157 Па, розрахунковий вологовміст — 275,6 г/кг. У результаті проведених досліджень та розрахунків встановлено, що в АКТ на 1 т виробленого пігменту випаровується 1250–2100 кг води, об'єм відхідних газів зростає на 1,55–2,60 тис. $\text{м}^3/\text{т Fe}_2\text{O}_3$.

На ПрАТ «Кримський ТИТАН» додатково встановили в апарат АКТ форсунки, які частково компенсують нестачу енергії у системі та збільшують питому витрату води. Але й модернізований апарат АКТ не може в принципі забезпечити високого ступеня очищення викидних газів.

Загалом стадії прожарювання є надзвичайно енергоємними. На основі досліджень та проведених енергетичних розрахунків встановлено, що на діючому виробництві витрати теплоти на стадіях прожарювання пасти «чорних» пігментів становлять 11500 МДж/т, «жовтих» — 15200 МДж/т. Частина підведеної теплоти витрачається на випаровування з пасти вологи — відповідно 2590 та 2850 МДж/т. Відтак коефіцієнт корисного тепловикористання становитиме 22,5 та 18,7 %. Незначна частина теплоти витрачається з готовим продуктом — приблизно 315 МДж/т (2,0–2,7 %). Головна кількість підведеної теплоти витрачається з відхідними газами. Теплоту вологого газу, який виходить з печей прожарювання червоного пігменту, розраховували як адитивну величину:

$$Q_{\text{вих}} = m_{\text{Г}} (C_{\text{Г}} t_{\text{вих}} + x_{\text{вих}} i_{\text{П}}), \quad (9)$$

де $m_{\text{Г}}$ — витрата сухого газу, кг/т; $C_{\text{Г}}$ — теплоємність сухого газу; $t_{\text{вих}}$ — температура газу, °С; $x_{\text{вих}}$ — вологовміст газу, кг/кг; $i_{\text{П}}$ — ентальпія перегрітої пари, кДж/(кг·°С):

$$\begin{aligned} i_{\text{П}} &= r_0 + C_{\text{П}} t_{\text{вих}} = 2500,8 + 2,066 \cdot 400 = \\ &= 3327,2 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{С}), \end{aligned}$$

де r_0 — ентальпія водяної пари за $t = 0$ °С кДж/кг; $C_{\text{П}}$ — питома теплоємність перегрітої водяної пари, кДж/(кг·°С).

Розраховані за формулою (9) тепловтрати з відхідними газами становлять у процесі через «чорний» пігмент 9200–9600 МДж/т та через «жовтий» — 12800–13100 МДж/т. Також мають місце значні втрати теплоти у доквілля в результаті теплообміну через поверхню апаратів — 15,8–20,0 %. Все це призводить до значних енергетичних втрат та теплового забруднення атмосфери.

Таким чином, наявна на підприємстві система очищення газів печей прожарювання ферумоксидних пігментів не має перспектив для її інтенсифікації. Досягти за допомогою цієї системи очищення нормативного залишкового вмісту частинок Fe_2O_3 не більш 50 мг/м³ неможливо в принципі. Тому проблема очищення відхідних газів потребує якісно нового технологічного вирішення з використанням сучасного апаратурного оформлення. У процесі вибору головної апаратури та розроблення схеми очищення керувалися такими вимогами: мінімальне втручання у технологічний режим діючого виробництва; мінімізація капітальних та експлуатаційних витрат; розроблений процес повинен мати перспективу поглиблення ступеня очищення та доведення ГДВ до норм ЄС (пил — 5; CO — 100; NO_x — 100 мг/м³) [1].

Першочерговими є заходи з енергозбереження. Печі прожарювання червоного пігменту обов'язково мають бути термоізолювані, а їх топки модернізовані. Це зменшить питому витрату природного газу та забезпечить його повніше згоряння за нижчих температур, що, крім економії енергії, зменшить концентрацію продуктів неповного високотемпературного згоряння палива: CO , NO_x . Для можливості утилізації теплоти відхідних газів печей прожарювання необхідно термоізувати батарейні циклоні та газоходи. Це дасть змогу використати теплоту гарячих газів як потужне ентальпійне джерело енергії. Крім того, у результаті термічного розширення зростають об'ємні витрати відхідних газів, фіктивні швидкості у циклонах наближаться до оптимального значення ($u_{\text{опт}} = 3,5$ м/с), відтак зростає ефективність роботи батарейних циклонів. У перспективі існуючі циклоні доцільно замінити на сучасні прямотечійні, які є високоефективними та мають низький гідравлічний опір.

Як було показано вище, існуюча стадія мокрого очищення, головним апаратом якої є АКТ, не має перспективи вдосконалення та модернізації, а тому потребує повного оновлення.

У новій схемі необхідно передбачити можливості глибокого очищення відхідних газів від шкідливих домішок та рекуперації їх теплоти.

Новим підходом до організації очищення вказаних вище газів є застосування горизонтальних масообмінних апаратів з механічними ковшоподібними диспергаторами [9]. Ці апарати, порівняно з іншими типами масообмінного обладнання, мають істотні переваги.

1. У процесі обертання диспергатора краплі рідини безпосередньо одержують значну кінетичну енергію, що сприяє кращому контакту між твердо- та рідкофазними частинками.

2. Рідина, яка перебуває в апараті, багаторазово (на відміну від інших типів апаратів) диспергується в об'єм газового потоку, що дає змогу забезпечити високі значення співвідношень V_p/V_g за значної концентрації твердої фази в рідині.

3. Дисперсність крапель є значно вищою, ніж, наприклад, в АКТ, що різко збільшує загальну поверхню контакту.

4. Внаслідок зіткнення диспергованих частинок із стінками апарату формується вторинний крапельний потік, що практично вдвічі збільшує густину зрошування апарату за сталих енерговитрат на диспергування рідини.

5. Швидкість обертання валу та диспергаторів можна регулювати у широкому діапазоні, що забезпечує різні значення густини зрошування та дисперсності крапель.

6. На горизонтальному валу можна розташувати декілька диспергаторів, тим самим забезпечити необхідну густину зрошування, сформувати відповідну кількість крапельних завіс, що наближає роботу апарату до моделі роботи каскаду реакторів, в якому легко створити протитечійний режим роботи. Так, на вході газу в апарат можна реалізувати відмивання гарячого газу підігротою до температури мокрої термометра водою, що усуне режим випарного охолодження газу та покращить умови захоплення твердих частинок краплями води, а на виході газу забезпечить його конденсаційне охолодження з рекуперацією теплоти у вигляді нагрітої води. Крім того, внаслідок конденсації пари над поверхнею краплі виникатиме розрідження, що утворює спрямований рух дрібнодисперсних компонентів газу в напрямку краплі — інтенсифікується коагуляція аерозолів.

7. В апараті виникатиме значна турбулентність газової суміші, яка зумовлена такими чинниками: вентиляторним ефектом, який створюють ковшоподібні диспергатори та рухомі краплі; локальною пульсацією тиску внаслідок конденсації пари на краплях рідини; виникненням повздовжнього та поперечного градієнтів темпе-

ратури тощо. У результаті різко зменшується опір зі сторони газової плівки, а відтак зростає інтенсивність явищ дифузії та масопередачі, що сприяє перебігу процесів доокиснення та сорбції шкідливих компонентів з газової фази.

8. Питома витрата енергії на диспергування рідини становить 35–50 Вт·год/м³, що у порівнянні з форсунками у 5–8 разів менше.

На стадіях розмелювання та пакування голловим забруднювачем є дрібнодисперсний пил (0,7–0,8 мкм) червоного пігменту. Він утворюється в результаті роботи транспортних механізмів (шнеків, елеваторів, бункерів тощо). Для підтримання санітарно-гігієнічних норм пил аспірують через рукавні фільтри. У процесі транспортування пігменту утворюється 7900–9700 нм³/год газів із вмістом пилу 3,4–4,1 г/м³, а на стадії пакування — 6500 нм³/год з середнім пиловмістом 3,1 г/м³. У рукавних фільтрах вловлюється близько 97,5 % пилу, при цьому концентрація його знижується до 77,4–102,8 мг/м³. Ці показники перевищують ГДВ (див. табл.3). Також у процесі фільтрування відбувається механічне зношення фільтрувальних елементів та утворюються тверді відходи (фільтрувальні сітка та тканина) у кількості 0,42–0,46 п.м/т (1150–1250 п.м/рік), які складають на полігоні промислових викидів.

Для досягнення нормативних значень вмісту пилу на стадіях розмелювання та пакування можна використати ефективніші фільтрувальні матеріали або встановити поряд з основними фільтрами фільтри тонкого очищення. В усіх випадках зростає гідравлічний опір системи очищення, для подолання якого необхідно встановити додаткові вентилятори. У діючій схемі фільтрування функціонують вентилятори загальною потужністю 54 кВт: два по 22 кВт та один 10 кВт. Подальше збільшення енерговитрат економічно недоцільно. Для вловлення пилу варто також використати мокрі апарати пиловловлення, зокрема горизонтальний масообмінний апарат з ковшоподібними диспергаторами.

Висновки

На основі системного аналізу шкідливих викидів виробництва червоних ферумоксидних пігментів встановлено, що головні забруднення утворюються на стадіях прожарювання, одержання, розмелювання та пакування.

Існуюча технологія червоних ферумоксидних пігментів є енергоємною, тому печі прожарювання пігменту, батарейні циклони та газоходи необхідно термоізулювати, теплоту відхідних гарячих газів рекуперувати.

На стадії одержання пігменту утворюється значна кількість карбону (IV) оксиду, який не використовують та скидають у довкілля. Утво-

рений CO_2 доцільно використати як сировину для виробництва кальцинованої соди або як сучасний продукт.

Діючі на підприємстві системи вловлення пилу Fe_2O не можуть забезпечити сучасних норм очищення відхідних газів та не мають перспектив удосконалення. Тому запропоновано використовувати високоєфективні горизонтальні масообмінні апарати з механічними ковшко-подібними диспергаторами.

Викидні гази стадії прожарювання ферумоксидних пігментів є складною гетерогенною багатокомпонентною системою із змінними параметрами, зімітувати їх в лабораторних умовах практично неможливо. Тому для розроблення технологічної схеми, визначення оптимального технологічного режиму, проведення матеріально-теплових розрахунків та вибору й розрахунку основних апаратів необхідно виконати комплекс досліджень на укрупненій експериментальній установці безпосередньо у виробничих умовах.

Список літератури

1. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) // Official Journal of the European Union. L 334, 17 Dec. 2010, pp. 17–119. — Link to full text: eur109066.pdf
2. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. — Л.: Химия, 1974. — 757 с.
3. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. — Л.: Химия, 1987. — 200 с.
4. Методичні рекомендації щодо оформлення дозволу на викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами для суб'єктів господарювання з урахування технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря — Затвер. Мінохорони навколишнього природного середовища України від 17.09.2010 № 407. [Електронний ресурс]. — Режим доступу: http://www.menr.gov.ua/docs/activityprotection/Oxogona_atmosfernogo_povitrya/Zakonodavstvo/Metod_recom%20407.doc
5. Хемосорбція CO_2 із низькоконцентрованих димових газів водними розчинами моноетаноламіну // Збір. наук. пр. VI Міжнар. наук.-техн. конф., Одеса, 9–13 вер. 2013 р. — Одеса: Екологія, 2013. — Т. 2. — С. 251–252.
6. Про затвердження нормативів гранично допустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел [Електронний ресурс]. — Наказ Мінприроди від 27.06.2006 № 309. — Режим доступу: [/laws/show/z0912-06](http://laws/show/z0912-06)
7. Швидкий В.С., Ладьгичев М.Г. Очистка газов: Справ. — М.: Теплоэнергетик, 2002. — 640 с.
8. Михайленко Г.Г. Новые распыливающие устройства в системах промышленной пылегазоочистки. — Одесса: Астропринт, 2008. — 116 с.
9. Яворський В.Т., Калмиков В.В., Калимон Я.А. Диспергатор рідини ковшоподібної форми. Дослідження на стендовій установці // Хім. пром-сть Укр. — 2006. — № 4. — С. 24–28.

Надійшла до редакції 03.06.14

Яворський В.Т., докт. техн. наук, проф., **Гелеш А.Б.**, канд. техн. наук,
Калымон Я.А., докт. техн. наук, проф.,
Знак З.О., докт. техн. наук, проф.

Национальный университет «Львовская политехника», Львов
ул. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина, e-mail: javoskyi@ukr.net, zznak@polynet.lviv.ua

Экологический мониторинг производства красного железокисного пигмента

Приведен анализ действующего производства красного железокисного пигмента. Обоснована целесообразность утилизации диоксида углерода, который образуется в промышленных объемах на стадии получения пигмента. Экспериментально установлено, что основным загрязнителем, выбросы которого превышают допустимые нормы, является пыль Fe_2O_3 . Установлено, что существующая в промышленности система очистки не может обеспечить необходимой степени улавливания пыли и не имеет перспектив модернизации. Установлено также, что наиболее энергоемкими являются стадии прокаливания пигментов, рассчитанный коэффициент полезного теплоиспользования печей прокаливания составляет 18,7–22,5 %. Обоснованы технологическая возможность и экономическая целесообразность утилизации отходов и снижения энергозатрат. Предложены новые технические решения и эффективный основной аппарат для создания новых систем очистки газовых выбросов и рекуперации теплоты. *Бібл. 9, рис. 1, табл. 3.*

Ключевые слова: красный железокисный пигмент, утилизация отходов, энергоэффективность.

Yavorskyi V.T., Doctor of Technical Science, Professor, **Helesh A.B.**, Doctor of Technical Science, **Kalymon Ya.A.**, Doctor of Technical Science, Professor, **Znak Z.O.**, Doctor of Technical Science, Professor

Lviv Polytechnic National University

12, Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine, e-mail: javoskyi@ukr.net, zznak@polynet.lviv.ua

Environmental Monitoring of Red Ferrum Oxide Pigment Production

Based on the analysis of existing production is justified reasonability of carbon dioxide utilization, which is produced on an industrial scale at the stage of pigment receipt. It was established experimentally that the main pollutant emissions exceeding the permissible limits, is dust Fe_2O_3 . Analysis of the existing cleaning system has shown that it can not provide the required degree of dust and has no prospects of modernization. It is established that the most energy-intensive are the stage of annealing pigments. Calculated thermal efficiency of annealing furnaces is 18.7–22.5 %. Justified technological and economical feasibility of waste utilization and reduce energy costs. New technical solutions and efficient main unit for the creation of new systems of gas emissions purification and heat recovery are proposed. *Bibl. 9, Fig. 1, Table 3.*

Key words: red ferrum oxide pigment, waste, utilization, energy efficiency.

References

1. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). *Official Journal of the European Union*. L 334, 17 Dec. 2010, pp. 17–119. — Link to full text: eur109066.pdf
2. Belen'kij E.F., Riskin I.V. Chemistry and technology of pigments. Leningrad : Himija, 1974, 757 p. (Rus.)
3. Ermilov P.I., Indejkin E.A., Tolmachjov I.A. Pigments and pigmented paintwork materials. Leningrad : Himija, 1987, 200 p. (Rus.)
4. Guidelines on issuing permits for pollutants emissions into the atmosphere from stationary sources for entities with regard to technological standards of pollutants permissible emissions into the air : Zavrzdzheno Minohorony navkolishn'ogo prirodnoho seredovishha Ukrainy vid 17.09.2010 № 407. — [Elektronnij resurs]. — http://www.menr.gov.ua/docs/activityprotection/Oxorona_atmosfernoho_po_vitrya/Zakonodavstvo/Method_recom%20407.doc (Ukr.)
5. Chemisorption of CO_2 from low concentrated flue gases by aqueous solutions of monoethanolamine. *Zbirnyk naukovykh prac' VI Mizhnarodnoi' naukovo-tehnicnoi' konferencii'*, Odesa, 9–13 veresnja 2013 r., Odesa : Ekologija, 2013, 2, pp. 251–252. (Ukr.)
6. On the approval of pollutants permissible emissions from stationary source [Elektronnij resurs]. — Nakaz Minprirodi vid 27.06.2006 № 309. — <http://laws/show/z0912-06> (Ukr.)
7. Shvydkij V.S., Ladygichev M.G. Gas cleaning. Moscow : Teplojenergetik, 2002, 640 p. (Rus.)
8. Mihajlenko G.G. New spray devices in systems of industrial dust gas cleaning; monografija. Odessa : Astroprint, 2008, 116 p. (Rus.)
9. Javors'kij V.T., Kalmikov V.V., Kalimon Ya.A. Liquid dispersant of bucket shape. Research on the test poster installation, *Himichna promislovist' Ukraini*, 2006, (4), pp. 24–28. (Ukr.)

Received June 3, 2014