

УДК: 544.723.23: 661.642.5

Контроль эффективной работы системы очистки выбросов по составу отходов

© 2017. С. А. Шаров аспирант,
Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, зав. кафедрой, зав. лабораторией,
¹Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,
e-mail: ecolab2@gmail.com, sharky2007.doost@mail.ru

Современное развитие технологий очистки газов позволяет обеспечить уровень очистки по отдельным веществам до 99%, однако помимо внедрения новых технологий, необходимо осуществление действенного контроля за полноценным функционированием уже существующих установок очистки газов. Существующая методика проверок предприятий, на которых отсутствуют автоматические газосигнализаторы, позволяет оценить состояние и эффективность работы систем очистки только в текущий момент времени. Для исследования динамики работы очистных установок на протяжении длительного периода необходим перекрёстный поэлементный контроль между компонентами исходного сырья и конечными отходами после очистки воздуха. Решение данной задачи возможно посредством балансового сравнения количеств и состава исходного сырья и конечных отходов. Наиболее эффективен предлагаемый метод для контроля объёма и состава фактического выброса котельных, ТЭС, ТЭЦ. В данной работе контроль эффективной работы системы очистки выбросов по составу отходов рассмотрен на примере работы печей по сжиганию реакционной массы зомана на объекте по уничтожению химического оружия. Балансовым методом по массовой доле фосфора в составе молекулы зомана и в составе фосфорсодержащих отходов проведена оценка величины выброса фосфорсодержащих веществ после проведения всех стадий уничтожения зомана. Сделан вывод о том, что при уничтожении зомана произошло достаточно полное окисление фосфорорганических веществ до P_2O_5 в ходе сжигания реакционных масс, с дальнейшим осаждением соединений фосфора в избытке известкового молочка, и на рукавных фильтрах, в процессе которых степень очистки составила 99%. Выброс фосфорсодержащих соединений в пересчёте на атомарный фосфор в течение всего периода уничтожения зомана на объекте составил 0,43 т. Сравнивая полученную цифру с данными по выбросу фосфорсодержащих веществ в ПДВ, можно сделать вывод о соответствии выбросов завода установленному разрешению на выброс.

При установлении факта неэффективной работы установок очистки газов данный подход позволяет оценить динамику загрязнения во времени, установить объём фактического выброса загрязняющих веществ в атмосферу, с высокой точностью моделировать загрязнение окружающей среды, что, в свою очередь, позволяет оценить реальный экологический ущерб.

Ключевые слова: установка очистки газа, контроль эффективного функционирования, отходы после очистки газов, экологический ущерб.

Monitoring the effective operation of the emission cleaning system by waste composition

S. A. Sharov¹, T. Ya. Ashikhmina^{1,2},
¹Vyatka State University,
36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
²Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,
28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,
e-mail: ecolab2@gmail.com, sharky2007.doost@mail.ru

Modern development of gas cleaning technologies allows providing a level of purification for individual substances up to 99%, but in addition to introduction of new technologies, it is necessary to implement effective control over the full operation of existing gas purification plants. The current method of inspecting enterprises that do not have automatic gas detectors allows assessing the state and efficiency of cleaning systems only at the current time, for examination the dynamics of the operation of treatment plants over a long period, cross-control between the components of the feedstock and the final waste after air purification is necessary. The solution of this problem is possible by means of a balance comparison of the quantities

and composition of the feedstock and the final waste. The proposed method is most effective for controlling the volume and composition of actual emission of boiler houses, thermal power plants, and thermal power stations.

In this paper, control over efficient operation of the waste treatment system for the waste composition is considered using the example of the operation of furnaces for burning the reaction mass of soman at the chemical weapons destruction facility. The balance method for the mass fraction of phosphorus in the composition of the molecule of soman and in the composition of phosphorus-containing waste was used to estimate the amount of phosphorus-containing substances released after carrying out all stages of destruction of soman. It was concluded that in the process of soman destroying, the organophosphorus compounds were sufficiently oxidized to P_2O_5 during the combustion of reaction masses, with further sedimentation of phosphorus compounds in excess of lime milk, and on bag filters, during which the purification rate was 99%. The release of phosphorus-containing compounds in terms of atomic phosphorus during the entire destruction of soman at the site was 0.43 tons. Comparing this figure of emission of phosphorus-containing substances with the draft of allowable emissions, it can be concluded that the plant's emissions correspond to the established emission permission.

When establishing the fact of ineffective operation of gas purification plants, this approach allows estimating the dynamics of pollution over time, determining the amount of actual emission of pollutants into the atmosphere, and modeling pollution of the environment with high accuracy, which in turn makes it possible to estimate actual environmental damage.

Keywords: gas cleaning device, effective control of operation, waste gases purification, environmental damage.

Применение газоочистных установок (ГОУ), их постоянное совершенствование является неотъемлемой и весьма действенной частью комплекса мероприятий, направленных на охрану атмосферного воздуха как в нашей стране, так и за рубежом [1–4]. Современные системы очистки газов в любых производствах позволяют осуществлять действенную очистку по некоторым параметрам до 99% [5]. Параметры ГОУ учитываются при утверждении разрешения на выброс загрязняющих веществ, а значит применение ГОУ на предприятиях ведёт к уменьшению платежей за негативное воздействие. Наличие современных ГОУ в проектах на строительство новых предприятий приветствуется при проведении всех уровней экспертиз и обсуждений проектных документаций, что, в свою очередь, побуждает вкладывать средства в приобретение и использование в производствах самых современных установок. Применение методов административного воздействия в процессе государственного контроля также создаёт благоприятную среду для принятия всех возможных мер по снижению нагрузки на атмосферный воздух посредством использования ГОУ.

Возникает вопрос: как проверить, что рабочая, современная, эффективная установка находится в работе в течение всего технологического процесса, при этом своевременно производится замена фильтров, растворов, катализаторов, применяются качественные поглотители, что в целях экономии или просто ввиду некомпетентности персонала ГОУ не отключена и работает эффективно на протяжении всего периода эксплуатации, а не от проверки к проверке [6]? Цель настоящей работы заключается в необходимости разработки способа непрерывного контроля соблюдения заданных параметров работы газоочистного оборудования, а также

в получении данных об объёме фактического выброса загрязняющих веществ за длительный период работы технологической линии.

При решении поставленной цели предложено применение балансового метода расчёта объёмов и состава выбросов исходя из сравнения качественного и количественного состава исходного сырья и образовавшихся отходов после работы системы очистки газов.

Объекты и методы

В соответствии с материалами [7], в ходе проверок индивидуальных предпринимателей и юридических лиц в основном проверяются документы собственного производственного контроля предприятия, а также производятся замеры текущих параметров выбросов на источниках загрязнения атмосферы в текущий момент времени [8]. Это не позволяет судить о динамике выбросов на протяжении предшествующих проверке периодов, а значит – и о постоянном эффективном использовании очистных установок. В черте города, в условиях взаимного влияния производственных объектов, невозможно достоверно разграничить источники загрязнения окружающей среды [9], даже при наличии явных следов загрязнения на природных объектах, и тем более оценить степень загрязнения сверх установленных нормативов от конкретного предприятия.

Регламентированное вычисление степени очистки газов [10] осуществляется контролем массы поступающего вещества и выходом этого же вещества после очистки.

$$\eta = \frac{M_{ул}}{M_{вх}} = \frac{M_{вх} - M_{выл}}{M_{вх}} = \frac{C_{вх}Q_{вх} - C_{выл}Q_{выл}}{C_{вх}Q_{вх}} = 1 - \frac{C_{выл}Q_{выл}}{C_{вх}Q_{вх}}$$

где $M_{ул}$, $M_{вх}$, $M_{вых}$ – соответственно количество уловленного в аппарате, входящего и выходящего из аппарата загрязняющих веществ (ЗВ), кг/с; $C_{вх}$, $C_{вых}$ – концентрация ЗВ в единице объема сухого газа соответственно на входе и выходе из аппарата, г/м³; $Q_{вх}$, $Q_{вых}$ – объём газа соответственно на входе и выходе из аппарата, м³.

В ситуации, когда в технологической линии, ввиду технических причин, произошёл сбой и не осуществлено, например, полное окисление исходного сырья до веществ, улавливаемых ГОУ, эффективность установки по заданным веществам не будет поставлена под сомнение, но в атмосферу поступит загрязняющее вещество. В данной работе рассматривается метод количественной оценки фактических выбросов. Суть метода основана на том, что при сгорании или обжиге химических веществ и переходе их в другие соединения, суммарная масса атомов этих веществ в выбросах и в оставшихся после сжигания отходах должна оставаться постоянной, что также будет свидетельствовать о полноте окисления. При этом из среды проведения реакции вещества могут только выпасть в осадок, осесть на фильтре или улечься в атмосферу.

Результаты и их обсуждение

Предлагаемый метод рассмотрен на примере работы печей по сжиганию реакционной массы зомана на объекте по уничтожению химического оружия. На объектах уничтожения химического оружия в Российской Федерации была реализована двухстадийная технология уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ. На первой стадии детоксикации происходила химическая дегазация отравляющих веществ с образованием менее токсичных реакционных масс, на второй стадии про-

дилось сжигание реакционных масс. Система очистки отходящих дымовых газов в печах сжигания реакционных масс состоит из двух ступеней. На первой ступени в полых прямоточных скрубберах происходит обработка дымовых газов 20% суспензией гидроксида кальция и после «полусухой абсорбции» газообразных примесей. Образовавшиеся при этом твёрдые частицы частично осаждаются в реакторе, а частично уносятся вместе с дымовыми газами во вторую ступень очистки в рукавные фильтры. В рукавных фильтрах завершается процесс очистки от взвешенных частиц и очищенные дымовые газы отводятся в дымовую трубу [11].

При этом следует отметить, что в ходе детоксикации зомана фосфорсодержащие соединения дополнительно не вводились в среду реакции, поэтому в замкнутой системе химических превращений зомана атомы фосфора не привносились, контроль же исходного сырья и полноты уничтожения химического оружия осуществлялся как собственными производственными лабораториями, так и под контролем иностранных наблюдателей. Это позволяет судить о высокой достоверности данных контроля качественного и количественного состава на всех стадиях уничтожения отравляющих веществ.

Таким образом, можно вычислить массовую долю фосфора в составе молекулы зомана и в составе фосфорсодержащих отходов, а затем балансовым методом оценить величину выброса фосфорсодержащих веществ после проведения всех стадий уничтожения зомана.

Молекулярная масса зомана 182,17 г/моль, а массовая доля атомарного фосфора в данном веществе составляет 0,17 масс. д. или 17%. Если принять, что на объекте по уничтожению химического оружия хранилось 275 т зомана, то во всём запасе зомана содержалось 46,75 т в пересчёте на атомарный фосфор.

Таблица

Состав отходов, образовавшихся при сжигании реакционной массы от детоксикации зомана [11]

Наименование компонента	Место отбора объединённой пробы солевых отходов	
	скруббер	рукавный фильтр
	содержание компонентов, %	
Ca(OH) ₂	2,2	–
CaCO ₃	13,2	5,2
Ca ₃ (PO ₄) ₂	55,1	86,1
CaF ₂	0,03	0,03
CaSO ₄	26	5
Водорастворимые соли калия	0,3	0,3
Примеси	3,17	3,37

При сжигании реакционной массы зомана по данным [11] образовывались отходы от «полусухой абсорбции» дымовых газов непосредственно в скруббере и при осаждении взвешенных веществ рукавными фильтрами. Состав отходов приведен в таблице.

Допустим, масса отходов от сжигания реакционных масс зомана после скруббера составила 225 т, а после рукавного фильтра – 125 т. В состав отходов фосфор входил только в фосфат кальция, доля которого в отходах после скруббера составляла 55,1%, т.е. чистого фосфата кальция содержалось 123,975 т, в отходах после рукавного фильтра – 86,1%, чистого фосфата кальция – 107,625 т. Всего в отходах масса фосфата кальция составила 231,6 т.

Для определения содержания маркирующего элемента фосфора в фосфате кальция находим массовую долю атомарного фосфора в фосфате кальция (0,2 масс. д. или 20%). Затем вычисляем массу фосфора во всем объеме фосфата кальция, т.е. в 231,6 т образовавшихся от сжигания реакционных масс зомана содержится 46,32 т фосфора.

Таким образом, при уничтожении зомана произошло достаточно полное окисление фосфорорганических веществ до P_2O_5 в ходе сжигания реакционных масс, с дальнейшим осаждением в избытке известкового молочка, и на рукавных фильтрах степень очистки составила $46,32/46,75 = 99\%$, то есть выброс фосфорсодержащих соединений в пересчете на атомарный фосфор в течение всего периода уничтожения зомана на объекте составил 0,43 т. Сравнивая полученную цифру с данными по выбросу фосфорсодержащих веществ с ПДВ, можно сделать вывод о соответствии выбросов завода установленному разрешению на выброс.

При уменьшении концентрации известкового молока или в его отсутствие, а также при несвоевременном обслуживании рукавных фильтров по количественному и качественному составу отходов можно оценить эффективность работы системы очистки выбросов. Для этого необходимо аналогично сравнивать массы атомов и веществ, вступающих в реакцию, и отходов. Это даёт возможность судить о массе уноса веществ с воздушным потоком, что позволит определить эффективность работы технологической линии в целом и построить модель реального загрязнения атмосферы в районе действия предприятия.

Погрешность данного метода напрямую связана с погрешностью измерений количества исходного сырья, поступившего в

технологический процесс и взвешиванием образовавшихся отходов, а также с точностью определения компонентных составов веществ.

Приведённые в статье значения количества и состава отходов являются примерными и используются только в качестве примера расчёта, по которым можно оценить экологическую безопасность деятельности любого предприятия и действующих на нём газоочистных установок.

Заключение

Рассматриваемый нами метод призван не только оценить эффективность долговременной работы ГОУ, но также ставит вопросы перед предприятиями о своевременном осуществлении контроля состава отходов для подтверждения неизменности технологических процессов, по использованию только качественного сырья и, что очень важно, быть заинтересованными в качественном учёте отходов. При установлении факта неэффективной работы ГОУ данный подход позволяет оценить динамику загрязнения во времени, установить объём фактического выброса загрязняющих веществ в атмосферу, что, в свою очередь, при корреляции с базой метеоданных, даст возможность выявить локальные очаги воздействия конкретного источника загрязнения [12] и оценить реальный экологический ущерб.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка последствий антропогенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № гос. регистрации 115020310080.

Литература

1. Бекетов В.Е., Евтухова Г.П. Прикладная аэроэкология. Харьков: Изд-во ХНУГХ, 2013. 64 с.
2. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки: учеб. пособие. Пенза: Изд-во ПГУ, 2006. 201 с.
3. Weinstein M., Krasnik I.M., Durable C.D. Industrial and sanitary clearing of gases // Industrial and Sanitary Gas Cleaning. 1977. No. 5. P. 3–14.
4. Ondrey G. Progress to limit climate change // Chemical Engineering. 2016. No. 1. P. 16–19.
5. Исхаков А.Р., Лаптев А.Г. Эффективность абсорбции в полых распыливающих аппаратах // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 18. С. 77–79.

6. Liping M., Ping N., Yuanyuan Z., XueQian W. Experimental and modeling of fixed-bed reactor for yellow phosphorous tail gas purification over impregnated activated carbon // *Chemical Engineering Journal*. 2008. No. 3. P. 471–479.

7. Методическое пособие по расчёту, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух (введено письмом Ростехнадзора от 24.12.2004 N 14-01-333) [Электронный ресурс] http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_146580 (Дата обращения 16.10.2017).

8. Liang S.H., Wang Y.J., Zhu S.S., Technical study on building gas real-time monitoring system based on Ajax and ArcIMS // *Frontiers of Energy and Environmental Engineering*. 2013. P. 618–620.

9. Martínez Torres J., Garcia Nieto P.J., Alejano L., Reyes A.N. Detection of outliers in gas emissions from urban areas using functional data analysis // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. P. 144–149.

10. Правила эксплуатации установок очистки газа (утв. Минхиммашем СССР 28.11.1983) (вместе с «Инструкцией по заполнению паспорта установки очистки газа») [Электронный ресурс] http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_121235 (Дата обращения 16.10.2017).

11. Кондратьев В.Б., Корольков М.В., Костикова Н.А., Рысюк Л.Н. Шибков О.О. Методологические подходы к переработке солевых отходов, образующихся при термическом обезвреживании реакционных масс от фосфорорганических отравляющих веществ на объектах по уничтожению химического оружия // *Теоретическая и прикладная экология*. 2011. № 4. С. 37–38.

12. Trigilio A., Bouza A., Scipio S. Modelling and simulation of natural gas liquefaction process // *Advances in Natural Gas Technology*. 2016. No. 2. P. 213–233.

References

1. Beketov V.E., Evtukhova G.P. Applied aerology. Kharkov: Izd-vo KhNUGKh. 2013. 64 p. (in Russian).

2. Vetoshkin A.G. Processes and devices for gas cleaning; textbook. Penza: Izd-vo PGU. 2006. 201 p. (in Russian).

3. Weinstein M., Krasnik I.M., Durable C.D. Industrial and sanitary clearing of gases // *Industrial and Sanitary Gas Cleaning*. 1977. No. 5. P. 3–14.

4. Ondrey G. Progress to limit climate change // *Chemical Engineering*. 2016. No. 1. P. 16–19.

5. Iskhakov A.R., Laptev A.G. Absorption efficiency in hollow sprayers // *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. No. 18. P. 77–79 (in Russian).

6. Liping M., Ping N., Yuanyuan Z., XueQian W. Experimental and modeling of fixed-bed reactor for yellow phosphorous tail gas purification over impregnated activated carbon // *Chemical Engineering Journal*. 2008. No. 3. P. 471–479.

7. “Methodological manual for calculating, rationing and controlling emissions of pollutants into the atmosphere” (introduced by a letter of Rostekhnadzor from 24.12.2004 N 14-01-333) [Internet resource] http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_146580 (Accessed: 16.10.2017) (in Russian).

8. Liang S.H., Wang Y.J., Zhu S.S., Technical study on building gas real-time monitoring system based on Ajax and ArcIMS // *Frontiers of Energy and Environmental Engineering*. 2013. P. 618–620.

9. Martínez Torres J., Garcia Nieto P.J., Alejano L., Reyes A.N. Detection of outliers in gas emissions from urban areas using functional data analysis // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. P. 144–149.

10. Rules for the operation of gas purification plants (approved by the Ministry of Chemical Industry of the USSR on 28.11.1983) (together with the “Instruction for filling the passport of the gas treatment plant”) [Internet resource] http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_121235 (Accessed: 16.10.2017) (in Russian).

11. Kondratyev V.B., Korolkov M.V., Kostikova N.A., Rysyuk L.N. Shибков O.O. Methodological approaches to processing salt wastes formed during thermal neutralization of reactionary masses from organophosphorus poison agents at chemical weapons destruction plants // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2011. No. 4. P. 37–38 (in Russian).

12. Trigilio A., Bouza A., Scipio S. Modelling and simulation of natural gas liquefaction process // *Advances in Natural Gas Technology*. 2016. No. 2. P. 213–233.