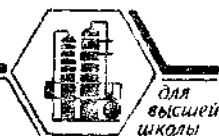


*П.С.Белов  
И.А.Голубева  
С.А.Низова*

**ЭКОЛОГИЯ  
ПРОИЗВОДСТВА  
ХИМИЧЕСКИХ  
ПРОДУКТОВ  
ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ  
НЕФТИ И ГАЗА**



*П.С.Белов  
И.А.Голубева  
С.А.Низова*

# **ЭКОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ И ГАЗА**

*Допущено Государственным комитетом СССР  
по народному образованию в качестве  
учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений,  
обучающихся по специальности  
«Химическая технология топлива  
и углеродных материалов»*



**МОСКВА  
«ХИМИЯ»  
1991**

ББК 338:6П7  
Б 435  
УДК 577.4:665.6

Рецензенты: докт. хим. наук, проф. *Д. Л. Рахманкулов*;  
канд. техн. наук *В. Н. Сеинк*

Белов П. С., Голубева И. А., Низова С. А. Экология  
Б 435 производства химических продуктов из углеводородов нефти  
и газа. Учебник для вузов.— М.: Химия, 1991, 256 с.; ил.  
ISBN 5—7245—0457—X

Рассмотрены социально-экономические и теоретические аспекты охраны воздушного и водного бассейнов, земной поверхности от загрязнений предприятиями нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Систематизированы и описаны современные методы очистки газов и сточных вод, обезвреживания и утилизации твердых и жидких отходов. Рассмотрены принципы создания безотходных и малоотходных производств. Изложены экологические аспекты применения химических продуктов из углеводородов нефти и газа.

Для студентов химико-технологических вузов. Полезна инженерно-техническим и научным работникам нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Б  $\frac{1502020000-044}{050(01)-91}$  44—91

ББК 338.6П7

ISBN 5—7245—0457—X

© Белов П. С., Голубева И. А.,  
Низова С. А., 1991

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Введение . . . . .	6
<b>Глава 1. Охрана воздушного бассейна от загрязнений . . . . .</b>	<b>12</b>
1.1. Основные источники и характеристика загрязнений атмосферы . . . . .	12
1.1.1. Непостоянные примеси природного происхождения . . . . .	12
1.1.2. Загрязнения антропогенного происхождения . . . . .	13
1.2. Характеристика выбросов в атмосферу производств органических веществ . . . . .	14
1.2.1. Твердые частицы . . . . .	17
1.2.2. Кислые компоненты . . . . .	19
1.2.3. Углеводороды и их производные . . . . .	24
1.3. Фотохимические превращения загрязнений в атмосфере . . . . .	26
1.3.1. Реакционноспособные частицы в атмосфере . . . . .	29
1.3.2. Углеводороды . . . . .	32
1.3.3. Оксиданты и фотохимический смог . . . . .	34
1.4. Нормирование и физико-химические методы определения загрязнений в атмосфере . . . . .	35
1.4.1. Нормирование атмосферных загрязнений . . . . .	35
1.4.2. Методы определения загрязнений в атмосфере . . . . .	36
1.5. Очистка выбросов в атмосферу от твердых частиц . . . . .	39
1.5.1. Устройства для механической очистки газов от пыли . . . . .	40
1.5.2. Аппараты мокрой очистки газов от пыли . . . . .	43
1.5.3. Фильтры . . . . .	45
1.5.4. Электрофильтры . . . . .	46
1.6. Очистка выбросов в атмосферу от кислых компонентов . . . . .	47
1.6.1. Очистка газов от диоксида углерода . . . . .	47
1.6.2. Очистка газов от оксида углерода . . . . .	50
1.6.3. Очистка газов от сероводорода . . . . .	51
1.6.4. Очистка газов от диоксида серы . . . . .	55
1.6.5. Очистка газов от оксидов азота . . . . .	63
1.7. Методы снижения выбросов в атмосферу углеводородов и их производных . . . . .	67
1.7.1. Совершенствование организации хранения и транспортирования углеводородов нефти и газа . . . . .	68
1.7.2. Совершенствование технологических процессов . . . . .	69
1.7.3. Рекуперация углеводородов и их производных . . . . .	69
1.7.4. Каталитический дождь выбросов . . . . .	70
1.8. Рассеивание вредных выбросов в атмосфере . . . . .	70
<b>Глава 2. Охрана водного бассейна от загрязнений . . . . .</b>	<b>73</b>
2.1. Нормирование водопотребления на предприятиях . . . . .	73
2.2. Нормирование вредных веществ, сбрасываемых со сточными водами . . . . .	76
2.3. Сокращение водопотребления . . . . .	80
2.4. Организация водооборотных циклов . . . . .	82
2.5. Подготовка подпиточной и оборотной воды . . . . .	86
2.6. Методы очистки сточных вод . . . . .	89
2.6.1. Механические и физико-химические методы . . . . .	90
2.6.2. Биохимическая очистка . . . . .	98 <sup>а</sup>
2.6.3. Мембранные методы очистки сточных вод . . . . .	106
2.6.4. Обезвреживание содесодержащих сточных вод . . . . .	109
2.6.5. Сгущение и обезвоживание осадков сточных вод . . . . .	109
<b>Глава 3. Охрана почвы от загрязнений . . . . .</b>	<b>111</b>
3.1. Источники загрязнений почвы твердыми и жидкими отходами производства . . . . .	111

3.2. Санитарный контроль и нормирование содержания вредных веществ в почве	113
3.3. Обезвреживание и переработка нефтяных шламов и осадков сточных вод	114
3.3.1. Сжигание нефтяных шламов	115
3.3.2. Обезвреживание и сушка нефтяных шламов с возвратом нефтепродуктов в производство	118
3.3.3. Переработка нефтяного шлама в газ и парогаз	119
3.3.4. Способы переработки осадков сточных вод	120
3.4. Захоронение, обезвреживание и утилизация жидких и твердых отходов	121
3.4.1. Складирование твердых, жидких и пастообразных отходов	124
3.4.2. Способы обезвреживания и утилизации кубовых остатков и некондиционных жидких продуктов	126
3.5. Утилизация отработанных нефтепродуктов	133
3.6. Способы переработки кислых гудронов	138
3.7. Переработка и использование отходов производства и потребления полимерных материалов	141
<b>Глава 4. Рациональное использование сырья и энергии</b>	<b>144</b>
4.1. Безотходная и малоотходная технология	144
4.2. Использование нефти и газа при комбинировании производств	149
4.3. Ресурсосберегающие технологии производства органических веществ	153
4.3.1. Использование сырья и комплексная переработка продуктов пиролиза	153
4.3.2. Комбинирование производств высших олефинов	160
4.3.3. Комплексное использование продуктов гидроформилирования пропилена	162
4.3.4. Использование низкомолекулярных кислот	165
4.4. Энергосберегающие технологии производства ароматических углеводородов и мономеров синтетического каучука	167
4.4.1. Производство ароматических углеводородов	167
4.4.2. Производство мономеров синтетического каучука	175
4.5. Применение гибких технологических систем при переработке вторичных материальных ресурсов	178
<b>Глава 5. Применение продуктов из углеводородного сырья для добычи нефти и газа</b>	<b>184</b>
5.1. Продукты из углеводородного сырья, используемые для добычи нефти и газа	184
5.2. Утилизация и обезвреживание отходов бурения, загрязненных химическими реагентами	193
5.2.1. Экологические последствия загрязнения отходов бурения химическими реагентами	193
5.2.2. Методы ликвидации и обезвреживания отходов бурения, содержащих химические реагенты	197
5.2.3. Предупреждение загрязнения морской среды отходами бурения, содержащими химические реагенты	201
5.3. Методы очистки пластовых вод, загрязненных химическими реагентами	204
5.4. Методы очистки сточных вод от ПАВ, применяемых при добыче нефти и газа	208
5.4.1. Экологические последствия загрязнения водных ресурсов ПАВ	208
5.4.2. Физико-химические методы очистки сточных вод от ПАВ	213
<b>Приложение 1</b>	<b>223</b>
<b>Приложение 2</b>	<b>248</b>
<b>Библиографический список</b>	<b>270</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема охраны природы включает экономические, социальные, нравственные и другие аспекты. Важнейшими становятся вопросы создания безотходных производств на базе новых технологий, установления жесткого контроля за движением материальных ресурсов на стадиях добычи сырья, процессов его переработки, потребления, утилизации отходов производства и потребления, рационального ресурсообеспечения при росте дефицита природных ресурсов, эффективного их использования, в первую очередь путем вовлечения в производство вторичных ресурсов, образующихся в самом производстве и на конечных стадиях потребления (в производственной и непроизводственной сферах). В настоящее время ни один проект, ни одно строящееся предприятие или завод не могут быть приняты без экологической экспертизы. Цель ее — не допустить вредного воздействия на природу и человека.

В связи с необходимостью экологического оздоровления всех отраслей промышленности требуется улучшить экологическую подготовку инженеров. Экология как научная дисциплина обязательна для студентов всех специальностей. Курсы экологии и охраны окружающей среды изучают студенты многих факультетов и специальностей. Будущие инженеры должны знать основы экологии, последствия воздействия выбросов на природу и здоровье человека.

Подготовка специалистов, способных решать проблемы создания экологически чистых производств, — чрезвычайно важная задача, особенно для предприятий химической и нефтеперерабатывающей промышленности, загрязняющих окружающую среду различными токсическими веществами.

Настоящий учебник предназначен для студентов вузов специальностей 2501, 2504, 2513. Он может быть полезен студентам и другим специальностям, а также инженерно-техническим работникам химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и нефтяной промышленности.

Авторы выражают благодарность проф. докт. хим. наук Д. Л. Рахманкулову и канд. техн. наук В. Н. Сенину за ценные замечания, сделанные при подготовке рукописи к изданию.

## ВВЕДЕНИЕ

### ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Термин «экология» введен в науку немецким ученым Э. Геккелем в 1866 г. Слово «экология» происходит от греческого *oikos* (жилище, убежище) и *logos* (наука). Экология изучает взаимодействие организмов с окружающей средой и между собой.

Окружающая среда — это среда обитания и производственной деятельности, которая характеризуется взаимодействием с неживой природой и живыми организмами. В понятие «окружающая среда» входят социальные, природные и искусственно создаваемые физические, химические и биологические факторы, прямо или косвенно воздействующие на жизнь и деятельность людей.

В XX веке в связи с колоссальным воздействием человека на природу экология превратилась в науку о рациональном природопользовании и охране живых организмов. С 70-х годов складывается экология человека, или социальная экология, цель которой — изучение закономерностей взаимодействия общества и окружающей среды, практические проблемы ее охраны. Она включает различные философские, социальные, экономические, географические, правовые и другие аспекты (например, экология города, района, региона, техническая экология, экологическая этика и др.).

Экологию и окружающую среду часто рассматривают как синонимы и связывают с проблемами взаимодействия человека и природы. Под экологией понимают охрану окружающей среды от загрязнений, строительство очистных сооружений, региональное планирование землепользования, определение цены на воду, землю, создание экологически чистых технологий, обеспечение людей высококачественными продуктами питания и т. д.

В пределах Земли можно выделить несколько экосистем разной степени организации. Биосфера — та часть Земли, в которой обитают и размножаются живые организмы. В биосферу входит часть твердой оболочки Земли (литосферы), водной оболочки (гидросферы). Специфической средой жизни являются живые организмы, каждый из которых представляет собой целый мир для населяющих его паразитов.

Биосферу характеризуют объемом биомассы, количеством углерода и связанной в биомассе энергии, годичным приростом и количеством минеральных веществ, заключенных в биомассе. Живое вещество суши составляет  $10^{12-13}$  т, биомасса лесов  $10^{11-12}$  т, минеральные вещества и азот суши  $10^{10}$  т. Энергия биомассы суши равна  $4 \cdot 10^{19-20}$  кДж, энергия, связанная в растворенном органическом веществе океана, —  $4 \cdot 10^{19}$  кДж. Годичный прирост тайги 4—7%, лиственных лесов 10—15%, годичный прирост травы 30—50%.

Экологические факторы, воздействующие на живые организмы, разнообразны, являются полезными или вредными, способствуют либо препятствуют выживанию и размножению. Экологические факторы делятся на абиотические, биотические и антропогенные.

Абиотические факторы — температура, свет, радиоактивные излучения, давление, влажность воздуха, солевой состав воды, ветер, течения, рельеф местности. Эти свойства неживой природы прямо или косвенно влияют на живые организмы.

Биотические факторы — различные проявления воздействия живых существ друг на друга. Взаимные связи организмов представляют собой основу существования популяций и биоценозов (совокупность растений, животных и микроорганизмов, населяющих данный участок суши или водоема — биоценоз леса, озера и т. д.).

Антропогенные факторы — результат деятельности человека, приводящий к изменению природы как среды обитания других видов или влияющих непосредственно на их жизнь. В процессе эволюции человек осваивал охоту, сельское хозяйство, промышленность, транспорт и тем самым постепенно из-

менял природные условия на планете. Масштабы и формы связей человека с природой неуклонно росли от использования отдельных видов растений и животных до практически полного вовлечения природных ресурсов в жизнеобеспечение современного индустриального общества. В настоящее время состояние покрова Земли и всех видов организмов определяется антропогенным воздействием на природу.

Как биологический объект, человек в значительной степени зависит от физической среды. Ухудшение состояния ее отражается на здоровье человека и его работоспособности.

С ростом производственных сил и расширением хозяйственной деятельности негативные последствия воздействия человека на окружающую среду становятся все более ощутимыми. В настоящее время негативные воздействия человека на природу нередко приводят к непредвиденным изменениям в экологических системах, в процессах биосферы.

Ощутимый ущерб природной среде наносят нефтеперерабатывающие, нефтехимические и химические производства, выбросы которых (иногда без очистки) являются источниками загрязнения окружающей среды. Причины выбросов — расположение технологического оборудования на открытых площадках, неполная его герметизация, неудовлетворительная работа очистных сооружений. Кроме того, атмосферу загрязняют товарные химические продукты.

Большая доля выбросов приходится на автомобильный транспорт. В выхлопных газах двигателей содержатся оксид углерода, углеводороды, оксиды азота, оксиды серы, канцерогенные вещества (например, бензпирен), а также свинец, поскольку до сих пор применяется этилированный бензин.

В атмосферу с выбросами попадают и отработанные минеральные масла, обладающие канцерогенным действием.

Загрязнение воздуха диоксидом углерода от выхлопных газов автомобилей, от факелов нефтеперерабатывающих заводов, горнометаллургических предприятий, от факелов нефтепромыслов создает «парниковый» эффект, в результате чего уменьшается рассеяние и отражение солнечного света, следовательно возможен перегрев атмосферы.

Сбросами в реки и водоемы сточных вод химических и нефтеперерабатывающих предприятий обусловлено загрязнение воды. При сильном загрязнении воды ощущается недостаток кислорода для размножения и развития бактерий, которые разлагают химические загрязнители. Опасны соединения свинца, ртути, радиоактивные вещества, а также органические загрязнители и ПАВ, в том числе моющие вещества, гербициды, белково-витаминные концентраты и др.

В результате крушения танкеров и выброса нефти из скважин, находящихся в открытом море, моря и океаны загрязняются нефтью, мазутом. В Мировой океан ежегодно попадает более 5 млн. т нефти, в основном при транспортных операциях (загрузке балласта, очистке, погрузке и разгрузке танкеров).

В морской воде под влиянием ветра, отливов и приливов нефть эмульгируется, испаряется, частично растворяется и подвергается химическому и фотохимическому окислению. Для полного окисления нефти в морской воде кислорода не хватает (для окисления 4 л нефти требуется количество кислорода, содержащееся в  $1,5 \cdot 10^6$  л морской воды, насыщенной воздухом). Вода загрязняется смолистыми неосаждающимися шариками, которые загрязняют также и пляжи. Опасны и ароматические углеводороды, поражающие почти все морские организмы, а также ухудшающие вкус морепродуктов, повышающие их канцерогенность.

Для оценки экологической опасности сбросов в локальной экологической системе и биологической сфере необходимо знать состав и концентрации загрязнений.

В настоящее время остро ощущается дефицит воды, поскольку после использования она не всегда подвергается эффективной очистке.

Загрязненная химическими веществами вода не пригодна для использования в пищевой промышленности и в быту, наносит вред здоровью человека.



Загрязнение почвы влияет на ее плодородие. Плодородие почвы определяется содержанием минеральных веществ: кремния, алюминия, железа, калия, кальция, магния, фосфора, серы, молибдена, бора, фтора и др.

Вследствие воздействия на почву ветров, ураганов, химических веществ, строительства городов, дорог, аэродромов и других сооружений теряется значительная часть площадей. Большой вред почве наносит неразумное применение минеральных удобрений, пестицидов и др.

Негативное влияние химических токсических веществ на экологическую обстановку в регионах с развитой индустрией может быть ослаблено химическими методами: эффективная очистка выбросов, разработка биологически разлагаемых ПАВ и химических продуктов, топлив для двигателей внутреннего сгорания с пониженным содержанием ароматических углеводородов и тетраэтилсвинца.

При разработке новых технологий надо исходить из сокращения водопотребления, что позволит исключить сброс сточных вод, перейти на замкнутые водооборотные системы. Самое радикальное решение предотвращения загрязнения воздушной среды, водоемов и почв — создание малоотходных и безотходных технологических процессов.

## *ПРАВОВАЯ ОХРАНА ПРИРОДЫ*

Правовая охрана природы представляет собой установление государством правовых норм и возникающих на их основе правоотношений, направленных на выполнение мероприятий по сохранению природной среды, рациональному использованию природных ресурсов, оздоровлению среды обитания человека в интересах настоящих и будущих поколений. Правовая охрана осуществляется путем закрепления в соответствующих законах перечня объектов природы, введения предупредительных, запретительных, карательных и поощрительных норм, регламентирования форм и методов контроля за состоянием окружающей среды, выполнения требований по ее защите, определения характера ответственности и способов возмещения причиненного природе вреда.

Наиболее перспективное средство организации эффективно-го природопользования — создание безотходной технологии. Предприятия, учреждения и организации на всех этапах их деятельности должны строго соблюдать требования по охране природы, внедрять в производство совершенную технологию, которая обеспечивает наиболее рациональное использование сырьевых и топливно-энергетических ресурсов, исключает загрязнение окружающей среды. Юридические требования законодательства по охране природы обязательны для исполнения как должностными лицами, так и отдельными гражданами.

В 1960—1970 г. приняты «Основы земельного законодательства Союза ССР и союзных республик» (1968 г.), Основы законодательства Союза ССР и союзных республик о здравоохранении (1969 г.), «Основы водного Законодательства Союза ССР и союзных республик» (1970 г.), «Основы законодательства Союза ССР и союзных республик о недрах» (1975 г.), «Основы лесного Законодательства Союза ССР и союзных республик» (1977 г.). Важным природоохранным документом является Постановление Верховного Совета СССР «О мерах по дальнейшему улучшению охраны природы и рациональному использованию природных ресурсов» (сентябрь 1972 г.). В этих документах определен комплексный подход к решению задач охраны природы и рационального использования природных ресурсов во всех отраслях народного хозяйства, распределены функции между министерствами и ведомствами в области планирования и контроля за ходом реализации природоохранных мероприятий и состоянием природной среды.

В 1980 г. приняты Закон «Об охране атмосферного воздуха» (июнь 1980 г.) и Закон «Об охране и использовании животного мира» (июнь 1980 г.).

В декабре 1981 г. Совет Министров СССР принял постановление о нормативах предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и вредных физических воздействий на нее. Введено нормирование предельно допустимых

концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе. Введены предельно допустимые выбросы (ПДВ) вредных веществ в атмосферу для каждого источника загрязнений. Создана Государственная система стандартизации, направленная на охрану атмосферного воздуха (ОАВ). Разработан ряд ГОСТов, стандартов (отраслевых, республиканских), других нормативно-технических документов, направленных на охрану атмосферы от выбросов тракторами, комбайнами, автомобилями, мотоциклами и другими машинами.

Важнейший документ по правовой основе охраны природы — Конституция СССР. Она ориентирует экологическую политику нашего государства на соблюдение интересов настоящего и будущего поколений людей, регламентирует общественные отношения в сфере взаимодействия человека и среды его обитания.

Действенным экономическим рычагом сбережения водных ресурсов является введенная плата за воду, забираемую из водохозяйственных систем. За сверхнормативный забор воды установлена штрафная санкция — плата в пятикратном размере к основному тарифу. С 1987 г. плата за воду вносится плательщиком в союзный, республиканский или местный бюджет в зависимости от подчиненности предприятия. Тарифы на воду дифференцированы по 9 бассейнам рек и озер — от 0,1 коп. до 2,72 коп за 1 м<sup>3</sup>. Эти меры стимулируют строительство систем оборотного водоснабжения, уменьшает загрязнение рек. Регулирование водоснабжения связано с требованиями, предъявляемыми к чистоте и полноводности больших и малых рек.

Управление и контроль за природопользованием, рациональным использованием, воспроизводством и охраной природных ресурсов, комплексным решением экологических проблем в стране осуществляет Государственный комитет СССР по охране природы. В Верховном Совете СССР в 1989 г. образован Комитет по экологии.

В СССР действует государственная санитарно-эпидемиологическая служба с санитарно-эпидемиологическими станциями республиканского, городского и районного масштаба. Созданы специализированные научно-исследовательские гигиенические институты по общей и коммунальной гигиене, гигиене труда и профзаболеваний, гигиене питания, радиационной гигиене. Установлены предельно допустимые уровни воздействия на человека химических, физических и биологических факторов. Введены гигиенические нормативы для более чем 800 химических соединений и их комбинаций в воздухе рабочей зоны, более чем 500 химических веществ и их комбинаций в водоемах, более чем для 160 химических веществ в воздухе. При этом предельно допустимые уровни, дозы, концентрации установлены ниже уровня пороговых воздействий.

СССР активно участвует в работе ряда международных организаций и программ, связанных с охраной окружающей сре-

ды, в том числе в рамках Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП), в ООН по вопросам образования, науки и культуры (ЮНЕСКО), всемирной метеорологической организации (ВМО). Созданы национальные комиссии по делам ЮНЕСКО и центр международных проектов ЮНЕП.

По линии Европейской экономической комиссии ООН Советский Союз участвует в осуществлении Совместной программы наблюдения и оценки распространения загрязняющих воздух веществ на большие расстояния в Европе (ЮНЕП). С 1979 г. в СССР функционирует Восточно-Европейский метеорологический синтезирующий центр, который производит расчеты и передачу информации о трансграничных потоках соединений серы в странах Европейской Экономической комиссии. В рамках ВМО и ЮНЕП СССР активно работает по реализации Всемирной климатической программы и программы по изучению озонового слоя Земли. Советский Союз является активным участником работы комиссии по защите морской среды района Балтийского моря. Развивается и двухстороннее сотрудничество с США, Францией, Швецией, Финляндией и др. Международное сотрудничество позволяет ставить и решать крупномасштабные комплексные проблемы по охране окружающей среды.

## 1.1. ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРЫ

Загрязнения попадают в атмосферу в результате природных процессов и хозяйственной деятельности человека, т. е. из антропогенных источников.

Естественным путем атмосфера загрязняется при извержениях вулканов, лесных пожарах, пыльных бурях и др. При этом в атмосферу попадают твердые и газообразные вещества, которые относят к непостоянным, переменным составным частям атмосферного воздуха.

### 1.1.1. Непостоянные примеси природного происхождения

*Водяной пар* содержится в атмосфере в концентрации 1—3% (об.), которая зависит от высоты слоя воздуха (основная масса водяного пара сосредоточена в слое воздуха до 6 км от Земли), времени года (летом больше, чем зимой), географической широты (максимальная влажность наблюдается на экваторе), температуры (при высокой температуре больше, чем при низкой). В настоящее время водяной пар не считают загрязнителем, однако при поступлении этого компонента в больших количествах возможно изменение температуры атмосферы.

*Озон* содержится в атмосфере в концентрации  $10^{-5}$ — $10^{-6}$ % (масс.) и в основном распределяется в слое атмосферы на высоте 25—40 км. Он образуется в результате фотохимических процессов и при электрических разрядах.

*Оксиды азота* образуются в природных условиях в атмосферном воздухе при электрических разрядах во время гроз. Концентрация диоксида в приземном слое атмосферы может достигать 0,0015 мг/м<sup>3</sup>.

Моноксид азота поступает в атмосферу в результате процессов сгорания, протекающих в природе, и в виде продукта жизнедеятельности бактерий. Общее количество оксидов азота из природных источников в мировом масштабе оценивается в 450 млн. т/год.

*Аммиак* поступает в атмосферу в результате распада органических азотсодержащих веществ и может присутствовать в воздухе вдали от населенных пунктов в концентрации 0,003—0,005 мг/м<sup>3</sup>.

*Диоксид серы, фторид и хлорид водорода* попадают в атмосферу в результате вулканических извержений.

*Сероводород* поступает в атмосферу в результате просачивания серосодержащего природного газа и жизнедеятельности бактерий, деятельности вулканов и геотермальных источников.

*Взвешенные частицы* природного происхождения, попадающие в атмосферу, представляют собой солевые частицы морской воды, частицы почвы и растений, метеорной пыли, а также частицы спор бактерий и цветочной пыльцы. Концентрация их крайне низка.

На долю примесей природного происхождения приходится около 50% соединений серы, 93% оксида углерода, 98% оксидов азота и 87% так называемых реактивных углеводородов. Но эти примеси, как правило, рассредоточены в пространстве, перемешиваются в воздухе и рассеиваются, удалены от густонаселенных мест. Кроме того, в результате различных природных процессов происходит непрерывное самоочищение атмосферы от примесей.

Лишь в исключительных случаях наблюдаются необычно высокие концентрации природных загрязнений в атмосфере, например метана («болотного газа») или диоксида серы, выделяемого геотермальными источниками.

### 1.1.2. Загрязнения антропогенного происхождения

К примесям в атмосфере антропогенного происхождения относятся: выбросы промышленных предприятий, автотранспорта, сельскохозяйственных предприятий, продукты сгорания топлива и сжигания отходов. Эти примеси характеризуются большой сосредоточенностью в пространстве, неоднородностью по составу и неравномерностью распределения. Выбросы наблюдаются в густонаселенных районах; они содержат много веществ, отрицательно влияющих на здоровье человека, материалы, растительный и животный мир.

*Выбросы промышленных предприятий.* Основными источниками загрязнений атмосферы являются тепловые электростанции (29% загрязнений) предприятия черной и цветной металлургии (соответственно 24 и 10,5%), нефтехимической промышленности (15,5%), строительных материалов (8,1%), химической промышленности (1,3%), автотранспорта (13,3%). В крупных городах доля выбросов загрязняющих веществ автотранспортом достигает 60—80%.

Неотъемлемые компоненты выбросов — диоксид серы, оксид углерода и пыль. Распределение доли пыли и диоксида серы, выбрасываемых в атмосферу различными предприятиями, примерно следующее (в %):

	Пыль	Диоксид серы
Тепловые электростанции	42,5	58,6
Черная металлургия	25,6	17,6
Цветная металлургия	2,8	18,5
Промышленность строительных материалов	27,4	—
Химическая и нефтеперерабатывающая промышленность	1,7	5,3

Черная металлургия является также источником выбросов в атмосферу оксида углерода, марганца, небольших количеств соединений мышьяка, фосфора, сурьмы, свинца, паров ртути и др. Выбросы цветной металлургии содержат мышьяк, свинец и др.

Нефтедобывающая, нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленности являются источниками таких загрязнений, как углеводороды, кислые примеси, твердые частицы; химическая промышленность — пыли от неорганических производств, органических веществ, сероуглерода, хлористых соединений и др.

Угольная промышленность выбрасывает в атмосферу диоксид серы, оксид углерода, продукты возгонки смолистых веществ.

*Выбросы автотранспорта.* Общее количество автомашин в мире составляет примерно 400 млн. Один автомобиль в среднем поглощает ежегодно 4 т кислорода и выбрасывает с выхлопными газами около 800 кг оксида углерода, приблизительно 40 кг оксидов азота и почти 200 кг различных углеводородов. В выхлопных газах содержатся также альдегиды (акролеин и формальдегид), обладающие резким запахом и раздражающим действием. Весьма опасны соединения свинца, образующиеся при сгорании тетраэтилсвинца, добавляемого в бензин.

*Выбросы предприятий сельских районов, пестициды.* Загрязнителями воздуха являются животноводческие и птицеводческие фермы, комплексы по производству мяса, энергетические и теплосиловые предприятия. Основной источник загрязнений атмосферы в сельских районах — пестициды, особенно при авиационной обработке посевов.

*Продукты сгорания топлива.* Процессы горения играют главную роль в образовании загрязнений атмосферы. В качестве топлива наиболее широко применяют нефть, уголь, природный и попутный газы, в некоторых странах — древесину. Основные продукты сгорания топлива — диоксид и оксид углерода. В результате окисления примесей, содержащихся в топливе, образуются также оксиды серы и азота.

*Продукты сжигания мусора и отходов.* Сжигание мусора и отходов — источник выбросов в атмосферу кислых компонентов. Кроме того, при сжигании мусора, садовых и пищевых отходов образуется дым и появляются резкие запахи. Рациональная организация сжигания мусора и отходов имеет важное значение и пока не решена. Число мусоросжигающих заводов недостаточно.

## 1.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ ПРОИЗВОДСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Промышленные производства в зависимости от характерных для них выбросов разделяют на четыре группы:

производства с условно чистыми технологическими вентиляционными выбросами с содержанием вредных веществ, не превышающим предельно допустимые концентрации в рабочей зоне производственных помещений;

производства, характеризующиеся неприятно пахнущими выбросами;

производства, выбрасывающие значительные количества газа, содержащего нетоксичные или инертные вещества;

производства, выбрасывающие в атмосферу токсичные и канцерогенные вещества.

В химической и нефтехимической промышленности к производствам первой группы относятся цехи с технологическими печами, работающими на природном газе и малосернистом мазуте, второй — производства азотной кислоты с каталитической очисткой, третьей — цехи с дробильно-помольным оборудованием, сушильными барабанами, обогатительных фабрик, четвертой — большинство химических и нефтехимических производств (полиэтилена, фенола, фталевого ангидрида, стирола, метанола, ацетилен и др.).

Источники загрязнений воздуха подразделяются на источники выделения и источники выбросов вредных веществ в атмосферу. Источники выделения вредных веществ — технологические установки, аппараты, агрегаты, очистные сооружения, сооружения оборотного водоснабжения и т. д., которые в процессе эксплуатации выделяют вредные вещества. Источники выбросов вредных веществ — трубы, вентиляционные шахты, дыхательные клапаны резервуаров, открытые поверхности очистных сооружений, через которые выбрасываются вредные вещества.

Источники выбросов, загрязняющих промышленные площадки химических и нефтехимических производств, классифицируются по следующим признакам: тип системы, из которой выбрасываются вредные вещества; расположение источников в потоке ветра; температура выбрасываемой газовоздушной смеси; режим работы во времени; степень централизации.

В зависимости от типа системы, из которой выбрасываются вредные вещества, выбросы делятся на технологические (хвостовые технологические, при продувке, из воздушных аппаратов, утечки через неплотности оборудования), в которых высокая концентрация вредных веществ; вентиляционные (выбросы механической и естественной общеобменной вентиляции, характеризующиеся низким содержанием вредных веществ); местной вытяжной вентиляции (по характеристике выбросы близки к технологическим).

По расположению в потоке ветра источники выбросов разделяют на высокие (трубы, высота которых в 3,5 раза больше высоты близлежащих зданий) и низкие (эффективная высота выбросов меньше высоты циркуляционной зоны, возникающей над и за зданием).



Выбросы в зависимости от температуры подразделяют на сильно нагретые ( $\Delta t = t_{\text{выбр}} - t_{\text{окр}} > 100^\circ\text{C}$ ), нагретые ( $20^\circ\text{C} < \Delta t < 100^\circ\text{C}$ ), слабо нагретые ( $5^\circ\text{C} < \Delta t < 20^\circ\text{C}$ ), изотермические ( $\Delta t = 0$ ) и охлажденные ( $\Delta t < 0^\circ\text{C}$ ). К сильно нагретым относятся дымовые газы, газы горячих факелов на предприятиях, высокотемпературных технологических процессов. Для предприятий химической промышленности характерны нагретые, слабо нагретые и изотермические выбросы.

По режиму работы источников во времени выбросы могут быть постоянными с равномерным валовым выбросом, меняющимся по определенному закону, периодическими и залповыми.

По степени централизации выбросы подразделяют на централизованные (собирающиеся в одну или две трубы) и децентрализованные (самостоятельный выброс от каждого технологического агрегата).

Выбросы вредных веществ подразделяют также на организованные и неорганизованные. Организованные выбросы — это выбросы, которые отводятся от мест выделения системой газоотводов, что позволяет применять для их улавливания газопылеулавливающие установки. На нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях основные источники организованных выбросов — дымовые трубы технологических печей, печей сжигания отходов, ТЭЦ, котельных; свечи газомоторных компрессоров, парозежекционных установок, регенераторов катализатора, электрофильтров, окислительных кубов, хвостовых выбросов, циклонов, скрубберов, абсорберов, факела; вентиляционные трубы и аэрационные фонари производственных помещений, грануляционных башен, воздушки емкостей и аппаратов, диффузоры градирен.

Неорганизованные выбросы — выбросы, образующиеся на открытых поверхностях очистных сооружений, выделяющиеся через неплотности технологического оборудования, в местах складирования сыпучих веществ. К ним относятся и так называемые условно организованные выбросы из резервуаров, сливно-наливных эстакад, градирен.

Вредные примеси, выбрасываемые в атмосферу предприятиями по производству продуктов из углеводородов нефти и газа, можно разделить на следующие группы: твердые частицы; кислые компоненты (оксид и диоксид углерода, диоксид серы, сероводород, оксиды азота); углеводороды и их производные, т. е. органические соединения.

Состав выбросов названных предприятий примерно одинаков (табл. 1).

На нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях производственные отходы, содержащиеся в газовых выбросах, как правило, не утилизируют, а сжигают на факелах и выбрасывают в атмосферу. В табл. 2 приведена характери-

Таблица 1. Основные вещества, загрязняющие воздух

Источники выбросов	Химический состав выбросов	
	газо- и парообразные вещества	жидкие и твердые вещества
Промышленность нефтеперерабатывающая	Диоксид серы, оксид углерода, оксиды азота, сероводород, аммиак, углеводороды, кислород- и азотсодержащие органические соединения	Органическая и неорганическая пыль, смолистые вещества
нефтехимическая	Оксид углерода, кислородсодержащие органические соединения	Органическая пыль, кислоты, смолистые вещества, органические соединения
химическая	Оксид углерода, сероуглерод, хлор, ртуть металлическая, углеводороды	Органическая пыль, технический углерод, кислоты
Топливосжигающие устройства (ТЭЦ, промышленные печи и т. д.)	Диоксид серы, оксид углерода, оксиды азота, кислотсодержащие органические соединения	Неорганическая пыль, технический углерод

стика газообразных отходов, образующихся на нефтехимических предприятиях Башкирии.

### 1.2.1. Твердые частицы

Основные источники промышленной пыли, выбрасываемой в атмосферу — теплоэлектростанции, работающие на твердом топливе, а также горнодобывающие предприятия, обогатительные фабрики, предприятия промышленности строительных материалов.

Для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности выбросы пыли не характерны. Но в этих отраслях имеются процессы, в которых выделяется значительное количество пыли, это прежде всего процессы с использованием твердых катализаторов и адсорбентов. Пыль образуется при транспортировке катализаторов и адсорбентов, их регенерации, измельчении, сушке и т. д. При проведении процессов в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора (каталитический крекинг, дегидрирование бутана) частицы катализатора при многократном использовании уменьшаются в размерах и выносятся с потоком газов.

Твердые частицы образуются при неполном сгорании топлива. В печах, работающих на нефти и газе при оптимальном режиме, обычно образуется мало твердых частиц (дыма). В печах же, работающих на угле, особенно на распыленном, не-

Таблица 2. Количество и состав выбросов в атмосферу на нефтехимических предприятиях Башкирии

Источники выбросов	Отходы	Количество	Состав	Пути утилизации
Осушка и разделение га. Метановая отдувка за пиролиза		160 кг/т сырья	До 30% (об.) водорода	Используют в качестве топлива в печах и частично сжигают на факелах
Ацетиленовая фракция		1000 т/год	Не менее 45% (об.) этилена	В основном сжигают на факелах
Производство фенола и ацетона кумольным методом	Абгазы после реакторов при окисления кумола	10 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$	В основном азот, 0,2% $\text{O}_2$	Выбрасывают в атмосферу
Производство бутанола оксосинтезом	Головные легкокипящие фракции, полученные при ректификации спирта-сырца	45 кг/т готового продукта	25—50% <i>n</i> -бутанола, 10—20% воды, 30% углеводородов, альдегиды	Сжигают на факелах
Производство карбамида	Отдувочные газы	До 10 $\text{м}^3/\text{ч}$	До 1% спирта	Выбрасывают в атмосферу
	Выхлопные газы: после абсорбции после системы выпарки	0,7 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ 5 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$	До 10% (об.) аммиака До 0,5% (об.) аммиака	То же »
	из системы обеспыливания после вентиляторов градуляционной башни	5 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ 150 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$	До 2,5 г/ $\text{м}^3$ мочевины 0,15 г/ $\text{м}^3$ аммиака, 0,93 г/ $\text{м}^3$ мочевины	»

больших котлах и печах, работающих с перегрузкой или при неполном сгорании, выделяется значительное количество дыма. Большое количество мелких частиц сажи образуется при нарушении режима горения факелов.

Кроме того, загрязнение атмосферы твердыми частицами происходит при сжигании отходов.

Твердые частицы рассеиваются в атмосфере, ухудшают видимость, вызывают порчу строений, наносят ущерб здоровью людей.

### 1.2.2. Кислые компоненты

В связи с быстрым развитием промышленности и транспорта в атмосферу выбрасывается большое количество различных кислых компонентов — оксида и диоксида углерода, диоксида серы, сероводорода, оксидов азота.

Основной источник выбросов оксида и диоксида углерода — выхлопные газы, а также процесс сгорания промышленного топлива.

Диоксид серы образуется при сжигании угля или нефти с высоким содержанием серы, в производстве серной кислоты. Выбросы его составляют примерно 200 млн. т в год и к 2000 г. достигнут, по расчетам, 333 млн. т в год. Источники образования диоксида серы в нефтехимической промышленности представлены ниже:

Процесс	Источник образования
Гидрообессеривание нефти	Нагрев и каталитическая регенерация
Каталитический риформинг	То же
Каталитический крекинг-флюид	Печь предварительного нагрева, каталитическая регенерация, котел-утилизатор оксида углерода
Изомеризация	Нагрев и каталитическая регенерация
Алкилирование	Нагреватель отпарной колонны для изопродуктов

Сероводород образуется преимущественно при гидроочистке различных нефтяных фракций и газов, в производстве искусственного шелка и нейлона. Выбросы его составляют 3 млн. т в год.

Таким образом, выброс в атмосферу кислых компонентов обусловлен прежде всего процессами горения, которые характерны для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Все высокотемпературные процессы (термический и каталитический крекинг, пиролиз) связаны со сжиганием в трубчатых печах газообразного или жидкого топлива.

При сгорании топлива происходит окисление соединений углерода и водорода, основных компонентов топлива, с выде-

лением углекислого газа и водяного пара. При недостатке кислорода происходит неполное окисление



Часть образующегося диоксида углерода может вступать в реакцию с углеродом с образованием оксида

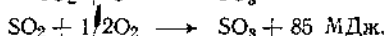


Таким образом, обедненная смесь топливо — воздух приводит к образованию оксида углерода. Продукты неполного сгорания нефти или угля в виде летучих органических соединений являются компонентами дыма и загрязняют атмосферу.

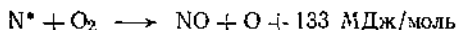
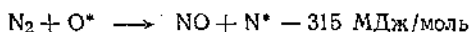
Примеси, содержащиеся в топливе, также способствуют образованию побочных продуктов и сгорают с образованием диоксидов серы и азота



В меньшей степени протекает дальнейшее окисление



В процессе сгорания в результате окисления азота, содержащегося в топливе, и атмосферного азота выделяется также оксид азота



При высоких температурах в пламени образуются оксиды азота из активных атомов азота и кислорода, а также гидроксильных радикалов. Выбросы в атмосферу оксидов азота из антропогенных источников составляют почти 50 млн. т в год.

Выбросы от источников сгорания топлива приведены в табл. 3. Большинство установок, сжигающих уголь, оборудовано системами улавливания, поэтому выбросы составляют 1—10% от приведенных в табл. 3.

*Диоксид углерода*, образующийся при сгорании топлива, усваивается и преобразуется растениями в процессе фотосинтеза. Однако увеличение содержания диоксида углерода в атмосфере весьма заметно. По прогнозам, к 2000 г. оно достигнет 0,04% (об.). Увеличение содержания диоксида углерода в атмосфере может привести к так называемому парниковому эффекту, т. е. к повышению средней температуры на Земле.

Повышенное содержание диоксида углерода в атмосфере может привести к появлению слабости, головокружению, вызвать головную боль, повышенное кровяное давление, расстройство дыхания, сердцебиение, частый пульс; в больших концентрациях — наркотическое, раздражающее действие, общее угнетение, удушье.

Таблица 3. Выбросы от источников сгорания топлива (в кг/т топлива)

Вещество	Двигатели внутреннего сгорания		Сжигание топлива			
			нефтяного		угля	
	системы Отто	системы Дизеля	производство электроэнергии	бытовое использование	производство электроэнергии	бытовое использование
Оксид углерода	395	9	0,005	0,025	0,25	25
Оксиды азота	20	33	14	10	10	4
Оксиды серы*	1,55	6,0	20,8S	20,8S	19S	19S
Углеводороды	34	20	0,42	0,26	0,1	5
Альдегиды, органические кислоты	1,4	6,1	0,08	0,25	0,0025	0,0025
Твердые частицы**	2	16	1,3	1—12	8A	2—8A

\* Произведение приведенного числа на содержание серы в топливе (в %).

\*\* Произведение приведенного числа на содержание твердых частиц (в %).

*Оксид углерода* не оказывает, по-видимому, никакого воздействия на поверхности материалов, жизнедеятельность высших растений. Большие концентрации его могут вызвать физиологические и патологические изменения, а также смерть. Это токсичный газ, вызывающий головную боль, головокружение, рвоту, одышку, замедленное дыхание, судорогу, гибель. Поэтому установлены его жесткие предельно допустимые концентрации в воздухе: рабочих помещений —  $20 \text{ мг/м}^3$ , населенных пунктов —  $3 \text{ мг/м}^3$  максимально разовая,  $1 \text{ мг/м}^3$  среднесуточная. Оксид углерода, соединяясь с гемоглобином, образует карбоксигемоглобин СОНЬ. Сродство гемоглобина с оксидом углерода примерно в 210 раз выше его сродства с кислородом. Процесс образования в крови СОНЬ — обратимый. Оксид углерода после прекращения его вдыхания постепенно выделяется, и кровь человека очищается от него наполовину за каждые 3—4 ч. Прямое воздействие карбоксигемоглобина состоит в уменьшении способности крови переносить кислород. Кроме того, он уменьшает способность крови к переносу кислорода.

*Сероводород* — сильный нервно-паралитический яд. Предельно допустимая его концентрация в воздухе рабочих помещений —  $10 \text{ мг/м}^3$ , а среднесуточная в воздухе населенных пунктов —  $0,008 \text{ мг/м}^3$ . Порог ощущения запаха сероводорода у человека соответствует  $1—3 \cdot 10^{-2} \text{ мг/м}^3$ . При  $4 \text{ мг/м}^3$  ощущается значительный запах, при концентрации  $6 \text{ мг/м}^3$  и периоде вдыхания 4 ч возникают головная боль и боль в глазах. При вдыхании сероводорода в концентрации  $10^3 \text{ мг/м}^3$  отравление развивается почти мгновенно: судороги и потеря сознания оканчиваются смертью от остановки дыхания. Индикатором на повышение концентрации сероводорода являются глаза (жжение, покраснение, опухание век). Кроме того, сероводород обладает высокой коррозионной агрессивностью.

*Диоксид серы* губительно влияет на здоровье человека, растительный и животный мир, разрушает различные материалы — металлы, краску, кожу, строительные материалы, бумагу, текстильные ткани.

Диоксид серы ухудшает видимость в связи с образованием различных аэрозолей при фотохимических реакциях между диоксидом серы, взвешенными частицами, оксидами азота и углеводородами; он ускоряет коррозию металлов, образуя серную кислоту в атмосфере или на поверхности металла. Кроме того, этот загрязнитель вызывает значительное снижение урожая.

Предельно допустимая концентрация диоксида серы в рабочей зоне —  $10 \text{ мг/м}^3$ , максимальная разовая —  $0,03$ , среднесуточная —  $0,005 \text{ мг/м}^3$ .

Большое количество диоксида серы выбрасывается в атмосферу при получении серной кислоты, сжигании высокосернистого топлива на теплоэнергетических установках. Установки по производству серной кислоты имеются на ряде предприятий ПО «Союзнефтеоргсинтез». На большинстве нефтеперерабатывающих и нефтехимических комбинатов есть котельные для выработки водяного пара, которые с дымовыми газами выбрасывают в атмосферу значительные количества диоксида серы.

*Оксиды азота* содержатся в выбросах производств продуктов органического синтеза, пропилена, метилового эфира, азотной и серной кислот, хлороформа; выделяются в воздух при сжигании. Они оказывают значительное токсическое действие: оксид азота в больших концентрациях вызывает удушье, монооксид азота — слабость, головокружение, онемение конечностей (предельно допустимая максимальная разовая концентрация —  $0,6 \text{ мг/м}^3$ ), диоксид азота оказывает общетоксическое (головозкружение, бронхопневмония, судороги, сердцебиение), раздражающее (слизистые оболочки, кожа, дыхательные пути), аллергенное (астма, отек слизистых оболочек дыхательных путей), гонадотоксическое действие (ПДК<sub>м.р.</sub>  $0,085 \text{ мг/м}^3$ ), пентаоксид азота — общетоксическое раздражающее действие на дыхательные пути, слизистые оболочки (ПДК<sub>м.р.</sub>  $0,1 \text{ нм/м}^3$ ).

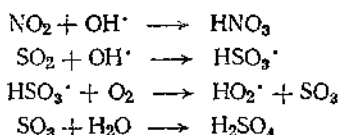
Оксиды азота не воздействуют непосредственно на материалы, но диоксид азота, реагируя с атмосферной влагой, образует азотную кислоту, что может привести к значительной коррозии металлов. Диоксид азота поглощает видимый свет и может стать причиной уменьшения видимости, пагубно влияет на посевы.

Диоксиды серы и азота являются причиной выпадения так называемых кислотных дождей\*.

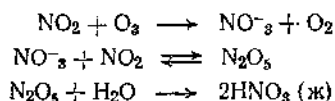
Кислотные дожди значительно повышают кислотность почвы, оказывают разрушающее действие на конструкционные материалы, могут отрицательно влиять на урожайность сельскохозяйственных культур, здоровье человека.

\* Термин введен английским химиком А. Смитом более 100 лет назад.

Азотная и серная кислоты наиболее важные предшественники кислотных дождей; они образуются соответственно из оксидов азота и серы с участием гидроксильного радикала по реакциям:



Возможно также образование азотной кислоты по реакции диоксида азота с озоном:



Вместе с воздушными массами оксиды азота и серы могут переноситься на большие расстояния. Скорость образования кислот возрастает пропорционально их концентрациям.

В ходе газофазных окислительных процессов, в которых участвуют в основном летучие органические соединения, олефины и оксиды азота, образуются также органические кислоты, главным образом муравьиная и уксусная, которые также являются предшественниками кислотных дождей.

Формирование кислотного дождя зависит от скорости поглощения загрязнений аэрозольными частицами.

Образовавшиеся кислоты, выпадая с осадками на земную поверхность, приводят к гибели лесов: снижается масса корневой системы, сильно сокращается скорость роста молодых побегов, наблюдается общее увядание саженцев ели, у большинства хвойных и лиственных пород при pH 2,6 наблюдается повреждение клеток (лист, хвоя).

Выпадение кислотных дождей приводит к повышению кислотности почвы и, как следствие этого, к снижению активности почвенных микроорганизмов, участвующих в переработке лесной подстилки, улучшении структуры почвы, переводе органических соединений в усвояемые формы. Это особенно опасно для высокогорных лесов с большим годовым количеством осадков.

Кислотные дожди могут отрицательно влиять на урожайность сельскохозяйственных культур, особенно в период их начального роста. При pH 2,6 наблюдается снижение урожайности таких культур, как люцерна, ячмень, капуста, кукуруза, огурцы, соя. Однако возможно и положительное воздействие кислотных дождей на урожайность растений. Так, при pH 3,3—4,0 повышается скорость роста стеблей у пшеницы, снижение pH с 4,5 до 3,5 (т. е. рост кислотности) приводит к повышению урожайности апельсиновых деревьев.



Известны случаи снижения урожайности при промежуточной кислотности (рН 4—4,5) и ее увеличение при более высокой (рН 3,0). Урожайность овса, картофеля, бобов не изменяется при повышении кислотности до рН 2,4—4,6, а при обработке трав отрицательных последствий не наблюдается вплоть до рН 1,8.

Такие внешне противоречивые данные экспериментальных исследований обусловлены физиологией растений; чувствительность растений к кислотности дождей в значительной степени определяется их генотипом. Кроме того, урожайность растений зависит не только от кислотности дождя, но и от его химического состава. Например, при повышенном содержании азотной кислоты по сравнению с содержанием серной урожайность снижается значительно.

Разрушающее действие кислотных дождей оказывают на конструкционные материалы, что приводит, в частности, к значительным повреждениям и гибели памятников истории и культуры. Основные повреждающие вещества — катион водорода, диоксид серы, оксиды азота, формальдегид, озон, пероксид водорода. Степень воздействия кислотных дождей на конструкционные материалы зависит от многих факторов: вида материала, его пористости, условий эксплуатации (воздействие света, ветра, влаги) и др. Особенно сильное корродирующее действие кислотных дождей испытывают металлические сооружения, скорость коррозии во многом определяется температурой и влажностью воздуха, скоростью ветра, концентрацией диоксида серы, общим количеством и кислотностью осадков.

Выпадение кислотных дождей отрицательно отражается на здоровье людей, в первую очередь они сильно влияют на дыхательную систему. Попадая в легкие, диоксиды серы и азота растворяются в крови и распространяются по кровеносной системе. Диоксид серы вызывает бронхоспазм, активизирует слизеотделение; основная его детоксикация протекает в печени под действием ферментов. Диоксид азота, будучи сильным окислителем, способен непосредственно поражать легочные ткани.

Корродирование под действием кислотных дождей металлических водопроводных сетей может привести к повышению содержания в питьевой воде различных токсичных веществ (железа, свинца, меди, ртути, кадмия и др.), что также отрицательно влияет на здоровье человека.

### 1.2.3. Углеводороды и их производные

Главный источник этих загрязнителей — выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, химические продукты неполного сгорания нефтяного и газового топлива. В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности одним из источников выбросов углеводородов в атмосферу являются открытые

технологические установки. Вредные вещества, выделяющиеся через неплотности оборудования, не отводятся через трубы или шахты в верхнюю часть приземного слоя, а попадают непосредственно в зону, где находятся рабочие, загрязняя ее.

При неблагоприятном состоянии атмосферы (штиль, инверсия) резко увеличивается загрязнение воздуха в приземном слое. Через неплотности оборудования в атмосферу могут попадать не только углеводороды, но и продукты нефтехимических производств — различные кислородсодержащие органические соединения. Низкомолекулярные кислородсодержащие органические соединения могут выбрасываться также в атмосферу с отработанным воздухом.

Выбросы характеризуются многообразием соединений. Общее их число составляет десятки тысяч наименований. По данным США, выбросы летучих органических примесей при переработке нефти и в химических производствах достигают 44,2% от общего объема выбросов. В СССР на нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия приходится около 40% таких выбросов.

Нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия являются источником выделения в атмосферу полиаренных ароматических углеводородов. Особенно это характерно для крекинга высококипящих продуктов, производства кокса и сажи.

Самый крупный источник загрязнения воздуха углеводородами — заводские резервуары для нефти и нефтепродуктов. Утечки происходят через специальные дыхательные клапаны, люки, неплотности, при заполнении резервуаров.

Количество выбросов углеводородов в процессах переработки нефти при производительности по нефти-сырцу 32 млн. л/день показано ниже (в кг/день):

Дистилляция нефти-сырца	242
Риформинг сырой нефти	131
Каталитический крекинг	82
Сжигание (оксид углерода)	73
Гидрокрекинг	489
Риформинг и гидрокрекинг тяжелых фракций	130
Установка получения водорода	153
Хранение	5759
Прочие источники	27 777
Всего	34 836

Углеводороды не представляют существенной опасности для материалов. Только этилен вредно воздействует на растительность, сдерживая их рост. Прямого вредного воздействия газообразных углеводородов, содержащихся в окружающем воздухе, на здоровье человека не обнаружено.

Углеводороды и их производные, содержащиеся в атмосфере, опасны прежде всего как промежуточные продукты процессов образования окислителей, участвующих в химических реакциях, например озона и пероксиацетилнитрата (ПАН). В свя-

зи с этим Агентство по охране окружающей среды США разделяет углеводороды по их реакционной способности на три класса: 1 — с низкой, 2 — умеренной и 3 — высокой реакционной способностью (табл. 4).

К опасным загрязняющим веществам Агенство по охране окружающей среды США в настоящее время относит винилхлорид и бензол.

В химической и нефтехимической промышленности на основе бензола получают этилбензол и стирол, изопропилбензол и фенол, циклогексан, малеиновый ангидрид и др. Его используют для получения моющих средств, пестицидов, синтетических волокон.

Винилхлорид может вызвать ангиосаркому печени и другие формы рака, нарушение деятельности печени и ряд других заболеваний, может участвовать в фотохимических реакциях, ответственных за образование смога. Около 90% выбросов винилхлорида в атмосферу образуется в производстве поливинилхлорида.

Галогенпроизводные метана, этана и пропана, хлоралкены, хлорсодержащие ароматические соединения, некоторые газообразные кислород- и азотсодержащие соединения являются потенциальными мутагенами и канцерогенами (табл. 5).

### **1.3. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ**

Загрязнения, попадающие в атмосферу, претерпевают ряд химических превращений, приводящих к образованию нежелательных продуктов, вызывающих, в частности, фотохимический смог. Для атмосферных реакций, обычно протекающих при довольно низких температурах, важным фактором активации молекул является солнечный свет. Бимолекулярные взаимодействия кванта света с молекулой и вызываемые им последующие физические и химические изменения называются фотохимической реакцией. Солнечный свет — обязательное условие фотохимических процессов.

Ионизирующее излучение (гамма- и рентгеновские лучи) обладает такой энергией, что способно выбить из молекулы электроны с образованием ионов. Инфракрасное излучение обладает низкой энергией и при взаимодействии с молекулами вызывает колебательные и вращательные эффекты. Электромагнитное излучение в близкой ультрафиолетовой и видимой областях спектра (240—700 нм) взаимодействует с электронами молекулы. Ниже 240 нм ультрафиолетовый участок спектра задерживается озоном на уровне 20—30 км от Земли. При поглощении света с длиной волны менее 800 нм изменяется электронная, вращательная и колебательная энергия молекул, что приводит к возбужденному состоянию молекул.

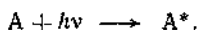
Таблица 4. Классификация органических соединений по их реакционной способности в процессе окисления в условиях атмосферы промышленных городов

Класс 1	Класс 2	Класс 3
Парафины C <sub>1</sub> —C <sub>3</sub> Алетилен Бензол Бензальдегид Ацетон Метанол Изопропанол Третичные алифатические спирты Метилацетат Метилбензоат Этиламины N,N-Диметилформамид Пергалогенированные углеводороды Частично галогенированные парафины Моно- и дихлорбензолы Метилэтилкетон	Третичные моноалкилированные бензолы Циклические кетоны Толуиловые альдегиды Третичные алкилацетаты 2-Нитропропан Парафины и циклопарафины C <sub>4</sub> Этанол Углеводороды C <sub>2</sub> с первичными и вторичными алкильными заместителями N,N-Диметилацетамид n-Кетоны C <sub>5</sub>	Первичные и вторичные моноалкилбензолы Диалкилбензолы Стирол N-Метилпирролидон Частично галогенированные олефины Алифатические олефины Три- и тетраалкилбензолы Метилстирол Разветвленные кетоны Ненасыщенные кетоны Алифатические альдегиды Диацетоновый спирт (4-окси-4-метил-2-пентанон) Простые эфиры 2-этоксип-этанол

Электронно-возбужденные молекулы могут вступать в такие реакции, которые не протекают или сильно затруднены в невозбужденном состоянии. Это объясняется тем, что избыток энергии облегчает преодоление активационных барьеров. Кроме того, молекула в возбужденном состоянии часто имеет совсем иное распределение электронной плотности, чем в основном состоянии, и поэтому возможны «необычные» превращения.

Поглощение кванта света может вызвать ряд различных превращений молекул. Из процессов, протекающих в атмосфере, наибольший интерес представляет фотохимическая диссоциация, которая является двухступенчатым процессом:

1. Образование электронно-возбужденных молекул при поглощении кванта энергии:



2. Диссоциация A\* с образованием двух продуктов:



Молекула в возбужденном состоянии весьма нестабильна, поэтому вторая реакция протекает сразу после первой. Один или оба продукта B и C могут быть очень реакционно-способными, дать начало цепи реакций, сопровождающихся образованием нежелательных продуктов, явиться причиной фотохимического смога.

Таблица 5. Потенциально опасные загрязнители атмосферы  
(по данным американских исследователей)

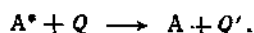
Вещество	Токсичность	Средняя концентрация, трлн <sup>-1</sup>
<i>Галогенированные метаны</i>		
Метилхлорид	БМ	788
Метилбромид	БМ	141
Метилиодид	ПК, БМ	2,7
Метиленхлорид	БМ	978
Хлороформ	ПК, БМ	346
Четыреххлористый углерод	ПК, НБМ	221
<i>Галогенированные этаны и пропаны</i>		
Этилхлорид	—	100
1,2-Дихлорэтан	ПК, БМ	558
1,2-Дибромэтан	ПК	32
1,1,1-Трихлорэтан	Слабая БМ	512
1,1,2-Трихлорэтан	ПК, НБМ	29
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	ПК, БМ	10
1,2-Дихлорпропан	БМ	60
<i>Хлоралкены</i>		
Винилденхлорид	ПК, БМ	19
Трихлорэтилен	ПК, БМ	143
Тетрахлорэтилен	ПК	401
Аллилхлорид	ПК	5
Гексахлор-1,3-бутадиен	БМ	5
<i>Хлорароматические соединения</i>		
Монохлорбензол	—	280
α-Хлортолуол	БМ	5
o-Дихлорбензол	—	12
m-Дихлорбензол	—	6
1,2,4-Трихлорбензол	—	5
<i>Ароматические углеводороды</i>		
Бензол	ПК	3883
<i>Кислород- и азотсодержащие соединения</i>		
Формальдегид	ПК, БМ	14200
Фосген	—	20
Пероксиацетилнитрат	Фитотоксичен	589
Пероксипропионилнитрат	То же	103
Акрилонитрил	ПК	—

Условные обозначения: БМ — положительная мутагенная активность по испытаниям на Ames salmonella (бактериальные мутагены); НБМ — отсутствие мутагенной активности в тех же испытаниях; ПК — подозрение на канцерогенную активность.

После поглощения кванта света молекулой могут протекать также реакции дезактивации в результате флуоресценции



Дезактивация (тушение) при соударении с другими молекулами



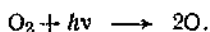
Поэтому число молекул, подвергающихся химической реакции при поглощении кванта света, обычно отличается от единицы, хотя согласно закону Эйнштейна каждый квант поглощенного света в области сплошного спектра вызывает элементарную химическую реакцию.

Эффективность процесса определяется квантовым выходом  $\Phi$ , равным отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов. Квантовый выход может значительно превосходить единицу и достигать многих сотен. Образовавшиеся при фотодиссоциации радикалы могут положить начало цепным радикальным реакциям, включающим инициирование молекул, рост цепи и обрыв ее при столкновении с аэрозольными частицами или с другими радикалами.

### 1.3.1. Реакционноспособные частицы в атмосфере

Химические превращения в атмосфере иницируются, главным образом, продуктами фотолиза озона, кислорода, воды, оксидов азота.

*Молекулярный, атомный кислород, озон.* В верхней атмосфере (выше 80 км) фотоны с высокой энергией ( $\lambda \approx 0,2$  мкм) атакуют молекулярный кислород



В результате в данной области кислород существует почти полностью в виде одноатомных молекул, которые частично рекомбинируют на более низких высотах. В этих слоях атмосферы другой, наиболее важной реакцией является реакция присоединения кислорода с образованием озона



где M — третий компонент, принимающий избыток энергии. При  $\lambda \approx 0,2-0,29$  мкм озон подвергается фотохимической диссоциации



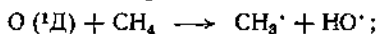
Максимальная концентрация озона ( $3 \text{ млн}^{-1}$ ) наблюдается на высоте между 16 и 32 км.

Вследствие поглощающей способности, слой озона выполняет роль фильтра для ультрафиолетовой радиации. Человек не мог бы существовать в условиях солнечной ультрафиолетовой радиации, если бы она не была ослаблена слоем озона.

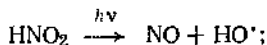
*Гидроксильный и гидропероксидный радикалы.* В стратосфере гидроксильный радикал  $\text{HO}^\cdot$  образуется в результате реакции воды с метастабильным кислородом



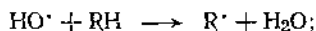
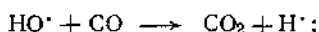
окисления метана и водорода



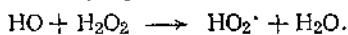
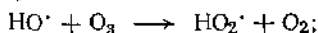
В тропосфере гидроксильный радикал образуется также в реакциях разложения



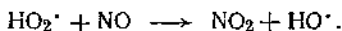
Его концентрации в тропосфере находятся на уровне  $(0,5-5) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ , в стратосфере повышаются до  $10^7 \text{ см}^{-3}$ . Основные процессы, протекающие в тропосфере при участии  $\text{HO}\cdot$ , описываются его реакциями с оксидом углерода, органическими соединениями и монооксидом азота:



Гидропероксидный радикал  $\text{HO}_2\cdot$  образуется при взаимодействии атомарного водорода с кислородом. Он образуется также в тропосфере при разложении озона и пероксида водорода гидроксильным радикалом



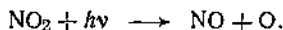
Гидропероксидный радикал почти равномерно распределен на высоте 5—30 км в концентрации  $10^7-10^8 \text{ см}^{-3}$ . Он является важнейшей промежуточной частицей в процессах горения и образования фотохимического смога, активно участвует в окислении монооксида азота.



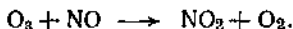
*Оксиды азота.* Монооксид азота, являющийся одним из компонентов выбросов нефтехимических предприятий, постепенно окисляется до диоксида азота



который обладает высокой фотохимической активностью. При излучении 244—398 нм диоксид азота диссоциирует



Образующийся высокоактивный атомный кислород, как показано выше, соединяется с молекулой кислорода (в присутствии третьего тела) с образованием озона. Затем озон окисляет монооксид азота в диоксид:



Цикл фотохимических превращений оксидов азота в атмосфере представлен на рис. 1.

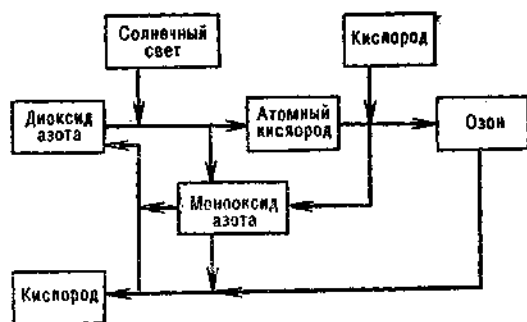
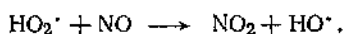


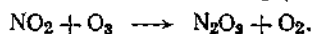
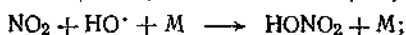
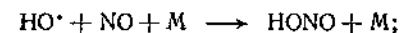
Рис. 1. Цикл фотохимических превращений оксидов азота в атмосфере

Моноксид азота окисляется также гидропероксидным радикалом с выделением  $\text{HO}^\bullet$

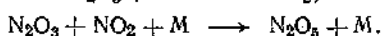
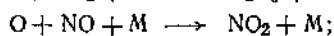
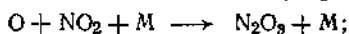
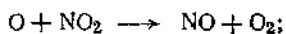


Получающиеся атомный кислород, озон и гидроксильный радикал инициируют окисление углеводородов.

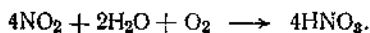
Этот цикл образования оксидов азота в тропосфере дополняется образованием азотистой и азотной кислот, а также триоксида диазота



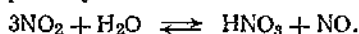
Оксиды азота образуются также в результате следующих реакций:



Некоторые из этих соединений выводятся из данного ряда реакций, например, в присутствии капель водяных паров в атмосфере



Диоксид азота гидролизуется также в газовой фазе



В реальных условиях механизм химических превращений оксидов азота намного сложнее.

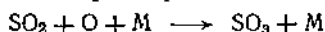
**Диоксид серы.** Фотохимические превращения диоксида серы приводят к образованию аэрозолей, а рассеяние и поглощение радиации аэрозолями в атмосфере обуславливают снижение видимости. Туман серной кислоты и другие сульфатные части-



цы вызывают рассеяние. Эти частицы образуются при сложных окислительных процессах взаимодействия между загрязнителями атмосферы.

Фотодиссоциация диоксида серы, выделяемого в атмосферу, невозможна, так как она может протекать лишь при длинах волн короче тех, которые достигают нижней атмосферы. Поэтому фотохимические превращения диоксида серы обусловлены реакциями его возбужденных молекул, образующихся при поглощении света в области 290—340 нм.

Фотодиссоциация диоксида серы дает атомный кислород и озон. Таким образом, диоксид серы может наряду с оксидом азота и диоксидом азота реагировать с атомами кислорода.



Эффективность этой реакции возрастает при увеличении отношения концентрации диоксида серы к концентрации оксидов азота. Скорость  $\text{SO}_2\text{—O}$  значительно ниже скорости  $\text{NO}_x\text{—O}$ .

В загрязненной атмосфере диоксид серы, оксиды азота и углеводороды присутствуют одновременно. Облучение олефинов с прямой цепью и ароматических соединений в присутствии диоксида серы и оксидов азота приводит к образованию значительного количества аэрозолей. Скорость реакции для диоксида азота зависит от соотношения реагентов.

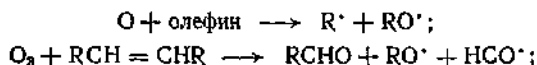
Скорость исчезновения диоксида серы и образования аэрозолей увеличивается, когда диоксид серы фотоокисляется в присутствии оксидов азота и олефиновых углеводородов.

### 1.3.2. Углеводороды

В атмосфере происходит большое число разнообразных химических превращений метана и его гомологов, алкенов, изопрена и монотерпеновых углеводородов, бензола и его гомологов, а также производных углеводородов: альдегидов и кетонов, карбоновых кислот и спиртов, аминов и серосодержащих соединений.

Следует отметить два основных механизма, в результате которых повышается концентрация диоксида азота и озона.

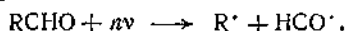
По первому механизму атомный кислород и озон, образующиеся по приведенным выше реакциям, способны реагировать с различными органическими соединениями с образованием органических и неорганических свободных радикалов (рис. 2). Для олефиновых углеводородов эти реакции можно представить следующим образом:



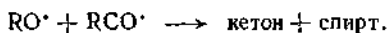
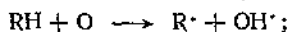
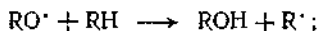
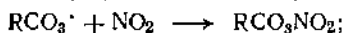
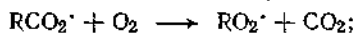
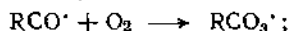
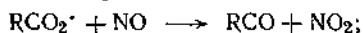
где  $\text{R}^{\cdot}$ ,  $\text{RO}^{\cdot}$  и  $\text{HCO}^{\cdot}$  — свободные радикалы.



гие новые соединения. Например, альдегиды подвергаются фотодиссоциации по реакции:

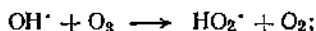


Ниже показаны некоторые наиболее важные реакции, приводящие к образованию фотохимического смога:



Основные продукты фотохимических реакций — альдегиды, кетоны, оксиды углерода, органические нитраты и оксиданты (озон, диоксид азота, пероксиацетилнитрат и другие органические пероксидные и гидропероксидные соединения, пероксид водорода).

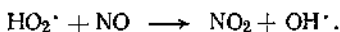
По второму механизму атомный кислород реагирует с водой с образованием гидроксильного радикала  $\text{OH}^\cdot$ . Гидроксильный радикал реагирует затем с озоном и оксидом углерода:



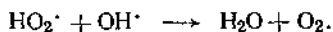
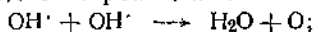
Атом водорода быстро реагирует с кислородом, давая дополнительное количество гидропероксидного радикала



Гидропероксидный радикал окисляет монооксид азота до диоксида:



Обрыв цепи происходит по реакциям:



Таким образом, этот механизм представляет собой цепной радикальный процесс, включающий стадии иницирования, развития и обрыва цепи. Особенность его — существенная роль оксида углерода в иницировании окисления оксида азота и образования озона.

### 1.3.3. Оксиданты и фотохимический смог

Фотохимический смог — особый тип загрязнения атмосферы, впервые отмеченный в 1944 г. в г. Лос-Анджелесе. Фотохимический смог возникает под действием солнечного света. Для

него характерно появление голубоватой дымки и вследствие этого ухудшение видимости. При этом наблюдается сильное раздражение слизистой оболочки дыхательных путей и глаз. Последствиями длительной смоговой ситуации является повышение заболеваемости и смертности среди населения, повреждение растительности, усиление коррозии металлов.

Основные химические соединения, ответственные за образование фотохимического смога — оксиданты, особенно озон и пероксиацетилнитрат (ПАН). Концентрация ПАН при смоге 30 млрд<sup>-1</sup>.

Более сильным (примерно в 100 раз) раздражающим действием на глаза обладает пероксибензоилнитрат (ПБН). Практически любой углеводород (за исключением метана, обладающего малой реакционной способностью) в присутствии оксидов азота подвергается фотоокислению с образованием оксидантов. Поэтому выбросы углеводородов опасны в связи с фотохимическим смогом. Скорость образования оксидантов зависит от реакционной способности углеводородов. Наиболее реакционноспособные — олефины с разветвленными и прямыми цепями и внутренними двойными связями, затем три-, тетраалкилбензолы и олефины с концевыми двойными связями, далее — диалкилбензолы, альдегиды и этилен. Еще менее реакционноспособен толуол, затем — углеводороды парафинового ряда, ацетилен и бензол.

#### 1.4. НОРМИРОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ

##### 1.4.1. Нормирование атмосферных загрязнений

Для каждого вещества, загрязняющего атмосферный воздух, установлены два норматива:

1) максимальная разовая предельно допустимая концентрация за 20 мин измерения (осреднения) — ПДК<sub>м.р.</sub>, мг/м<sup>3</sup>;

2) среднесуточная предельно допустимая концентрация, осредненная за длительный промежуток времени (вплоть до года) — ПДК<sub>с.с.</sub>, мг/м<sup>3</sup>.

ПДК вредного вещества в атмосфере — это максимальная концентрация, отнесенная к определенному периоду осреднения (20—30 мин, 24 ч, месяц, год), которая не оказывает ни прямого, ни косвенного вредного воздействия на человека и санитарно-гигиенические условия жизни.

При действии на организм одновременно нескольких вредных веществ, обладающих суммарным действием, сумма отношений фактических концентраций каждого вещества ( $C_1, C_2, \dots, C_n$ ) в воздухе к его предельно допустимой концентрации (ПДК<sub>1</sub>, ПДК<sub>2</sub>, ..., ПДК<sub>n</sub>) не должна превышать единицу:

$$C_1/\text{ПДК}_1 + C_2/\text{ПДК}_2 + \dots + C_n/\text{ПДК}_n \leq 1.$$

Таблица 6. ПДК некоторых вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест (в мг/м<sup>3</sup>)

Вещество	Максимальная разовая	Среднесуточная	Вещество	Максимальная разовая	Среднесуточная
Диоксид азота	0,05	0,04	Стирол	0,04	0,002
Аммиак	0,2	0,04	Толуол	0,6	0,6
Ацетон	0,35	0,35	Уксусная кислота	0,2	0,06
Бензол	1,5	0,1	Диоксид углерода	5	3
Бензин	5,0	1,50	Фенол	0,01	0,003
Дихлорэтан	3,0	1,0	Формальдегид	0,035	0,003
Изопропилбензол	0,014	0,014	Хлор	0,1	0,03
Метанол	1,0	0,5			
Пиридин	0,08	0,08			
Диоксид серы	0,5	0,05			
Сероводород	0,008	0,008			

ПДК некоторых вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу химическими производствами продуктов из углеводородов нефти и газа, приведены в табл. 6.

Для регулирования качества окружающей среды введен и строго контролируется *предельно допустимый выброс* (ПДВ), который является научно обоснованной технической нормой выброса вредных веществ из промышленных источников в атмосферу, определяемой на основе различных параметров источников, свойств выбрасываемых вредных веществ и атмосферных условий.

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности работы по нормированию выбросов начаты в 1979 г. с инвентаризации вредных выбросов, проводимой предприятиями и специализированными организациями под контролем головных ведомственных организаций. Затем для определения степени загрязнения атмосферы выбросами предприятия было рассчитано рассеивание по единой унифицированной программе «Эфир», разработанной Новокуйбышевским филиалом Гипрокаучука. На основе полученных данных разработаны мероприятия по уменьшению выбросов и оценке их экологической эффективности с учетом развития предприятия, а также по регулированию выбросов при неблагоприятных метеорологических условиях, организован контроль за соблюдением установленных нормативов допустимых выбросов.

#### 1.4.2. Методы определения загрязнений в атмосфере

Анализ воздуха, содержащего загрязнение, довольно сложен, так как необходимо, с одной стороны, проанализировать сложную по составу многокомпонентную смесь, а с другой — провести избирательное определение содержания вредных веществ при их концентрации в воздухе на уровне ПДК и ниже. Кроме того, определение не должно быть длительным (по ГОСТу длительность отбора проб не должна превышать 30 мин.)

Определение загрязнений в атмосфере включает следующие операции: отбор проб воздуха и концентрирование микропримесей вредных веществ; подготовка пробы к анализу; анализ микропримесей; обработка результатов анализа.

Пробы атмосферного воздуха отбирают в сосуды ограниченной емкости, как правило, аспирационным способом. Этот способ основан на извлечении анализируемого загрязнения поглощающими растворами или твердыми сорбентами с большой поглощающей поверхностью (силикагель, алюмогель, активный уголь и др.). Широко распространено использование фильтрующих материалов из тонких и ультратонких волокон (ацетилцеллюлозы, полиакрилонитрила, полиакрилата и др.).

Подготовка пробы зависит от метода анализа загрязнений в атмосфере. Основные методы: фотометрический; полярографический; газохроматографический.

**Фотометрический метод.** Основан на определении степени поглощения света раствором в зависимости от концентрации загрязнения с помощью абсорберов, фотоэлектроколориметров, спектрофотометров. По характеру взаимодействия света с анализируемым раствором и способу его измерения различают следующие виды фотометрического анализа:

абсорбционный, включающий фотоколориметрию и спектрофотометрию, т. е. по поглощению света анализируемым раствором в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной области спектра;

нефелометрический, т. е. по поглощению и рассеянию света взвешенными частицами определяемого вещества или его производного;

люминесцентный, основанный на измерении вторичного излучения света, возникающего в результате взаимодействия лучистой энергии с определяемым веществом.

Наибольшее распространение для определения загрязнений в атмосфере получили фотоколориметрический и спектрофотометрический методы. Они основаны на том, что световой поток при прохождении через слой раствора ослабляется в результате поглощения и отражения раствором.

Согласно закону Бугера — Ламберта — Бера степень ослабления света связана с концентрацией раствора зависимостью:

$$\lg I_0/I = \epsilon_r \lambda c l,$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего светового потока;  $I$  — интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;  $\lg I_0/I$  — степень ослабления света, или оптическая плотность  $A$ ;  $\epsilon_r \lambda$  — константа, зависящая от природы растворенного вещества, длины волны и температуры раствора;  $c$  — концентрация раствора;  $l$  — толщина слоя раствора.

Оптическая плотность раствора при постоянной толщине слоя пропорциональна концентрации.

При фотоколориметрическом методе пропускают световой поток довольно широкого диапазона волн (10—75 нм), который регулируют светофильтром. При спектрофотометрическом методе используют поглощение монохроматического света, т. е. света очень узкого интервала длин волн (1—2 нм).

*Полярографический метод.* Применяют для анализа микропримесей, находящихся в различных агрегатных состояниях. Метод предложен Я. Гейровским в 1922 г. При анализе атмосферного воздуха загрязнения, выделенные с помощью аспирации через фильтры, поглотительные растворы или адсорбенты, переводят в раствор, состав которого указан в специальных методиках. Этот раствор анализируют на полярографе, состоящем из задающе-измерительного прибора и полярографической ячейки.

Метод основан на определении зависимости между силой тока в цепи электролитической ячейки и напряжением поляризации  $E$  при электролизе раствора. В полярографическую ячейку помещают электролизер с анализируемым раствором, индикаторный микроэлектрод, на котором исследуемые электрохимически активные вещества (деполяризаторы) окисляются или восстанавливаются, и вспомогательный электрод, потенциал которого практически не изменяется при электролизе. В качестве индикаторного микроэлектрода обычно используют каплю ртути.

В результате анализа получают вольтамперные кривые, называемые полярограммами. Они характеризуют зависимость силы тока от напряжения  $I=f(E)$ .

Для получения полярограммы изменяют поляризующее напряжение и измеряют силу тока, проходящего через ячейку. При наличии в ячейке электрохимически активного вещества в определенном диапазоне потенциалов наблюдается рост силы тока через ячейку. Затем она принимает постоянное значение, при котором практически все подводящиеся к поверхности электрода частицы электрохимически активного вещества реагируют на электроде. Это значение называется предельной диффузионной силой тока  $I_{\text{пред.}}$ , которая зависит от концентрации деполяризатора. Для определения концентрации загрязнений строят калибровочные графики.

*Газохроматографический метод.* Это физический метод разделения и анализа смесей газов и паров летучих неразлагающихся жидкостей, основанный на различной сорбционной способности компонентов, т. е. на различном распределении компонентов между движущейся газовой и неподвижной (твердой или жидкой) фазами. В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают два основных вида газовой хроматографии:

адсорбционную, основанную на различной способности компонентов к адсорбции на твердых адсорбентах;

газожидкостную или распределительную (неподвижной фа-

зой служит жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель), основанную на различной способности компонентов газов к абсорбции, т.е. связанную с распределением веществ между газом и жидкостью.

Газовая хроматография открыта в 1952 г. Мартином и Джеймсом.

Хроматограмма представляет собой график зависимости величины сигнала детектора от времени. Работа детектора основана на измерении разности теплопроводности газа—носителя и компонентов смеси, которая обуславливает разность потенциалов. Эта разность усиливается, передается на записывающее устройство и фиксируется в виде пика. Появлению каждого пика на хроматограмме соответствует определенное время, называемое временем удерживания  $\tau_{уд}$  и равное времени от момента ввода пробы в хроматограф до появления максимума пика  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  соответственно. Чем больше сорбционная способность, тем больше время удерживания.

Времени удерживания соответствует объем газа-носителя, называемый объемом удерживания  $V_{уд}$ :

$$V_{уд} = W\tau_{уд},$$

где  $W$  — объемная скорость газа, мл/мин.

В ходе анализа удобнее пользоваться относительным объемом удерживания:

$$V_{отн} = (V_{уд} - V_0) / (V_{уд. ст} - V_0) = (\tau_{уд} - \tau_0) / (\tau_{уд. ст} - \tau_0),$$

где  $\tau_{уд. ст}, V_{уд. ст}$  — соответственно время и объем удерживания стандартного вещества;  $\tau_0, V_0$  — соответственно время и объем удерживания воздуха.

По хроматограммам проводят количественный анализ компонентов. Площадь пика измеряют как площадь треугольника умножением высоты пика на среднюю линию.

## 1.5. ОЧИСТКА ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ ОТ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

*Очистка газа* — отделение от газа или перевод в безвредное состояние загрязняющего вещества, выбрасываемого промышленным источником.

В практике газоочистки известны разнообразные методы и аппараты удаления пыли и вредных газов. При выборе метода учитывают вид загрязнений, их химические и физико-химические свойства, характер производства, возможность использования имеющихся в производстве веществ в качестве поглоателей для газа, целесообразность утилизации отделенных примесей, затраты на очистку.

Устройства для очистки газов от твердых частиц (пыли) можно разделить на следующие группы:



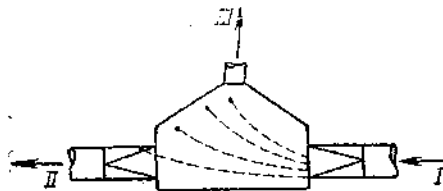


Рис. 3. Пылеосадительная камера:  
I — запыленный газ; II — очищенный газ;  
III — пыль

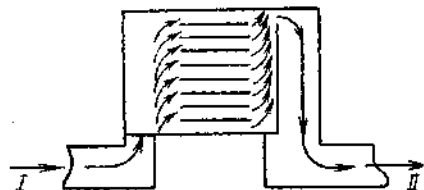


Рис. 4. Осадительная камера Говарда:  
I — запыленный газ; II — очищенный газ

устройства для механической очистки газов, в которых пыль отделяется под действием силы тяжести, инерции или центробежной силы;

аппараты мокрой очистки газов, в которых твердые частицы улавливаются жидкостью;

фильтры из пористых материалов, на которых оседают частицы пыли;

электрофильтры, в которых частицы осаждаются в результате ионизации газа и содержащихся в нем твердых частиц.

Пылеулавливатели выбирают с учетом степени запыленности газа, измельченности частиц и требований к очистке газа.

Эффективность очистки характеризуется так называемой эффективностью по массе или коэффициентом улавливания. Этот коэффициент показывает, какая доля общей массы частиц будет улавливаться, т. е. является обобщенным параметром, отражающим эксплуатационные качества газоочистного устройства. Коэффициент улавливания рассчитывают по формуле:

$$\eta = 1000 \frac{\Delta C}{C_H} = 100 \Delta C / (C_K + \Delta C) = (C_H - C_K) \cdot 100 / C_H,$$

где  $C_H$  и  $C_K$  — нагрузка или концентрация пыли в газе до и после очистки;  $C$  — количество, уловленное или задержанное очистным устройством.

Эффективность улавливания зависит от размера частиц.

### 1.5.1. Устройства для механической очистки газов от пыли

Основное достоинство этих устройств — простота конструкции. Они пригодны, главным образом для предварительной грубой очистки.)

*Пылеосадительная камера.* Это наиболее простое устройство для улавливания пыли. Она предназначена для предварительной очистки газов с улавливанием грубодисперсных частиц размером от 50 до 500 мкм. Взвешенная в потоке газа пыль осаждается под действием силы тяжести.

(Камера представляет собой пустотелый или с горизонтальными полками во внутренней полости металлический прямоугольный короб с бункером внизу для сбора пыли (рис. 3). Площадь короба значительно больше сечения подводящих га-

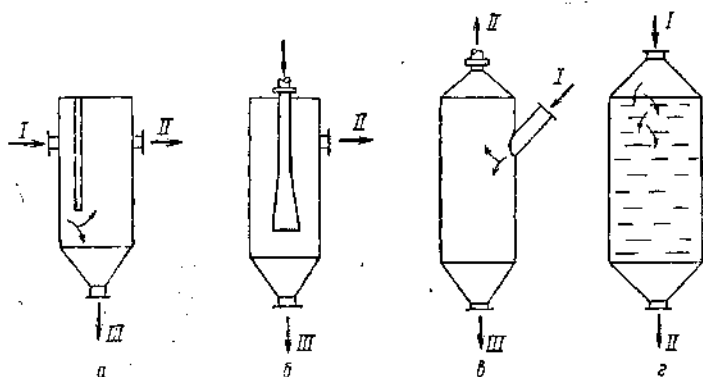


Рис. 5. Инерционные пылеуловители с различными способами подачи и распределения газового потока:

*а* — с помощью перегородки; *б* — через центральную трубу; *в* — через боковую трубу; *г* — с помощью пылеуловительных элементов; *I* — запыленный газ; *II* — очищенный газ; *III* — пыль

зоходов. Вследствие этого скорость газового потока резко снижается и частицы пыли под действием силы тяжести оседают. Преимущества пылеосадительных камер — малое гидравлическое сопротивление, простота конструкции и малая стоимость; недостатки — громоздкость, небольшой коэффициент улавливания (не выше 40—45%). Этот коэффициент можно довести до 80—85%, если в камерах установить горизонтальные полки (рис. 4), увеличивающие длительность пребывания газа в камере. Однако такие камеры громоздки, очистка их затруднена, и поэтому пылеосадительные многополочные камеры не нашли широкого применения.

*Инерционные пылеуловители.* В этих аппаратах резко изменяется направление газового потока, частицы пыли по инерции сохраняют направление своего движения, ударяются о поверхность и оседают в бункере. Наиболее простые пылеуловители (рис. 5) способны задерживать только крупные частицы пыли размером более 25—30 мкм. Поэтому их используют для предварительной очистки газов.

Более мелкие частицы (от 30—50 мкм) можно выделить из газового потока под действием инерционных сил при изменении направления движения газового потока с помощью жалюзийных пластин. Жалюзийный пылеуловитель (рис. 6) состоит

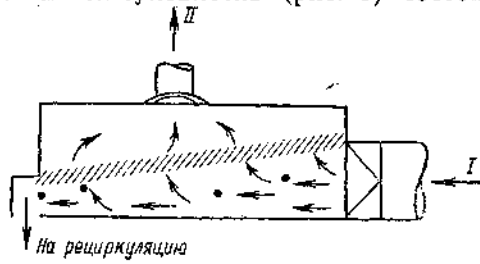


Рис. 6. Жалюзийный пылеуловитель:

*I* — запыленный газ; *II* — очищенный газ

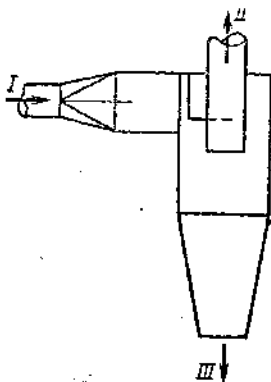


Рис. 7. Циклон;

I — загрязненный газ; II — очищенный газ; III — пыль

из двух основных частей: жалюзийной решетки и выносного пылеуловителя (обычно циклона). При прохождении через жалюзийную решетку газовый поток разделяется на два: поток, очищенный от пыли (80—90% всего количества газа), и поток, в котором сосредоточена основная масса пыли, улавливаемая затем в циклоне.

*Центробежные обеспыливающие устройства (циклоны).* Широко применяют

для очистки различных газов от пыли, в частности, в процессах каталитического крекинга и дегидрирования бутана в кипящем слое катализатора. Частицы пыли выделяются в циклоне под действием центробежной силы в процессе вращения газового потока в корпусе аппарата. Циклон (рис. 7) состоит из цилиндрической трубы и суживающегося книзу конуса.

Запыленный газ вводится в циклон по спирали (тангенциальный ввод). Под действием центробежной силы в процессе вращения газового потока в корпусе аппарата частицы пыли отбрасываются к стенкам циклона и по ним опускаются в коническую часть. Эффективность очистки зависит от скорости газового потока (при прочих равных условиях): чем выше скорость газа, тем выше ее эффективность, тем меньше габариты аппарата.

В промышленности используют циклоны, рассчитанные на скорость газового потока от 5 до 20 м/с (обычно 15 м/с). Так как в процессе работы установки скорость газового потока может изменяться, то в последнее время широко применяют батареи циклонов (мультициклоны), в которых газовый поток распределяется по нескольким параллельно работающим циклонам и в зависимости от расхода газа действует то или иное число циклонов.

КПД циклонов зависит от концентрации пыли и размеров ее частиц и резко снижается при уменьшении этих показателей. Средняя эффективность обеспыливания газов в циклонах составляет 98% при размере частиц пыли 30—40 мкм, 80% — при 10 мкм, 60% — при 4—5 мкм.

Преимущества циклонов — простота конструкции, небольшие размеры, отсутствие движущихся частей; недостатки — затраты энергии на вращение и большой абразивный износ частей аппарата пылью. Поэтому наиболее уязвимые части циклонов покрывают синтетическими материалами или высокопрочными сплавами.

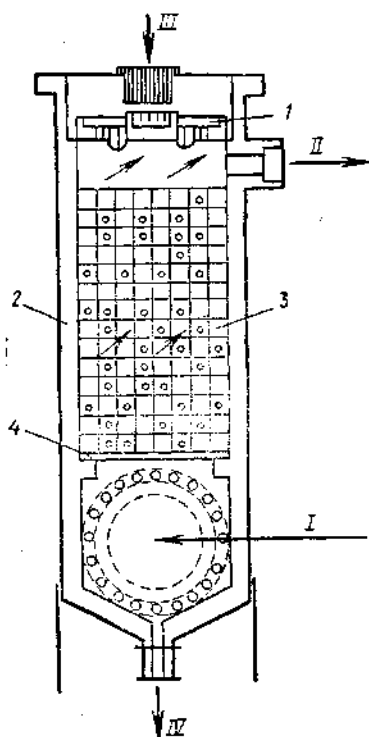


Рис. 8. Промывная башня:

1 — распределитель воды; 2 — корпус; 3 — насадка; 4 — опорная пластина; I — запыленный газ; II — очищенный газ; III — вода; IV — шлам

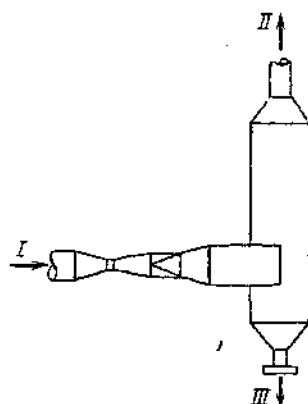


Рис. 9. Скруббер Вентури:

I — запыленный газ; II — очищенный газ; III — шлам

### 1.5.2. Аппараты мокрой очистки газов от пыли

Эти аппараты применяют в тех случаях, когда возможно увлажнение очищаемого газа. Запыленный газ контактирует с жидкостью или орошаемыми ею поверхностями.

*Промывные башни.* Эти аппараты наиболее просты по конструкции (рис. 8), в них имеется насадка из колец Рашига, орошаемая водой или другой жидкостью. Газ подают в нижнюю часть аппарата, после очистки его выводят сверху. Недостаток — частая забивка насадки при очистке газов.

*Скоростные газопромыватели.* В этих аппаратах под влиянием движущегося с большой скоростью газового потока капельки жидкости раздробляются, распыляются. В результате этого увеличивается поверхность их соприкосновения. Образование капелек небольшого размера, высокая турбулизация потока способствуют улавливанию частиц субмикронных размеров.

Наиболее распространенный аппарат этого типа — скруббер Вентури (рис. 9). Он состоит из двух усеченных конусов: конфузора и диффузора. Наиболее узкая часть трубы Вентури называется горловиной. В конфузор на некотором расстоянии от горловины с помощью форсунок подают жидкость, где она под

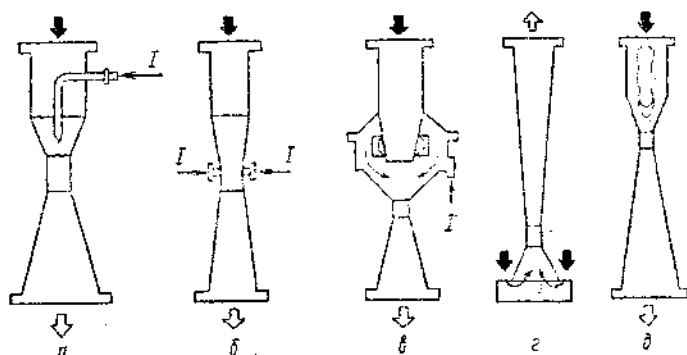


Рис. 10. Скоростные газопромыватели:

а — с центральным подводом жидкости; б — с периферийным орошением; в — с пленочным орошением; г — с бесфорсуночным орошением; д — с форсуночным орошением; I — вода

действием движущегося с большой скоростью газового потока раздробляется. В результате возникает хороший контакт газа с жидкостью, что приводит к улавливанию частичек пыли.

В зависимости от способа подвода орошающей жидкости различают аппараты с центральным подводом жидкости в конфузор, периферийным орошением (в конфузоре и в горловине), пленочным орошением, бесфорсуночным и форсуночным орошением (рис. 10).

**Барботажные и пенные аппараты.** В барботажных аппаратах очищаемые газы в виде пузырьков проходят через слой жидкости. Вследствие большой поверхности контакта с жидкостью эффективность очистки газов от твердых частиц высокая. Однако сложность изготовления этих аппаратов ограничивает их применение в промышленности.

В пенных аппаратах очищаемый газ движется через слой пены, которая формируется на решетке, куда подают жидкость, при продувке ее снизу воздухом или при ударе воздушного потока о поверхность жидкости. Эти аппараты просты по конструкции и достаточно эффективны. Они представляют собой вертикальный аппарат круглого или прямоугольного сечения, внутри которого расположены перфорированные либо щелевые решетки. Очищаемый газ поступает к решеткам вниз, интенсивно перемешивается с жидкостью в слое пены, в результате чего он смачивается и пыль выделяется (рис. 11).

Эффективность мокрых пылеуловителей зависит в основном от смачиваемости пыли. При улавливании плохо смачивающейся пыли в жидкость вводят поверхностно-активные вещества. Для частиц размером 5 мкм эффективность достигает 92—95%, а в пенных аппаратах даже 99%. Недостатки мокрых пылеуловителей — большой расход воды при лагании, необходимость иметь отстойники и

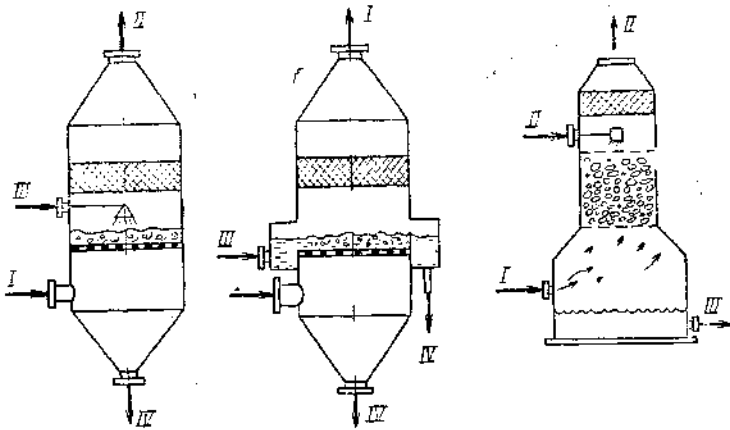


Рис. 11. Пенные аппараты:

*a* — с провальной решеткой; *b* — с переливной решеткой; *c* — скруббер с псевдооживенной шаровой насадкой; *I* — запыленный газ; *II* — очищенный газ; *III* — жидкость; *IV* — газ.

шать в случае циркуляции, возможность щелочной или кислотной коррозии; значительное ухудшение рассеивания газов после увлажнения через дымовые трубы.

### 1.5.3. Фильтры

Фильтрация через пористые материалы — один из наиболее совершенных методов очистки газов от твердых частиц. Газовый поток проходит через пористый материал различной плотности и толщины, в котором задерживается основная масса пыли. Для очистки газов применяют два вида промышленных фильтров: тканевые и зернистые.

**Тканевые фильтры.** В зависимости от формы фильтрующей поверхности различают рукавные и рамочные фильтры. Наиболее распространены рукавные фильтры (рис. 12), состоящие из ряда тканевых рукавов, подвешенных в металлической камере.

Запыленный газ поступает в нижнюю часть камеры и проходит через тканевые рукава. На поверхности рукавов осаждаются пыльные частицы. В качестве фильтрующей среды используют синтетические ткани, которые по сравнению с натуральными, не гниют, выдерживают температуры выше 150°C, термопластичны. От загрязнений очищают с помощью встряхивания или обратной продувки одновременно.

Хорошие результаты достигаются с применением фильтров из коррозионно-стойких материалов. В числе на металлической основе можно использовать и транспортируемые при температуре до 900°C.

Этот материал  
не подлежит  
эксплуатации  
и  
транспортирова-

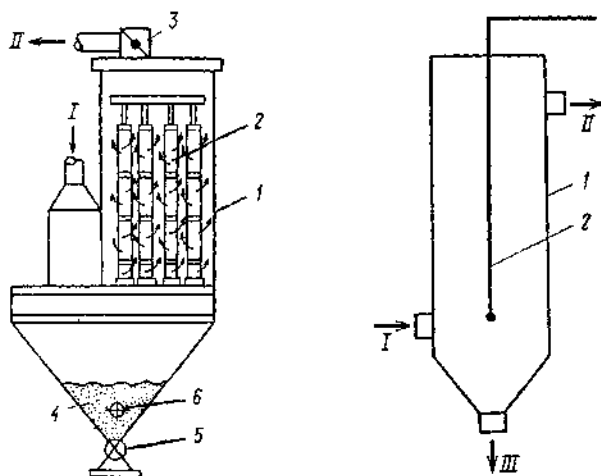


Рис. 12. Рукавный фильтр:

1 — корпус; 2 — рукава; 3 — дроссель; 4 — пыль; 5 — затвор; 6 — шнек; I — запыленный газ; II — очищенный газ

Рис. 13. Электрофильтр:

1 — осадочный электрод; 2 — коронирующий электрод; I — запыленный газ; II — очищенный газ; III — пыль

**Зернистые фильтры.** Могут работать при очень высоких температурах и агрессивных средах, способны выдерживать большие механические нагрузки, резкие перепады давления и температуры.

Различают зернистые фильтры: насыпные и жесткие пористые.

В насыпных фильтрах в качестве насадки используют песок, гальку, шлак, дробленые горные породы, древесные опилки, крошку резины, кокс, пластмассы, графит и стандартные насадки типа колец Рашига.

Жесткие пористые фильтры (керамические, металлокерамические, металлопористые и др.) отличаются повышенной устойчивостью к высокой температуре, коррозии и механическим нагрузкам. Их недостатки — высокая стоимость, большое гидравлическое сопротивление и необходимость частой регенерации.

#### 1.5.4. Электрофильтры

Электрофильтры обеспечивают высокую степень очистки газов при сравнительно низких энергозатратах. Эффективность очистки газов достигает 99%, а в ряде случаев — 99,9%. Электрофильтр — аппарат или установка, в которых для отделения взвешенных частиц от газов используют электрические силы.

По конструкции электрофильтры разделяют на трубчатые и пластинчатые. В трубчатых электрофильтрах запыленный газ пропускают по вертикальным трубам диаметром 200—250 мм,

по оси которых натянут коронирующий электрод (провод) диаметром 2—4 мм. Осадительным электродом служит сама труба, на внутренней поверхности которой оседает пыль (рис. 13). В пластинчатых электрофильтрах коронирующие электроды (провода) натянуты между параллельными, плоскими пластинами.

Осадительные электроды очищают встряхиванием, ударом, вибрацией или смыванием. В последнем случае электрофильтры называют мокрыми. В них обычно применяют трубчатые осадительные электроды, так как обеспечить хорошее встряхивание трубчатых электродов сложно, а по характеристикам электрического поля они предпочтительнее пластинчатых. В основном используют системы встряхивания двух типов: магнитные импульсные и с вращающимися молотками.

Недостатки электрофильтров — высокая стоимость, сложность эксплуатации.

В химической промышленности электрофильтры используют в производстве серной кислоты, горячего фосфора, фосфорной кислоты и др. В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности их широко применяют для очистки от частиц катализатора газов, выбрасываемых в атмосферу в процессах каталитического крекинга и дегидрирования, улавливания оживленного катализатора в производстве высокооктанового бензина.

## **1.6. ОЧИСТКА ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ**

В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности характерными кислыми веществами, выбрасываемыми в атмосферу, являются диоксид углерода, сероводород, оксиды серы и азота.

### **1.6.1. Очистка газов от диоксида углерода**

Диоксид углерода — относительно малотоксичный газ. Поэтому специальных способов очистки выбросов в атмосферу от диоксида углерода в настоящее время не применяют. Но в промышленности от него очищают ряд технологических газов (в первую очередь, этилен), предназначенных для дальнейшей переработки и где диоксид углерода является нежелательной примесью.

Методы очистки газов от диоксида углерода можно разделить на следующие группы:

абсорбционные, основанные на достаточно хорошей растворимости диоксида углерода в полярных растворителях (вода, метанол);

хемосорбционные, основанные на химическом связывании диоксида углерода при взаимодействии его с соединениями щел-



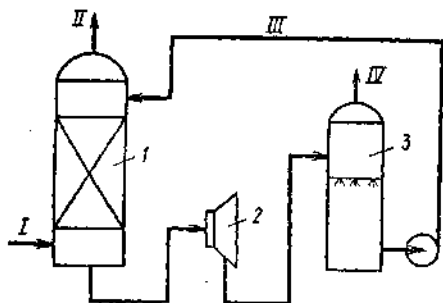


Рис. 14. Схема установки для очистки газов от диоксида углерода водой:

1 — колонна высокого давления; 2 — турбина; 3 — дегазатор; I — газ на очистку; II — очищенный газ; III — вода; IV — диоксид углерода

лочного характера (щелочь, этаноламины, растворы карбонатов);

адсорбционные, основанные на адсорбции диоксида углерода различными адсорбентами (например, цеолитами);

каталитическое гидрирование.

**Абсорбционные методы.** *Абсорбция водой* — распространенный метод улавливания диоксида углерода из газов. Основные преимущества метода — доступность и дешевизна абсорбента, недостатки — невысокая поглощательная способность водой диоксида углерода (8 кг  $\text{CO}_2$  на 100 кг абсорбента) и небольшая селективность. Наряду с диоксидом углерода в воде растворяются водород, оксид углерода, азот и др. Поэтому выделяющийся диоксид углерода недостаточно чистый.)

Схема установки очистки газа от диоксида углерода этим методом приведена на рис. 14. Газ промывают холодной водой в башнях с насадкой (скрубберах) под давлением 1,5—2,5 МПа, так как растворимость диоксида углерода в воде возрастает с повышением давления. При этом из газа удаляется частично и сероводород, растворимость которого также увеличивается. Затем давление снижают, и из воды выделяется (десорбируется) газ, содержащий до 85% диоксида углерода (остальное — водород, азот, сероводород), который используют для получения сухого льда, карбамида, соды и других продуктов.

*Абсорбция метанолом* («ректизол»-процесс) — более выгодный метод, его можно использовать при температуре до  $-60^\circ\text{C}$ , когда резко повышается поглощательная способность метанола. Так, при  $-60^\circ\text{C}$  и давлении около 0,4 МПа в 1 г метанола может раствориться до 600 см<sup>3</sup> диоксида углерода.) Избирательность метанола по отношению к диоксиду углерода значительно выше, чем воды. (Диоксид углерода из раствора выделяют понижением давления и повышением температуры.)

Кроме метанола можно использовать и другие органические растворители: *N*-метилпирролидон, сульфолан, пропиленкарбонат. Однако широкого распространения они пока не получили.)

**Хемосорбционные методы.** *Очистка газов водными растворами этаноламинов.* При подготовке различных технологических газов к переработке (в частности, пирогаза к разделению) используют хемосорбцию диоксида углерода этаноламинами.

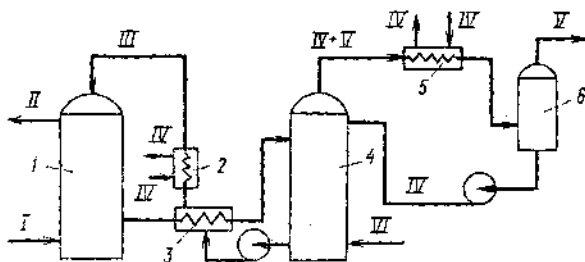
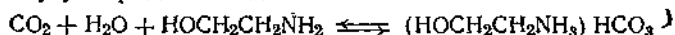


Рис. 15. Схема установки очистки газа моноэтаноломином:

1 — абсорбер; 2 — холодильник; 3, 5 — теплообменники; 4 — десорбер; 6 — сепаратор; I — газ на очистку; II — очищенный газ; III — моноэтаноломин; IV — вода; V — диоксид углерода; VI — водяной пар

Схема установки этаноламиновой очистки газа приведена на рис. 15.

Максимальной абсорбционной способностью по отношению к диоксиду углерода обладает моноэтаноломин.

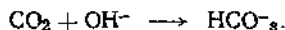


Равновесная растворимость диоксида углерода зависит от давления газа, температуры абсорбции и концентрации раствора. Обычно используют 15—20%-ные растворы моноэтанол-амина. Абсорбция протекает при 40—45°C и давлении 1,5—3,0 МПа (в зависимости от схемы производства). Образовавшиеся в результате хемосорбции карбонаты и бикарбонаты разлагаются в десорбере с выделением диоксида углерода при нагревании потока до 120°C.

Получаемый при этом высококонцентрированный диоксид углерода (99%-ный) используют для производства соды, карбамида, сухого льда. Остаточное его содержание в очищенном газе — 0,01—0,1% (масс.).

Этот процесс с экономической и экологической точек зрения — один из лучших. Основной недостаток — значительный расход тепла на регенерацию сорбента, возрастающий с увеличением концентрации диоксида углерода в очищенном газе, а также потери относительно летучего абсорбента, хотя моноэтаноломин недефицитный и недорогой.)

**Очистка растворами карбонатов.** Основана на взаимодействии диоксида углерода с водными растворами карбонатов натрия и калия (обычно поташа) с активирующими добавками оксидов поливалентных металлов. Для повышения растворимости карбонатов в воде и скорости хемосорбционного процесса используют горячие растворы карбонатов (110—120°C). Обычно применяют 25%-ный водный раствор поташа, активированный мышьяком. Скорость абсорбции практически полностью лимитируется скоростью реакции в жидкой фазе

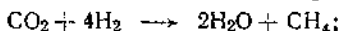
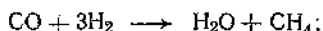


Давление на стадии абсорбции 1—2 МПа. Раствор регене-

рируют снижением давления при близких с процессом хемосорбции значениях температуры. Степень очистки газа от диоксида углерода несколько ниже, чем при очистке раствором моноэтаноламина. Остаточное содержание диоксида углерода — 0,05—0,1% (масс.), но поташ более дешев, чем моноэтаноламин.

**Адсорбционные методы.** Эффективные адсорбенты диоксида углерода — *цеолиты*. Молекулы диоксида углерода достаточно малы. Их диаметр составляет около 0,31 нм (3,1 Å), что позволяет им проникать во внутреннюю структуру большинства цеолитов. Наиболее часто для адсорбции используют цеолит СаА. Вместе с диоксидом углерода цеолиты поглощают и пары воды. Поэтому одновременно с очисткой газов от диоксида углерода происходит их осушка. Десорбцию поглощенных компонентов осуществляют понижением давления и повышением температуры. Цеолиты используют для очистки атмосферы от продуктов жизнедеятельности человеческого организма (в первую очередь влаги и диоксида углерода) в экологически замкнутых системах — космических аппаратах.

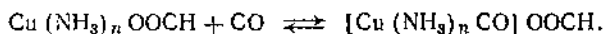
**Каталитическое гидрирование.** Этот метод применяют для удаления небольших количеств (порядка долей процента) диоксида и оксида углерода, кислорода (т. е. каталитических ядов), например, 0,2—0,4% оксида углерода. Метод основан на следующих реакциях:



Они протекают при давлении 32 МПа, температуре 300—350°C (катализатор Fe) и 200°C (катализатор Ni—Cr или Ni—Al).

### 1.6.2. Очистка газов от оксида углерода

Для очистки газов от больших количеств оксида углерода применяют аммиачные растворы закисных (одновалентных) солей меди. Для повышения поглотительной способности медно-аммиачных растворов процесс ведут при низких температурах (0—25°C) и высоких давлениях (10—30 МПа). Процесс основан на образовании комплексного медноаммиачного соединения.



Адсорбцию проводят в скрубберах с насадкой. Десорбция протекает при температуре около 80°C и атмосферном или пониженном давлении. Оксид углерода, выделяемый при десорбции, возвращают на конверсию.

Степень очистки газов высокая (до 0,003%). Однако процесс громоздок и характеризуется значительными потерями аммиа-

ка, поэтому в настоящее время в основном используют метод каталитического гидрирования (метанирования). Кроме того, для подавления выбросов в атмосферу оксида углерода широко применяют СО-дожигатели.

### 1.6.3. Очистка газов от сероводорода

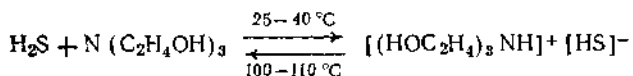
Очистку газа от сероводорода осуществляют в двух направлениях: санитарная очистка отходящих производственных и вентиляционных газов и очистка технологических газов, используемых для дальнейшей переработки.

От сероводорода очищают природный газ, газы различных нефтеперерабатывающих и нефтехимических процессов (гидроочистки, крекинга, риформинга пиролиза и др.). Газы различаются содержанием сероводорода. Природные газы могут быть бессернистыми или содержать значительные количества сероводорода. Например, природные газы Оренбургского месторождения содержат 4—6% сероводорода, Астраханского — 25%. В Канаде эксплуатируются газовые месторождения с содержанием сероводорода до 50%. Газы нефтепереработки и нефтехимии могут содержать от 0,5 до 15% сероводорода.

Требования к степени очистки от сероводорода зависят от назначения газа. При очистке газов, выбрасываемых в атмосферу содержание сероводорода должно соответствовать ПДК. При очистке технологического газа содержание сероводорода регламентируется требованиями процессов дальнейшей переработки. В частности, для химических синтезов содержание сероводорода в технологическом газе может находиться в пределах от 1 до 50 мг/м<sup>3</sup>. Сероводород, выделяемый при очистке, перерабатывают в элементарную серу или серную кислоту.

Методы очистки газов от сероводорода можно разделить на две основные группы: сорбционные и каталитического окисления.

**Сорбционные методы.** Наибольшее распространение получил метод *хемосорбции*, обеспечивающий степень очистки до 99,9%. При этом широко используют этаноламиновую очистку. Моно- и диэтанол амины извлекают из газов как сероводород, так и диоксид углерода, а триэтанол амин — только сероводород.



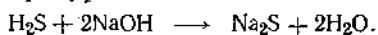
Селективными адсорбентами для сероводорода служат также метилдиэтанол амин (МДЭА), дигликоль амин (ДГА) и диизопропанол амин, получивший широкое распространение за рубежом для очистки газов от сероводорода. Для выделения сероводорода можно использовать не только водные растворы алка-

ноламинов, но и их смеси с другими растворителями (метанолом или бензиловым спиртом). Используют также бинарный поглотитель. Один из его компонентов — сульфолан — осуществляет физическую абсорбцию, а другой — алканоламин — хемосорбцию (сульфинол — процесс)»

(Эксплуатация систем очистки газов от сероводорода аминами связана с рядом трудностей, вызываемых пенообразованием, термическим и химическим разложением реагентов и коррозией) В целом очистка больших количеств высокосернистого газа с применением жидких поглотителей — экономически наиболее целесообразна.

Этаноламиновая очистка не позволяет очистить газ до содержания сероводорода меньше 0,5%.

Поэтому для достижения требуемой степени очистки после этаноламиновой очистки обычно проводят горячую щелочную очистку, при температуре 50—80 °С и давлении до 2 МПа



(Однако при щелочной очистке процесс необратим. Это приводит к расходу щелочи, образованию шлама в виде  $\text{Na}_2\text{S}$  и потере сероводорода для дальнейшей переработки.)

(В последние годы особенно для очистки от сероводорода природного газа, широко применяют *адсорбционные методы на цеолитах*, наиболее эффективные из них СаА. Адсорбция протекает под давлением от 1,7—5 МПа и обеспечивает остаточное содержание сероводорода около 2 мг/м<sup>3</sup>.)

(Наряду с тонкой очисткой газа от сероводорода и других сернистых соединений на цеолитах происходит также глубокая осушка газа. Цеолиты обладают высокой адсорбционной емкостью и селективностью по отношению к сероводороду. Для очистки больших количеств газа (до 200 000 м<sup>3</sup>/ч) с низким содержанием сероводорода в качестве адсорбентов используют также активные угли. При этом степень извлечения сероводорода может достигать 99,5%.) Сорбционные свойства углей могут быть повышены введением в их состав оксидов некоторых металлов: меди, железа, никеля, марганца, кобальта.)

(Наряду с традиционными адсорбентами в последние годы разрабатывают поглотители на основе оксидов молибдена, теллура, марганца и карбонатов щелочных металлов.)

Широкое распространение получила хемосорбционно-каталитическая система. На первой стадии проводят каталитическое гидрирование сероорганических соединений до углеводородов и сероводорода, а далее — хемосорбцию сероводорода поглотителями (оксидами цинка, железа или меди). В СССР разработан низкотемпературный хемосорбент ГИАП-10-2 на основе оксида цинка с активирующей добавкой оксида меди.

**Методы каталитического окисления.** Эти методы применяют в основном для очистки от сероводорода вентиляционных выбросов.

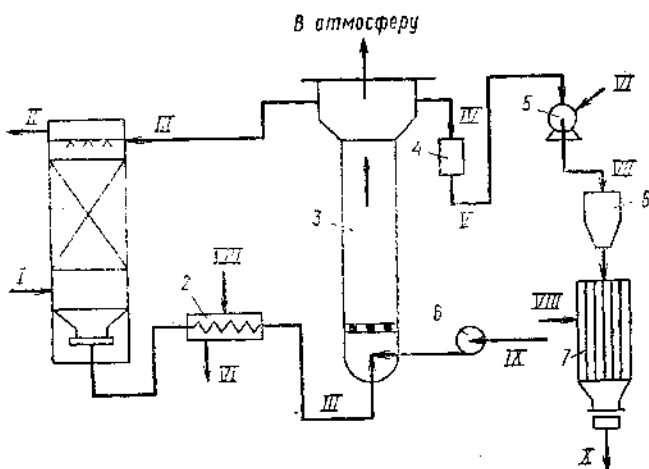
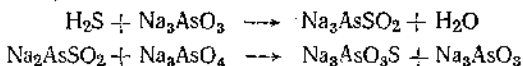


Рис. 16. Схема установки мышьяково-содовой очистки газов:

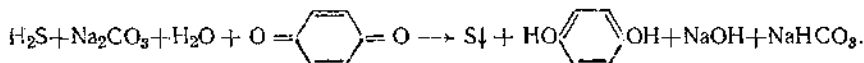
1 — скруббер; 2 — нагреватель насыщенного раствора; 3 — регенератор; 4 — пеносборник; 5 — вакуум-фильтр; 6 — бункер; 7 — аппарат для плавления серы; 8 — воздуходувка; I — газ на очистку; II — очищенный газ; III — раствор; IV — пена; V — серная суспензия; VI — вода; VII — серная паста (40% воды); VIII — вар; IX — воздух; X — сера

**Мышьяково-содовый метод** (метод Джаммарко — Ветрокка). Очистку от сероводорода осуществляют с помощью слабощелочных растворов трех- и пятивалентного мышьяка



Поглощение проходит при атмосферном давлении и температуре 20—40 °С. Этот метод обеспечивает высокую степень очистки газов от  $\text{H}_2\text{S}$  (до 1 г/м<sup>3</sup>). Недостаток — использование токсичных реагентов. Схема установки очистки газов мышьяково-содовым методом представлена на рис. 16.

**Щелочно-гидрохиноновый метод.** Применяют для очистки больших объемов воздуха (до 1 млн. м<sup>3</sup>/ч) при сравнительно невысокой начальной концентрации сероводорода (1—1,5 г/м<sup>3</sup>). Метод разработан в 60-х годах в НИИОГАЗе и получил распространение на большинстве отечественных заводов химических волокон. Он основан на поглощении сероводорода водными щелочными растворами гидрохинона

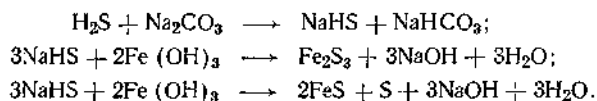


Регенерацию кальцинированной соды осуществляют взаимодействием бикарбоната натрия и едкого натра, а регенерацию хинона — окислением гидрохинона кислородом воздуха параллельно с поглощением сероводорода в одном аппарате.

Более полную регенерацию хинона проводят в регенераторах путем барботирования сжатого воздуха через поглотительный

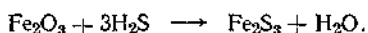
раствор. Хинон играет роль переносчика кислорода и катализатора процесса. При этом он переходит из активной окисленной (хинон) формы в восстановленную пассивную (гидрохинон). Степень очистки от сероводорода — около 90%.

*Железо-содовый метод.* Основан на использовании в качестве поглотительного раствора взвеси гидроксида двух- и трехвалентного железа



Регенерацию поглотительного раствора осуществляют пропуская через него воздух. При этом около 70% сероводорода переводится в элементарную серу, а 30% — окисляется до тиосульфата натрия.

Для тонкой очистки газов от сероводорода применяют сухие методы очистки с использованием оксида железа



В зависимости от количества подаваемого на регенерацию воздуха можно получить как элементарную серу, так и оксиды серы.

*Метод фотохимического разложения сероводорода.* Разработан швейцарскими и итальянскими химиками. При фотохимическом разложении сероводорода в присутствии катализатора — суспензии сульфида кадмия и диоксида рутения — образуются водород и сера. Механизм этой реакции заключается в следующем. В сульфиде кадмия (соединение с полупроводниковыми свойствами) электроны под действием света начинают перемещаться, оставляя положительно заряженные дырки, и восстанавливают водород из водного раствора. Ион гидроксида разлагает молекулу водорода с образованием сульфид-иона, который окисляется до элементарной серы. Этот процесс можно использовать для очистки газов от сероводорода.

После извлечения сероводорода его перерабатывают методом Клауса в элементарную серу. В модифицированном варианте окисление проводят в две стадии — термической и каталитической.

На термической стадии ведут пламенное окисление со стехиометрическим количеством кислорода при 900—1350 °С. При этом часть сероводорода окисляется до диоксида серы.

На каталитической стадии идет реакция между сероводородом и диоксидом серы в присутствии катализатора — боксита или активного триоксида алюминия при 220—250 °С.

Метод Клауса можно использовать не только для переработки извлеченного из различных газов сероводорода, но и для очистки негорючих газов.

Отходящие газы установок Клауса обычно содержат 1—2% (об.) сероводорода, до 1% (об.) диоксида серы, небольшие

количества серооксида углерода, сероуглерода, капельной и паровой серы, а также водород, оксид углерода, углекислоту, водяные пары и азот. Поэтому они нуждаются в доочистке.

Процессы доочистки отходящих газов установок Клауса можно разделить на две основные группы. Первая группа процессов доочистки основана на взаимодействии сероводорода с диоксидом серы, вторая — на каталитическом восстановлении сернистых соединений в сероводород с последующим его извлечением различными методами.

#### 1.6.4. Очистка газов от диоксида серы

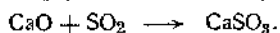
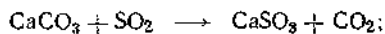
До последнего времени для улавливания диоксида серы применяли единственный метод — сооружение высоких дымовых труб. Такой способ позволяет снизить концентрацию диоксида серы в приземном слое на территории предприятий. Кроме того, вследствие окисления диоксида серы до триоксида с последующим растворением в воде, взаимодействия с аммиаком, находящимся в атмосфере, происходит самоочищение атмосферы от диоксида серы. Продолжительность его существования в атмосфере 5—120 ч.

Однако из-за высокой подвижности атмосферы вредные вещества могут переноситься на значительные расстояния, выпадать с осадками на почву. Поэтому все шире применяют различные методы очистки отходящих газов от диоксида серы. Применяемые и апробированные в промышленных условиях методы можно разделить на три основные группы: методы нейтрализации диоксида серы, каталитические методы окисления диоксида серы, адсорбционные методы.

**Методы нейтрализации диоксида серы.** Эти методы основаны на поглощении диоксида серы из газов растворами или суспензиями различных реагентов.

Для очистки дымовых газов от диоксида серы применяют известковый метод, а также аммиачный и магнезитовый методы.

**Известковый метод.** Заключается во взаимодействии диоксида серы с известняком или известью.



В СССР по этому методу работает несколько установок. Его преимущества — небольшие капитальные затраты, возможность использования технологического оборудования из неокислостойких материалов, простота и надежность его работы, относительно небольшая площадь, занимаемая установкой. Недостаток — образование шлама, содержащего сульфит и сульфат кальция, которые плохо растворяются в воде, непрореагировавшую известь или известняк и пыль, уловленную из газов, этот шлам не используют и сбрасывают в отвал.



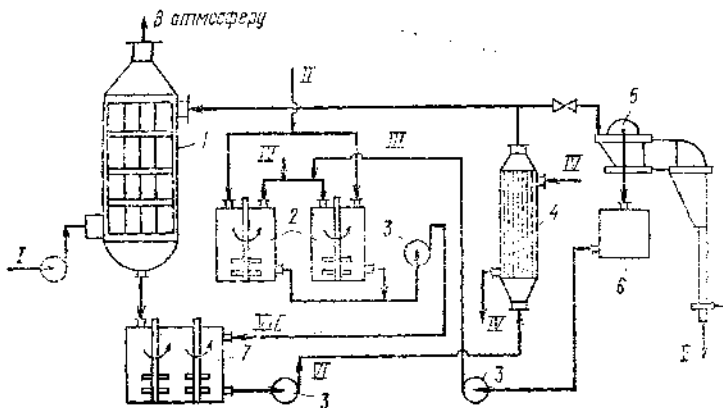


Рис. 17. Схема установки очистки газов от диоксида серы известковым методом:

1 — скруббер; 2 — емкости; 3 — насосы; 4 — кристаллизатор; 5 — вакуум-фильтр; 6 — сборник; 7 — сборник известкового молока; 8 — газ на очистку; II — известняк; III — фильтр; IV — вода; V — шлам ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$ ); VI — поглотительная суспензия; VII — суспензия известняка; VIII — поглотительный раствор

За рубежом разработана технология, позволяющая получать из шлама влажный гипс, который после соответствующей подготовки отвечает требованиям строительной промышленности.

Степень очистки газа этим методом достигает 98%. Схема очистки газов от диоксида серы известковым методом представлена на рис. 17.

Содовый метод. По химизму близок к известковому; основан на поглощении диоксида серы раствором соды, с образованием бикарбоната и сульфита натрия. Схема очистки газа от диоксида серы содовым методом представлена на рис. 18.

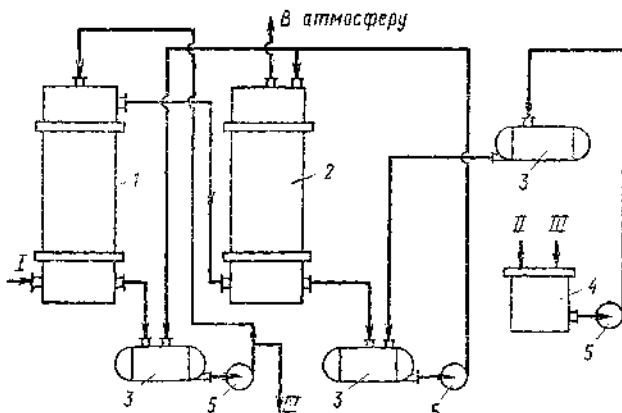


Рис. 18. Схема установки очистки газов от диоксида серы содовым методом. 1, 2 — абсорбционные башни; 3 — сборники; 4 — растворитель соды; 5 — насосы; I — газ на очистку; II — вода; III — сода; IV — готовый продукт (бисульфат натрия)

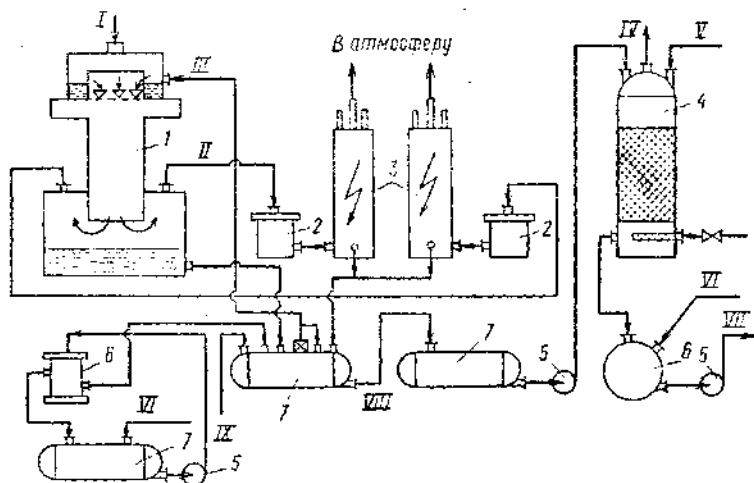
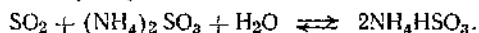


Рис. 19. Схема установки очистки газов от диоксида серы аммиачно-серно-кислотным методом с использованием абсорбера распылительного типа:

1 — абсорбер распылительного типа; 2 — каллеотбойник; 3 — электрофильтры; 4 — разлагатель бисульфита аммония; 5 — насос; 6 — сборник сульфата аммония; 7 — емкости; 8 — сборник аммиачной воды; I — газ на очистку; II — очищенный газ; III — поглотительный раствор; IV — диоксид серы (100%); V — серная кислота; VI — раствор аммиака; VII — сульфат аммония; VIII — насыщенный раствор; IX — вода

(Аммиачные методы. Основаны на его взаимодействии с водными растворами сульфата аммония.

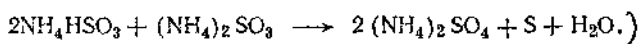


В зависимости от способа разложения бисульфита аммония различают несколько вариантов этого метода.

(Аммиачно-сернокислотный метод. Заключается в обработке бисульфита аммония серной кислотой. Выделяющийся диоксид серы направляют на производство серной кислоты, часть которой используют в этом процессе для разложения бисульфита аммония, а часть выпускают как товарный продукт.) Схема очистки газов от диоксида серы аммиачно-сернокислотным методом с использованием в качестве основного аппарата абсорбера распылительного типа приведена на рис. 19.

(Аммиачно-азотнокислотный метод. Основан на разложении бисульфита аммония азотной кислотой, аммиачно-фосфорнокислый — фосфорной кислотой. При этом образуется диоксид серы и соответственно аммиачная селитра, азотные и фосфорные удобрения.)

(Аммиачно-автоклавный метод. Основан на разложении раствора сульфит-бисульфита аммония не кислотами, а нагреванием в автоклаве при 140—160 °С и 0,5—0,6 МПа с получением товарных продуктов — сульфита аммония и серы.



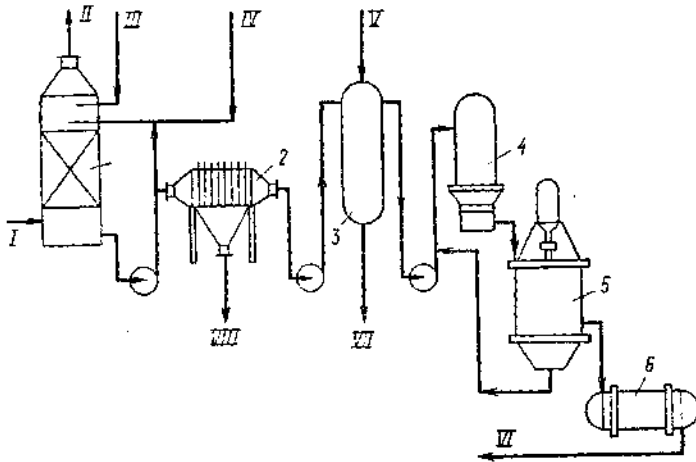


Рис. 20. Схема установки очистки газов от диоксида серы аммиачно-автоклавным методом:

1 — скруббер; 2 — фильтр-пресс; 3 — автоклав; 4 — выпарной аппарат; 5 — центрифуга; 6 — сушилка; I — газ на очистку; II — очищенный газ; III — вода; IV — аммиак; V — серная кислота; VI — сульфат аммония кристаллический; VII — товарная сера; VIII — шлак

Схема очистки газов от диоксида серы аммиачно-автоклавным методом приведена на рис. 20.

**Аммиачно-циклический метод.** Заключается в поглощении диоксида серы растворами сульфит-бисульфита аммония при низкой температуре и выделении его при нагревании. Степень извлечения диоксида серы — 90%. Схема очистки газов от диоксида серы аммиачно-циклическим методом приведена на рис. 21.

**Аммиачно-нециклический метод.** Почти не отличается от аммиачно-циклического за исключением того, что раствор бисульфита аммония не регенерируют, а насыщают концентрированным диоксидом серы до требуемой концентрации и выпускают как готовый продукт.)

(Аммиачные методы относительно экономичны и эффективны, недостаток их — безвозвратные потери дефицитного продукта — аммиака.)

**Магнетитовый метод.** Основан на взаимодействии диоксида серы с суспензией оксида магния



Образовавшиеся кристаллы сульфида магния отделяют от воды центрифугированием и обжигают во вращающихся печах с получением диоксида серы и оксида магния. Оксид магния возвращают в цикл поглощения, а диоксид серы направляют на переработку в триоксид серы и серную кислоту.)

Часть сульфита магния под действием кислорода, содержащегося в очищаемом газе, окисляется до сульфата. Для уменьшения образования сульфата магния, не способного поглощать



Таблица 7. Характеристика некоторых методов очистки отходящих газов ТЭЦ от диоксида серы

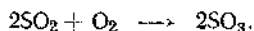
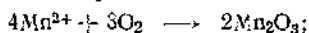
Показатели	Метод			
	аммиачно-циклический	магнезитовый	известковый	содово-циклический
Концентрация диоксида серы в исходном газе, % (об.)	0,49	0,21	0,21	0,21
Расход основных реагентов на 1000 кВт·ч, кг				
аммиак	5,2	—	—	—
магнезит	—	1,0	—	—
Выход продуктов очистки на 1000 кВт·ч, кг				
серная кислота	72,0	28,8	—	27,0
сульфат аммония	15,0	—	—	—
сульфат натрия	—	—	—	5,0
Удельные капитальные затраты, руб./кВт·ч	75,0	48,0	30,0	38,0
Удельные эксплуатационные затраты на 1000 кВт·ч, руб.	0,82	0,84	1,30	0,88
Приведенные затраты за вычетом стоимости утилизируемых продуктов на 1000 кВт·ч, руб.	1,36	1,36	1,85	1,24

Для очистки отходящих газов теплоэнергетических установок наиболее перспективны аммиачно-циклический, магнезитовый, известковый и содово-циклический способы (табл. 7).

В целом методы нейтрализации диоксида серы обеспечивают высокую степень очистки газа. Недостатки этих методов — значительные затраты на оборудование и обслуживание (точную регулировку подачи компонентов, поддержание оптимальной pH поглотительного раствора, выделение конечного продукта), снижение температуры газа, что ведет к ухудшению рассеивания, и образование во многих случаях твердых отходов, идущих в отвал.

**Каталитические методы окисления диоксида серы.** Известно несколько способов окисления диоксида серы, отличающихся применяемым катализатором и механизмом.

**Пиролюзитный метод.** Основан на окислении диоксида серы кислородом в жидкой фазе в присутствии катализатора — пиролюзита (основа катализатора — оксид марганца). При наличии кислорода двухвалентный марганец окисляется до трехвалентного. При этом одновременно окисляется диоксид серы



Далее трехвалентный марганец окисляет диоксид серы, переходя снова в двухвалентный. Схема очистки отходящих газов этим методом приведена на рис. 22. Отходящие газы проходят башню, орошаемую разбавленной серной кислотой и барботеры, на рабочих тарелках которых размещен катализатор-пиролюзит.

кокачественной стали с приданной плазмой шероховатостью, на который наносят катализаторную массу. Эти листы собирают в блоки, из которых образуют катализаторные пакеты.

*Метод гомогенного восстановления оксидов азота аммиаком* для очистки газов от оксидов азота в производстве химических продуктов из углеводородов нефти и газа запатентован во Франции. Он основан на селективном восстановлении оксидов азота аммиаком в газовой фазе при отсутствии катализаторов и строго определенной температуре (920—970 °С).

**Сорбционные методы.** Эти методы основаны на поглощении оксидов азота жидкими или твердыми сорбентами.

*Щелочная абсорбция оксидов азота.* Целесообразна при санитарной очистке газов от оксидов азота при степени окисления близкой к 50%. В качестве абсорбентов можно применять растворы соды, известкового молока, едкого натра.

*Адсорбция оксидов азота твердыми сорбентами* (силикагелем, алюмогелем, алюмосиликатом, цеолитами, активным углем и др.). Из-за дефицитности и малой адсорбционной емкости адсорбентов, больших затрат тепла на регенерацию не нашла широкого применения. Для этой цели предложены природные адсорбенты (торф, лигнин, фосфатное сырье, бурые угли), которые не нуждаются в регенерации. Адсорбционные методы имеют определенные преимущества перед абсорбционными — компактность и простота конструкции аппаратуры, отсутствие жидких сточных вод. Недостатки методов — цикличность (адсорбция — десорбция), необходимость проведения регенерации при высоких температурах с последующей утилизацией оксидов азота, а также поглощение адсорбентом не только оксидов азота, но и других примесей, включая влагу.

*Хемосорбционные методы* применяют для одновременной очистки от оксидов серы и азота. В качестве сорбента используют соединения меди, которые поглощают оксиды серы, а оксиды азота восстанавливаются с помощью подаваемого аммиака. Процесс проводят в кипящем слое при 400—450 °С.

## 1.7. МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Углеводороды и их производные относятся к основным вредным выбросам нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий. Мероприятия по снижению их выбросов в атмосферу в основном направлены на устранение потерь углеводородов при хранении, транспортировании, приеме и выдаче, а также на совершенствование контроля за герметизацией оборудования и соблюдением технологического режима. Эти мероприятия можно разделить на четыре группы:

совершенствование организации хранения и транспортирования углеводородов-нефти и газа;

совершенствование технологических процессов;  
рекуперация углеводородов и их производных;  
каталитический дожиг выбросов.

### 1.7.1. Совершенствование организации хранения и транспортирования углеводородов нефти и газа

Сокращение выбросов углеводородов в атмосферу при хранении может быть достигнуто путем снижения их испарения из резервуаров. С этой целью:

используют резервуары с плавающей крышей или понтоном; как свидетельствуют данные США, наиболее эффективно и экономически оправдано применение резервуаров с плавающей крышей (табл. 8);

хранят углеводороды под слоем инертного (защитного) газа (азота, диоксида углерода, сжатых дымовых газов, природного газа, попутного нефтяного газа, очищенных газов нефтепереработки, не содержащих водорода);

максимально (до 95—98%) заполняют резервуары;

используют абсорбционно-адсорбционные и эжекционные методы улавливания углеводородов из их паровоздушных смесей;

применяют газоуравнительные системы, представляющие собой группу резервуаров, соединенных трубопроводами и газосборниками; наиболее целесообразно использование этих систем с газгольдером при «малых дыханиях»; при «больших дыханиях» необходимо их дооборудовать устройствами конденсации паров углеводородов;

устанавливают диски-отражатели под монтажным патрубком дыхательного клапана;

совершенствуют дыхательную и предохранительную аппаратуру, обеспечивают герметичность кровли резервуаров;

наносит на наружную поверхность стальных наземных резервуаров тепло- и лучеотражающие покрытия;

хранят углеводороды под повышенным давлением, однако резервуары повышенного давления не нашли широкого приме-

Таблица 8. Потери углеводородов из резервуаров при испарении  
(в тыс. т)

Давление паров продукта, КПа	Резервуары всех типов		в том числе			
	число	потери	со стационарной крышей		с плавающей крышей	
			число	потери	число	потери
10,5—35,5	12933	470	5840	406	7093	64
35,5—62,7	4753	196	1396	135	3357	61
62,7—76,5	267	25	49	16	218	9
Всего	17953	691	7285	557	10668	134

нения из-за сложности конструкции и отсутствия надежной регулирующей аппаратуры;

хранят нефтепродукты в отложениях каменной соли и шахтных выработках.

При транспортировании углеводородов по трубопроводам потери возникают в резервуарных парках, на насосных станциях и линейной части трубопроводов вследствие утечек и испарения. Для снижения попадания углеводородов в окружающую среду применяют изоляционные покрытия от коррозии (битумные и битумно-резиновые мастики, пленочные полимерные материалы), используют электрохимические методы защиты, проводят систематический контроль за состоянием трубопроводов с помощью специальных детекторов утечек; используют гасители гидравлических ударов для предохранения трубопровода от гидравлических ударов, приводящих к авариям; внедряют средства автоматизации и телемеханизации.

При перевозке водным, железнодорожным и автомобильным транспортом потери возникают в результате испарения, утечек, аварий, неполного слива. Для их устранения необходим тщательный осмотр судна, железнодорожных цистерн, автоцистерн. Зарубежными фирмами разработаны различные устройства для герметизации цистерн при сливно-наливных операциях, улавливания и утилизации вытесняемых из цистерн паров углеводородов.

Для снижения выбросов углеводородов в атмосферу при приеме и выдаче необходимо исключить их разлив, обеспечить возможно полный слив из цистерн.

### 1.7.2. Совершенствование технологических процессов

Пары углеводородов выделяются в атмосферу через неплотности оборудования, арматуры и фланцевых соединений, сальниковые устройства насосов и компрессоров. Поэтому большое внимание уделяют герметизации оборудования и уплотнению движущихся деталей, строгому соблюдению технологического регламента, исключению аварийных ситуаций.

Снижение выброса паров углеводородов в атмосферу достигается совершенствованием технологического процесса. Так, на Рязанском НПЗ на установках АВТ внедрен бескомпрессорный метод получения сжиженных газов абсорбцией пропанбутанпентановых углеводородов бензином атмосферной колонны, дальнейшим выделением сжиженных газов в колонне стабилизации и откачкой их на ГФУ.

### 1.7.3. Рекуперация углеводородов и их производных

Рекуперация предназначена для улавливания углеводородов из производственных или вентиляционных газов и повторного их использования.



Улавливание углеводородов и их производных обеспечивает не только охрану окружающей среды, но имеет и большое экономическое значение. На долю углеводородов приходится 70% всех вредных выбросов нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Потери растворителей и их выбросы в атмосферу в Советском Союзе оценивают в 1 млн. т в год. Это относится в первую очередь к таким растворителям, как ацетон, бензин, бензол, толуол, ксилолы, метилэтилкетон, низшие спирты, гептан, диэтиловый эфир, сероуглерод, хлорпроизводные углеводороды.

Метод рекуперации выбирают в зависимости от концентрации паров углеводородов в воздухе. При больших концентрациях (170—250 г/м<sup>3</sup>) применяют конденсацию охлаждением; средних (140—175 г/м<sup>3</sup>) — абсорбцию; низких (50—140 г/м<sup>3</sup>) — адсорбцию.

Конденсацию осуществляют в поверхностных конденсаторах охлаждением рассолом (обычно раствором CaCl<sub>2</sub>) до минус 10 — минус 15 °С.

Абсорбцию проводят в вертикальных аппаратах, заполненных насадкой и орошаемых сверху жидкостью — абсорбентом. Абсорбенты должны обладать высокой поглотительной способностью, устойчивостью в процессе работы, легко регенерироваться при десорбции, не оказывать корродирующего действия на аппаратуру. Обычно в качестве абсорбента используют минеральные масла с молекулярной массой 280—300.

Адсорбцию осуществляют в вертикальных аппаратах, заполненных твердым поглотителем (активный уголь, силикагель, цеолиты). Наиболее широкое применение в промышленности получил активный уголь с активной поверхностью 600—1700 м<sup>2</sup>/г. Он обладает очень важным качеством — гидрофобностью, так как отходящие промышленные и вентиляционные газы, как правило, влажные. Десорбцию поглощенного углеводорода проводят с помощью водяного пара, активность угля восстанавливают обработкой горячим воздухом.

#### 1.7.4. Каталитический дожиг выбросов

Этот метод применяют для вентиляционных выбросов с повышенной концентрацией углеводородов. Установка дожига представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с совмещенной топкой, камерой смешения и слоем катализатора ШПК-2. Рабочая температура 400 °С, эффективность очистки 98—100%.

#### 1.8. РАССЕИВАНИЕ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРЕ

При невозможности или высокой стоимости извлечения вредных веществ до необходимой степени, невозможности полной герметизации производства, прибегают к рассеиванию вредных вы-

бросов в атмосфере. В этом случае задача рассеивания состоит в том, чтобы выбрасываемые вредные компоненты перемешались в большом объеме воздуха, и концентрация их на уровне земли не превышала ПДК.

Отходящие газы, не содержащие токсичных веществ, также должны быть рассеяны в атмосфере, так как при повышенном содержании инертного газа снижается концентрация кислорода в воздухе. Методы очистки газов необходимо сочетать с рассеиванием их в атмосфере.

Дымовые газы выбрасывают в атмосферу через одну или несколько дымовых труб, которые изготавливают из металла, кирпича или железобетона.

Трубы из металла сооружают высотой не более 60—80 м, кирпича — не более 120 м, железобетона — 200, 300 м и более. Железобетонные трубы обладают большой механической прочностью, но нестойки к действию сернистых соединений, влаги и повышенной температуры. Поэтому они имеют двойную оболочку: внутреннюю поверхность железобетонного ствола покрывают изоляцией — эпоксидным лаком и стеклотканью; внешнюю футеруют кислотоупорным кирпичом на кислотоупорной замазке. Из-за возникновения избыточных статических давлений появляются неплотности, что значительно сокращает срок службы труб. Для снижения статического давления в верхней части труб устанавливают диффузоры, в узкой части которых, примыкающей к стволу, создается разрежение. На величину этого разрежения падает статическое давление газов в стволе.

На многих нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях эксплуатируют факельные установки. Они предназначены для сжигания образующихся при пуске оборудования и в процессе производства газов, дальнейшая переработка которых экономически нецелесообразна или невозможна, а также для сжигания аварийных выбросов. К факельным установкам предъявляются следующие требования:

полнота сжигания, исключающая образование альдегидов, кислот и других вредных продуктов;

безопасное воспламенение, бесшумность и отсутствие яркого свечения;

отсутствие дыма и сажи;

устойчивость факела при изменении количества и состава газовых выбросов.

На практике применяют различные системы факельных установок: со сбросом газов на факельную трубу (рис. 26); со сбросом факельных газов высокого давления на переработку или для сжигания в котельных установках (рис. 27).

Сжигание газовых выбросов на факельных установках позволяет значительно уменьшить загрязнение воздушного бассейна токсичными веществами. Однако утилизация сбросных газов нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий на факельных установках не является рациональным методом защиты

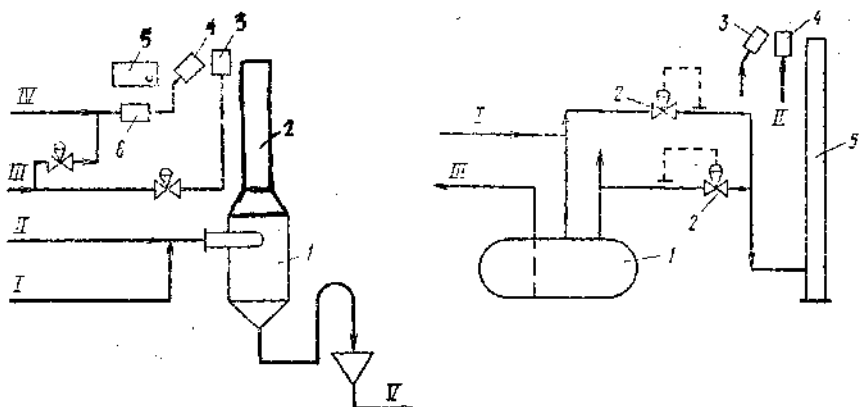


Рис. 26. Схема факельной установки со сбросом газов в трубу:

1 — сепаратор; 2 — факельная труба; 3 — дежурная горелка; 4 — запальная горелка; 5 — зажигающее устройство; 6 — свечи; I — факельный газ; II — азот; III — топливный газ; IV — воздух; V — конденсат

Рис. 27. Схема факельной установки с сепаратором:

1 — сепаратор; 2 — регулирующие клапаны; 3 — запальная горелка; 4 — дежурная горелка; 5 — факельная труба; I — сбросный газ; II — топливный газ; III — конденсат

окружающей среды. Поэтому необходимо снижение сбросов газов на факел, которое может быть достигнуто различными путями. Так, на установках каталитического риформинга замена металлических катализаторов биметаллическими (КР-108, КР-110 и др.) позволяет увеличить селективность процесса и на 30—70% сократить выход сухого газа. Применение на установках гидроочистки катализаторов, работающих при более низких температурах, также обеспечивает уменьшение газообразования.

Снижение газообразования достигается при эффективном использовании различных охладителей, блока деэтанзации и стабилизации, усовершенствовании технологических схем с целью исключения периодических продувок различных аппаратов, организации контроля за состоянием оборудования, соблюдением технологического режима, своевременной поставке транспортных средств для вывоза готовой продукции. Только повышение культуры производства, ведение технологического процесса в соответствии с регламентом, своевременный ремонт и замена оборудования позволяют сократить сбросы газов на факел до 30%.

Использование вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, для производства ценных продуктов, применение эффективных систем очистки газовых выбросов также приводит к уменьшению числа факелов на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях. На нефтехимических предприятиях строят цехи по производству серной кислоты, сырьем для которых служит выбрасываемый ранее в атмосферу диоксид серы. Сооружение эффективных каталитических установок для очистки отходящих газов от оксидов азота позволило на Невинномыс-

ском химическом комбинате ликвидировать «лиси хвосты», на Омском нефтеперерабатывающем комбинате погасить четыре промышленных факела, на Сумгайтском заводе синтетического каучука демонтировать две дымовые трубы высотой 80 м.

Мероприятия по охране воздушного бассейна на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях должны быть направлены на повышение культуры производства, строгое соблюдение технологического режима, усовершенствование технологии с целью снижения газообразования, максимальное использование образующихся газов, уменьшение потерь углеводородов на объектах общезаводского хозяйства, сокращение выбросов вредных веществ в период неблагоприятных метеоусловий, разработку и усовершенствование методов контроля и очистки выбросов в атмосферу.

## ГЛАВА 2

### ОХРАНА ВОДНОГО БАСЕЙНА ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

#### 2.1. НОРМИРОВАНИЕ ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность относится к водоемким отраслям народного хозяйства и уступает по водопотреблению лишь энергетике, металлургии, химической промышленности и коммунальному хозяйству. Большую часть воды используют для охлаждения и конденсации продуктовых потоков. В значительной части технологических процессов воду потребляют как растворитель или реагент, вводят в виде пара. Вода, пройдя тот или иной производственный цикл, претерпевает различные изменения либо безвозвратно теряется. Образующиеся сточные воды содержат растворимые и нерастворимые органические и неорганические вещества, включая токсичные.

Количество сточных вод определяют в зависимости от мощности предприятия по укрупненным нормам водопотребления и водоотведения. *Норма водопотребления* — целесообразное количество воды, необходимое для производственного процесса и установленное на основании научно обоснованного расчета или передового опыта. *Норма водоотведения* — количество сточных вод, отводимых от промышленного предприятия в водоем, при целесообразной норме водопотребления.

Укрупненная норма водопотребления включает весь расход воды на предприятии. Укрупненная норма водоотведения для различных отраслей промышленности колеблется в широких пределах: при добыче 1 т нефти — 0,4 м<sup>3</sup> сточных вод; выплавке 1 т стали — 0,1 м<sup>3</sup>, производстве 1 т вязкого волокна —

230 м<sup>3</sup>, 1 т хлеба — 3 м<sup>3</sup>; выпуске одного автобуса — 80 м<sup>3</sup> и т. д. Норма водоотведения бытовых сточных вод от населенных пунктов и городов зависит от степени благоустройства районов жилой застройки и колеблется в пределах 125—350 л/сут на одного жителя.

*Сточные воды* — это воды, использованные на бытовые, производственные или другие нужды и загрязненные различными примесями, изменившими их первоначальный химический состав и физические свойства, а также воды, стекающие с территории населенных пунктов и промышленных предприятий в результате выпадения атмосферных осадков или поливки улиц. В среднем 1 м<sup>3</sup> недостаточно очищенных сточных вод промышленного производства делает не пригодными к использованию 10—50 м<sup>3</sup> воды поверхностных источников.

Промышленные сточные воды разделяют на загрязненные, непосредственно контактировавшие с химическими веществами, и на условно чистые, применяемые в основном для целей охлаждения или нагревания в теплообменной аппаратуре.

Четкая классификация промышленных стоков затруднена из-за разнообразия загрязнений в них. На химических предприятиях стоки даже одинаковых цехов нередко отличаются по составу. В соответствии с одной из классификаций выделяют две основные группы сточных вод: содержащие органические вещества; содержащие неорганические примеси.

К первой группе относятся сточные воды нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, предприятий органического синтеза и синтетического каучука, коксохимических, газосланцевых и др. Они содержат нефть и нефтепродукты, нафтеновые кислоты, углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, поверхностно-активные вещества, фенолы, смолы, аммиак, меркаптаны, сероводород и др.

Ко второй группе относятся сточные воды содовых, серно-кислотных, азотно-туковых заводов, обогатительных фабрик свинцовых, цинковых, никелевых руд, шахт и рудников, катализаторных фабрик и др. Они содержат кислоты, щелочи, соли, сернистые соединения, ионы тяжелых металлов, взвешенные минеральные вещества и др.

Для нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности характерны сточные воды обеих групп.

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных загрязняющих веществ природных вод. Помимо углеводородов в них находятся кислород-, серо- и азотсодержащие соединения. Малосернистые нефти содержат до 0,5% серы, высокосернистые — свыше 2%. Содержание азота и кислорода колеблется от десятых долей до 1,2—1,8%. В нефтях обнаружено свыше 20 различных элементов (V, Ni, Ca, Mg, Fe, Al, Si, Na и др.).

Поступившая в воду нефть образует слой сначала на поверхности, при этом легкие углеводороды начинают испаряться.

В водный раствор переходят жирные, карбоновые и нафтеновые кислоты, а также фенолы, крезолы. Через несколько суток после поступления нефтепродуктов в воду и результате химического и биохимического разложения образуются другие растворимые соединения — окисленные углеводороды, токсичность которых значительно выше, чем неокисленных углеводородов. Часть содержащейся в воде нефти и продуктов ее разложения сорбируют донные отложения, причем наибольшей сорбционной способностью обладают глинистые илы. Оседающие на дно отмершие водоросли сорбируют растворенные в воде металлы, прежде всего цинк. При разложении растительных остатков в придонных слоях воды образуется сероводород, вступающий в соединения с металлами. В результате в донных отложениях появляются плохо растворимые сульфиды металлов.

Промышленные сточные воды классифицируют также по дисперсионному составу загрязняющего вещества. В соответствии с этой классификацией выделяют четыре группы сточных вод:

содержащие нерастворимые в воде примеси с величиной частиц  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  м и более;

представляющие собой коллоидные растворы;

содержащие растворенные газы и молекулярно-растворимые органические вещества;

содержащие вещества, диссоциирующие на ионы.

Такая классификация позволяет предложить для каждой группы определенные методы очистки сточных вод.

Основные принципы выбора системы сбора и очистки сточных вод — необходимость максимального уменьшения количества сточных вод и снижения содержания в них примесей; возможность извлечения из сточных вод ценных примесей и их последующей утилизации; повторное использование сточных вод (исходных и очищенных) в технологических процессах и системах оборотного водоснабжения.

Сокращение потребления воды и уменьшение загрязнения водоемов возможно при создании технологических систем, обеспечивающих многократное использование воды без сброса загрязненных сточных вод в водоемы (добавление исходной воды вызвано только технологической необходимостью и естественными потерями). Организация производства с минимальными отходами предполагает разработку новых технологических процессов с сокращенными потреблением исходной воды и образованием сточных вод либо с исключением воды из технологических операций; локальную обработку сточных вод с утилизацией ценных компонентов и подготовкой воды для повторного использования; создание системы оборотного водоснабжения, включающей использование паводковых вод и атмосферных осадков, отводимых с территории предприятия.

## 2.2. НОРМИРОВАНИЕ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ, СБРАСЫВАЕМЫХ СО СТОЧНЫМИ ВОДАМИ

Поступающие в реки, озера, водохранилища и моря загрязняющие вещества вносят значительные изменения в установившийся режим и нарушают равновесное состояние водных экологических систем, хотя водоемы и способны к самоочищению путем биохимического распада органических веществ под действием микроорганизмов. Самоочищающая способность реки зависит от запаса растворенного кислорода, а также от скорости речного потока, химического состава воды, ее температуры, массы взвешенных веществ, донного осадка и др. Под воздействием природных факторов могут образовываться вторичные продукты распада загрязнений, отрицательно влияющие на качество воды. Поэтому сточные воды, а также их смеси перед спуском в водоем должны быть очищены до такой степени, чтобы они не оказали на него вредного влияния.

Для нормального протекания процесса самоочищения прежде всего необходимо наличие в водоеме после спуска в него сточных вод запаса растворенного кислорода. Химическое или бактериальное окисление органических веществ, содержащихся в сточных водах, приводит к снижению концентрации растворенного в воде кислорода (в 1 л воды содержится всего 8—9 мл растворенного кислорода, в 1 л воздуха — 210 мл кислорода). Влияние дезоксигенизирующих (снижающих содержание кислорода) агентов выражается в замене нормальной флоры и фауны водоема примитивной, приспособленной к существованию в анаэробных условиях. Органические вещества, взаимодействуя с растворенным кислородом, окисляются до углекислого газа и воды, потребляя различное количество кислорода. Поэтому введен обобщенный показатель, позволяющий оценить суммарное количество загрязнений в воде по поглощению кислорода.

Таким показателем является биохимическое потребление кислорода (БПК), равное количеству кислорода, поглощаемого при окислении конкретного вещества в определенный отрезок времени. БПК выражается в миллиграммах потребного кислорода на 1 г окисляемого вещества ( $\text{мг O}_2/\text{г}$ ), а в растворах — в миллиграммах потребного кислорода на 1 л раствора ( $\text{мг O}_2/\text{л}$ ). Наряду с БПК установлен показатель химического (бихроматного) потребления кислорода (ХПК). Эти показатели для некоторых органических веществ приведены в табл. 9.

В зависимости от времени, за которое определяется БПК, различают БПК<sub>5</sub> (пятидневное), БПК<sub>20</sub> (двадцатидневное), БПК<sub>полн</sub> (полное, когда окисление заканчивается). По нормам БПК<sub>полн</sub> не должно превышать в водоемах первой категории 3 мг O<sub>2</sub>/л, второй — 6 мг O<sub>2</sub>/л. БПК промышленных стоков в зависимости от производства и состава стоков составляет 200—3000 мг O<sub>2</sub>/л. Это значит, что при сбросе таких стоков со-

Таблица 9. Показатели БПК и ХПК для некоторых органических соединений (в мг O<sub>2</sub>/г)

Вещество	БПК <sub>по.ли</sub>	ХПК
<i>Органические кислоты и их соли</i>		
Аццинат натрия	1,02	1,272
Акриловая	0,83	1,33
Бензойная	1,61	1,965
Гликолевая	0,453	0,631
Канифольное масло (раствор смоляных кислот, в основном абетиновой кислоты)	1,2	2,2
Метакриловая	1,09	1,67
Монохлоруксусная	0,3	0,592
Муравьиная	0,276	0,35
Пальмитиновая	2,03	2,87
Пропионовая	1,132	1,51
Стеариновая	1,79	2,94
o-Сульфобензойная	0,118	1,11
Терефталевая	1,15	1,44
Уксусная	0,86	1,065
Формат натрия	0,177	0,216
Фталевая	1,0	1,44
<i>Углеводороды</i>		
Бензол	1,15	3,02
Бензин (крекинга)	0,11	3,54
Мазут	0,33	3,3—3,66
Нефть (туймазинская)	0,43	3,58—4,3
Толуол	1,1	1,87
<i>Фенолы</i>		
Фенол	1,18	2,38
n-Октилфенол	1,103	2,52—2,95
Трихлорфенолят меди	0,7	0,843
Крезолы	1,56	2,52
Пирокатехин	1,465	1,89
Резорцин	1,495	1,89
Гидрохинон	0,458	1,89
<i>Поверхностно-активные вещества и меркаптаны</i>		
Алхилсульфонат	0,738	1,968
ОП-10	0,67	2,12
Сульфанола НП-3	1,15	2,37
Сульфанола НП-1	0,719	1,946
Трет-Додецилмеркаптан	2,25	3,19

держание кислорода в водоеме значительно уменьшается либо он потребляется полностью. Это вызывает гибель планктона, бентоса, рыбы и других организмов, живущих в водоеме и нуждающихся в кислороде. Одновременно усиленно развиваются анаэробные микроорганизмы, биологическое равновесие нарушается, возникает загнивание водоема. Следовательно, необходима очистка стоков до такой степени, чтобы при сбросе их



в водоемы и смешении с водой водоема БПК соответствовало норме, установленной санитарными правилами.

Для нормирования содержания вредных веществ в воде водоема применяют три лимитирующих показателя вредного действия (пороговые концентрации, мг/л). Санитарно-токсикологический показатель лимитирует токсическое действие данного вещества на людей и животных; общесанитарный — нормирует влияние этого вещества на природные свойства водоема и его способность обезвреживать органические вещества; органолептический — характеризует вкус, запах, цвет воды водоема после смешения со сточными водами.

Предельно допустимой концентрацией (ПДК) вредного вещества в воде водоемов, используемой для питьевых и культурно-бытовых целей, считается максимальная концентрация, которая не оказывает прямого или опосредованного влияния на здоровье настоящего и последующих поколений, выявляемого современными методами исследования, при воздействии на организм человека в течение всей жизни и не ухудшает гигиенические условия водопользования.

Критерий качества (пригодности) воды для рыбохозяйственного водопользования определяется наличием в воде условий, обеспечивающих запасы промысловых рыб и других водных организмов и определенный уровень их уловов. Предельно допустимой считается концентрация вещества, которая не влияет отрицательно на санитарный режим водоема и водные организмы наиболее слабого биологического звена по отношению к данному веществу.

ПДК вещества в воде водоемов устанавливают по тому показателю вредного действия (санитарно-токсикологическому, общесанитарному, органолептическому), которому соответствует наименьшая пороговая или подпороговая (для санитарно-токсикологического) концентрация (табл. 10). Этот показатель определяет наиболее вероятное неблагоприятное действие наименьших концентраций загрязняющего вещества и называется лимитирующим показателем вредного действия. Нормирование веществ по одному из таких показателей создает известный запас надежности по двум другим показателям.

Со сточными водами в водоем обычно сбрасывается не одно, а несколько вредных веществ. В этом случае при нормировании учитывают совместное действие вредных веществ, для которых уже разработаны и обоснованы ПДК.

В соответствии с «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения» качество воды водоема после сброса в него сточных вод должно соответствовать следующим основным требованиям: количество растворенного в воде кислорода — не менее 4 мг/л; БПК<sub>полн</sub> при 20 °С — не выше 3 мг/л; содержание взвешенных веществ в воде после сброса сточных вод не должно увеличиваться более чем на 0,25 и 0,75 мг/л для водоемов соответственно первой и второй категорий; минеральный осадок —

Таблица 10. Пороговые концентрации некоторых органических веществ и сернистых соединений, мг/л

Вещество	Пороговые концентрации, влияющие на			ПДК в воде водоемов	
	органолептические свойства воды	санитарный режим водоема	организм животных	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	рыбохозяйственного водопользования
Нефть					
многосернистая	0,1	3	—	0,1*	0,05**
прочая	0,3	3	300	0,3*	Нефть и нефтепродукты в растворенном и эмульгированном состоянии
Мазут	0,3	3	—	0,3*	
Бензин	0,1	—	—	0,1*	
Керосин	0,1	—	—	0,1*	
Нафтеновые кислоты	0,3	100	200	0,3*	—
Масло соляровое	—	—	—	—	0,01**
Бензол	5,0	25	0,5	0,5**	0,05**
Толуол	0,5	25	200,0	0,5*	0,5*
Ксилолы	0,05	1	0,1	0,05*	0,05*
Стирол	0,14	10	1000	0,1*	0,1*
Этилен	0,5	10	1,5	0,5*	—
Пропилен	0,5	10	1,5	0,5	—
Фенол	1,0	—	10,0	0,001*	0,001*
Фенолы					
сланцевые	0,05	0,1	77,0	0,025*	—
нелетучие	0,14	1,0	1400	0,14*	—
Соли сероводородной кислоты (в пересчете на сульфиды)	0,1	Отсутствуют	—	Отсутствуют***	
Меркаптаны	0,001	—	—	0,001**	—

\* Нормируется по органолептическому показателю вредного действия.

\*\* То же, по санитарно-токсикологическому (на организм животных).

\*\*\* То же, по общесанитарному.

не более 1000 мг/л, в том числе хлориды — 350, сульфаты — 500 мг/л; запахи и привкусы воды должны отсутствовать, кислотность воды —  $6,5 \leq \text{pH} \leq 8,5$ ; на поверхности воды не должно быть плавающих примесей, пленок, пятен масел, нефтепродуктов; в воде не должны содержаться ядовитые вещества в концентрациях, оказывающих вредное действие на людей и животных. Категорически запрещается сбрасывать в водоемы радиоактивные сточные воды. Выполнение этих требований обязательно для проектировщиков, строителей и эксплуатационников. За их соблюдением установлен надзор, и виновные в их нарушении наказываются по закону. Правила ориентируют на преимущественное сокращение объемов сточных вод с вредными примесями путем внедрения прогрессивных технологий и водооборотных циклов.

### 2.3. СОКРАЩЕНИЕ ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ

Производства органических веществ из углеводородов нефти и газа (нефтехимическая и химическая промышленность) и производства топлив, масел, углеводородного сырья химических процессов (нефтеперерабатывающая промышленность) относятся к водоемким. Большую часть воды расходуют для охлаждения и конденсации продуктовых потоков. В значительной части технологических процессов воду используют как растворитель или вводят в виде пара. Воду применяют и как реагент химических реакций.

На современных отечественных предприятиях удельный расход свежей и количество сточных вод соответствуют показателям, достигнутым на аналогичных зарубежных заводах. На НПЗ Канады норма образования сточных вод составляет, например, 0,8—1,58 м<sup>3</sup>/т. В Западной Европе на заводах топливного профиля достигнут весьма низкий расход свежей воды — 0,07—0,13 м<sup>3</sup>/т, количество сточных вод — 0,12—0,15 м<sup>3</sup>/т. Однако эти показатели существенно различны для однотипных предприятий. Расход оборотной воды также колеблется в широких пределах: от 0,88 до 28,8 м<sup>3</sup>/т в Канаде и от 0,14 до 36,8 м<sup>3</sup>/т в Западной Европе. Средний удельный расход свежей воды на отечественных заводах топливного и топливно-масляного профиля — 1,03—1,3 м<sup>3</sup>/т, для новых предприятий расход планируется на уровне лучших действующих заводов — 0,12 м<sup>3</sup> на 1 т нефти. Основные пути улучшения водообеспечения промышленных предприятий следующие:

разработка новых технологий, характеризующихся сокращением потребляемой воды и образующихся загрязненных стоков либо полным исключением воды из технологических операций; создание локальных систем обезвреживания стоков отдельных производств, включающих извлечение из них и утилизацию ценных компонентов, подготовку очищенной воды к повторному использованию;

организация замкнутых водооборотных систем, включая сбор и использование очищенных сточных вод, ливневых вод и атмосферных осадков с территории предприятий.

Существенное снижение водопотребления достигается при замене водяного охлаждения воздушным. Действующими в отрасли нормами технологического проектирования водяное охлаждение допускается лишь в тех случаях, когда по каким-либо причинам воздушное охлаждение невозможно. Аппараты воздушного охлаждения могут быть использованы вместо градирен для отвода избыточного тепла воды. Градирни открытого типа сложны в эксплуатации, в обычных условиях унос капельной влаги из градирен достигает 0,3% и более, при этом в районе градирен загрязняются воздушный бассейн и почва. Особенно эффективны закрытые оборотные системы с аппаратами воздушного охлаждения высокозаствывающих продуктов.

Воздушное охлаждение позволяет сократить потребность в охлаждающей воде на действующих предприятиях на 60—75% и следовательно, объем сточных вод — на 25—45%. Соответственно снижаются потери сырья, основных и побочных продуктов, уменьшаются капитальные затраты и эксплуатационные расходы на водопотребление и водоотведение (канализацию).

Водопотребление снижается также при замене барометрических конденсаторов смешения (для создания вакуума) поверхностными аппаратами. Расход охлаждающей воды при этом сокращается в 3—4 раза, экономится энергия на перекачку воды, уменьшаются газовые выбросы в атмосферу.

Экономии воды способствует комбинирование процессов, так как жесткие связи по сырью между блоками установок позволяют устранить промежуточное охлаждение продуктовых потоков, а избыточное тепло на одном блоке утилизировать на других. Например, удельный расход воды на комбинированной установке ЛК-6у на 6,21 м<sup>3</sup>/т ниже, чем на трех установках ЭЛОУ-АТ-2, несмотря на более сложную технологическую схему комбинированной установки.

Расход воды снижается при повторно-последовательном использовании охлаждающей воды как на отдельных технологических установках, так и на смежных установках и некоторых объектах общезаводского хозяйства. Особенно эффективно оно в случае предварительной стабилизации свежей и оборотной воды против выпадения и разложения солей жесткости или специальной химической водоочистке свежей воды. Воду при этом можно нагревать до более высоких температур, так как накипь на трубах не образуется, а перед поступлением на градирню предварительно охлаждать с утилизацией тепла для отопления помещений, теплиц или производства холода. При такой схеме расход воды уменьшается в несколько раз.

Различный качественный и количественный состав загрязнений, поступающих в воду, не позволяет создать универсальный метод очистки сточных вод. При разработке мало- и безотходных технологий необходимо решать задачу и создания бессточных производств, т. е. замкнутых водооборотных циклов. Основу замкнутых систем водного хозяйства составляют локальные замкнутые системы технического водоснабжения.

С созданием крупнокомбинированных установок на нефтеперерабатывающих заводах, крупных комплексов на нефтехимических предприятиях сооружение локальных систем оборотного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод экономически выгодно. В этом случае снижаются затраты на биологическую очистку сточных вод, улучшается контроль за их качеством, сокращаются потери продуктов, уменьшается загрязненность окружающей среды. Экономически целесообразна децентрализация оборотного водоснабжения на действующих заводах с подключением к оборотным системам ограниченного числа

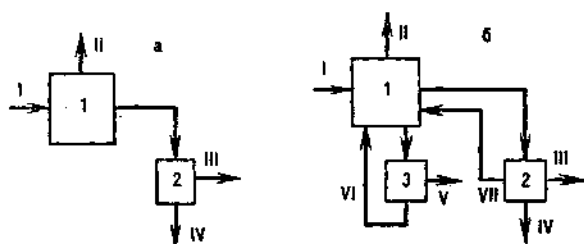


Рис. 28. Схемы водообеспечения промышленных предприятий:

*a* — прямоточная; *б* — оборотная; *I* — предприятие; *2* — очистные сооружения; *3* — охлаждательные установки; *I* — вода из источника; *II* — безвозвратные потери воды; *III* — вода, удаляемая со шламом; *IV* — вода, сбрасываемая в водоем; *V* — потери воды на испарение и унос; *VI* — оборотная вода после охлаждательных установок; *VII* — то же, после очистных сооружений

технологических установок. При рассредоточении оборотного водоснабжения и уменьшении объема циркулирующей воды можно использовать герметизированные напорные системы водооборота и канализации сточных вод.

На ряде предприятий США и Западной Европы предусмотрены отдельные системы канализации: ливневая, хозяйственно-фекальная, условно чистая для ливневых вод и несколько производственных. Это позволяет распределять сточные воды с учетом степени их загрязненности, качества и свойств загрязнителей, выбирать наиболее оптимальные и дешевые методы очистки для возвращения в оборотные системы. Некоторые типы вод, например слабощелочные и слабокислые, целесообразно отводить в одну систему для их взаимной нейтрализации и экономии реагентов.

Сточные воды, содержащие нефтепродукты, не следует смешивать со сточными водами, содержащими вещества, способные образовывать трудно разрушаемые эмульсии, стойкую пену или увеличивать потери от испарения.

Оптимальное решение проблемы предотвращения загрязнения водоемов и уменьшения дефицита воды — создание экономически рациональных замкнутых систем водного хозяйства предприятий.

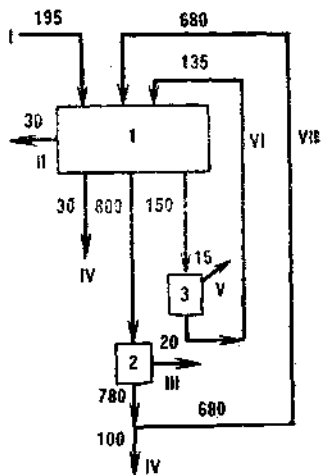
#### 2.4. ОРГАНИЗАЦИЯ ВОДОБОРОТНЫХ ЦИКЛОВ

Основной путь уменьшения сброса в водоемы загрязненных и условно чистых вод — повторное их использование, т. е. организация оборотного водообеспечения.

При прямоточном водообеспечении вся забираемая из водоема вода после использования в технологическом процессе возвращается в водоем за исключением безвозвратных потерь в производстве и потерь со шламом на очистных сооружениях (рис. 28, *a*).

Широкое распространение получило повторное использование сточных вод после их очистки (рис. 28, *б*). Незагрязненные

Рис. 29. Балансовая схема водопотребления и водоотведения промышленного предприятия (см. обозначения на рис. 28, а, б). Цифры на стрелках показывают расходы воды в м<sup>3</sup>/ч.



нагретые сточные воды поступают на охлаждающие установки (градирни, охлаждающие пруды), а затем возвращаются в оборотную систему водообеспечения. Загрязненные сточные воды поступают на очистные сооружения. После очистки часть отработанных сточных вод подают в систему оборотного водообеспечения, если их состав удовлетворяет нормативным требованиям. Балансовая схема водопотребления и водоотведения на промышленном предприятии приведена на рис. 29.

Для возвращения в производство всех отработанных вод предприятия разрабатывают замкнутые системы водообеспечения. В каждой отрасли эту задачу решают по-разному с учетом специфики производств, однако основные принципы формирования замкнутых систем водообеспечения для всех отраслей общие. Это учет технологических особенностей предприятий, имеющих источники свежей воды и ее качества, наличия источников загрязнения и возможных потребителей отходов производства, а также климатических, рельефных и других особенностей промышленного региона в целом.

Исходя из существующего технического уровня отраслей, повторно используется 92—98% воды. В отдельных производствах этот показатель достиг 100%, т. е. воду используют многократно без сброса загрязненных стоков в водоемы, а свежую воду добавляют в связи с естественной убылью (испарение, химическое превращение и др.). Так, на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности оборотные системы обеспечивают 91% производственных потребностей в воде. На Мажейкском, Кременчугском, Лисичанском нефтеперерабатывающих заводах использование оборотной воды приближается к 100%. Замкнутые системы на действующих предприятиях внедряют поэтапно с постепенным увеличением оборотного водообеспечения.

Однако переход от частичных оборотных систем к полностью замкнутым оборотным системам связан не только с дополнительными капитальными затратами на строительство соответствующих очистных сооружений, но и с решением двух основных задач: устранение минерализации и покрытие потерь оборотной воды.

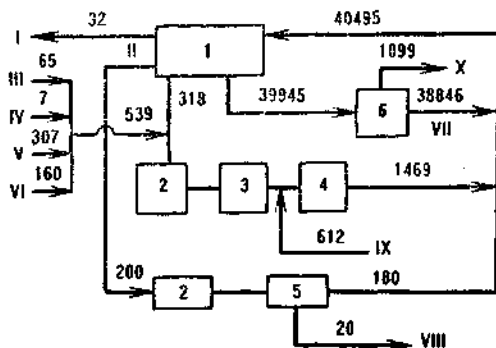


Рис. 30. Балансовая схема водоснабжения и канализации на нефтеперерабатывающем заводе с нефтехимическим уклоном без сброса сточных вод:

1 — предприятие (мощность 12 млн. т нефти в год); 2 — установка механической очистки; 3 — установка биохимической очистки; 4 — установка доочистки; 5 — установка термического обезвоживания; 6 — градирни; I — потери в процессе производства; II — сточные воды с установки подготовки нефти; III — свежая вода на промышленные нужды; IV — хозяйственно-питьевая вода на промышленные нужды; V — технологический конденсат; VI — паровой конденсат; VII — сточные воды; VIII — потери воды с солями; IX — биохимически очищенные сточные воды; X — регулируемый сброс сточных вод (продувка градирен). Цифры на стрелках показывают расход воды в м<sup>3</sup>/ч

При циркуляции в системе часть воды испаряется в градирнях, с поверхности открытых прудов и очистных сооружений, при удалении шламов и осадков, теряется в результате участия в химических реакциях, подвергается различным физико-химическим воздействиям, в том числе упариванию, в результате чего в ней увеличивается концентрация солей и накипеобразующих соединений. При многократном использовании в воде накапливаются механические взвеси, различные коррозионно-агрессивные соединения и микроорганизмы. Все это вызывает интенсивное отложение накипи и коррозию конденсационно-холодильного оборудования, ухудшает теплопередачу. Из-за увеличения содержания в воде солей, в том числе солей кальция и магния, других примесей требуются вывод части воды и замена ее свежей. С этой целью осуществляют так называемую подпитку, или продувку системы. Взамен сброшенной из водоема забирают свежую воду. Покрыть потери оборотной воды можно за счет бытовых сточных вод, а также дождевых и паховодных вод после предварительной их подготовки.

На рис. 30 приведена балансовая схема водообеспечения нефтеперерабатывающего завода с нефтехимическим уклоном. В этой схеме для подпитки водооборотных систем используют биохимически очищенные городские сточные воды; предприятие работает практически без забора свежей воды и сброса сточных вод в водоем.

При уменьшении количества воды в системе снижается потребность в подпитке и небольшое количество подпиточной воды можно брать из водоема без возврата. Новые системы замкнутого водообеспечения проектируют с забором на подпитку не-

большого количества воды из водоема, но без сброса в него сточных вод. Сильноминерализованную воду уничтожают известными способами (см. с. 109).

В головном институте ВНИИВОДГЕО разработаны основные положения создания замкнутых водооборотных систем: разработка научно обоснованных требований к качеству воды, используемой во всех технологических процессах и операциях, и получаемой продукции; внедрение воздушного охлаждения вместо водяного; многократное использование воды в различных или однотипных операциях и получение небольшого объема максимально загрязненных сточных вод, обезвреживание которых возможно достаточно эффективными локальными методами очистки; использование воды для очистки газов только в случае извлечения из газов и утилизации ценных компонентов; обязательная регенерация отработанных кислот, щелочных и солевых растворов и использование извлекаемых продуктов в качестве вторичного сырья; применение принципа противотока воды и сырья, многоступенчатой промывки либо ступенчатого водяного охлаждения; обязательный учет токсикологической и эпидемиологической характеристик очищенной оборотной воды и ее влияния на человека.

При организации оборотного водообеспечения предусматривают методы борьбы с карбонатными отложениями, биологическими обрастаниями, коррозией оборудования, а также методы подготовки подпиточной воды.

Накапливающиеся в оборотной воде соли образуют на теплообменной поверхности так называемые *карбонатные отложения*, более чем на 50% состоящие из карбоната кальция. Основные методы борьбы с ними — обработка охлаждающей воды кислотой (обычно серной) для снижения общей щелочности воды; фосфатирование путем введения в воду раствора гексаметафосфата натрия, тормозящего процессы кристаллизации и осаждения карбоната натрия на стенках аппаратуры; обработка воды магнитным полем, воздействие которого вызывает быстрый рост кристаллов карбонатных и других отложений, которые сорбируют на своей поверхности ионы карбонатов кальция и магния, растут и выпадают в виде шлама, легко уносимого потоком.

Разработаны методы непосредственного удаления накапливающихся солей из оборотных вод. Например, с помощью аммиачной воды интенсифицируется оседание карбоната кальция на зернах контактной массы (кварцевого песка, мраморной крошки). Зерна песка или мрамора, покрытые отложениями карбоната кальция, можно использовать как сырье для получения высококачественной извести, кальциевой селитры или для нейтрализации кислых стоков на этом же предприятии.

При оборотном водоснабжении возникает проблема борьбы с биологическими обрастаниями. Разнообразные живые существа (бактерии), проникая из открытых водоемов в систему обо-



ротного водоснабжения, поселяются на любой твердой поверхности, соприкасающейся с водой, развиваются, образуют поселения, называемые биологическими обрастаниями; сами организмы называются биогентами. Допустимой считается скорость развития биологических обрастаний теплообменных аппаратов и трубопроводов в оборотной воде не выше  $0,07 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , т.е. в течение месяца толщина нарастающего слоя должна быть не более  $0,05 \text{ мм}$ . Для борьбы с бактериальными биогентами применяют хлор, а для уничтожения водорослей — медный купорос. Дозы и периодичность хлорирования определяют на основе лабораторных исследований оборотной воды. Водоросли развиваются в основном в теплый период года. Поэтому купоросом обрабатывают воду 3—4 раза в месяц в период с апреля по октябрь.

Содержащиеся в оборотной воде соли и другие примеси вызывают *коррозию оборудования*. Хлориды ускоряют коррозию вследствие увеличения кислотности воды и их разрушающего действия на пассивирующие пленки; сульфаты агрессивно действуют на бетон. Диоксид углерода замедляет образование защитных пленок. Для защиты от коррозии в оборотных системах применяют различные ингибиторы. Процесс коррозии приостанавливают хромат и бихромат калия. Они же замедляют биологические обрастания. Для снижения коррозии воду обрабатывают также фосфатами, которые образуют пленку, изолирующую металл от воды. В отличие от хроматов фосфаты благоприятствуют развитию биологических обрастаний, поэтому эти химикаты иногда применяют совместно. Один из способов защиты металла от коррозии — защитные покрытия смолами, красками, лаками и эмалями, однако они недолговечны и восстановить их можно только во время ремонта.

Для предотвращения и удаления карбонатных отложений и биологических обрастаний систему оборотного водообеспечения систематически очищают механическим способом, гидропневматической промывкой или с помощью химических реагентов.

Таким образом, полностью замкнутая система водообеспечения предполагает постоянный количественный и качественный состав воды, предотвращение коррозии оборудования, загрязнения системы как минеральными, так и биологическими отложениями, отсутствие сброса загрязненных вод в водоемы, ликвидацию сбросов другими способами.

## 2.5. ПОДГОТОВКА ПОДПИТОЧНОЙ И ОБОРОТНОЙ ВОДЫ

Для восполнения потерь воды, вызванных испарением на градирнях, капельным уносом, утечками, а также продувками оборотных систем, необходима свежая подпиточная вода, которую частично забирают из водоемов, а частично восполняют дождевыми и паводковыми водами. Для этой цели можно использо-

Таблица 11. Ограничения по содержанию примесей в свежей и оборотной воде, предусмотренные нормами проектирования

Показатели	Свежая вода	Оборотная вода	
		первая система	вторая система
Содержание взвесей, мг/л	25	25	
То же, в период паводка	100	—	
Содержание нефтепродуктов (экстрагируемые $CCl_4$ ), мг/л	—	25	15
Общее солесодержание, мг/л	500	2000	
в том числе:			
сульфаты	130		500
хлориды	50		300
Карбонатная (временная) жесткость, мг-экв/л	2,5	5	
Постоянная жесткость, мг-экв/л	3,3	15	
БПК <sub>полн</sub> , мг $O_2$ /л	10	25	
pH		7—8,5	

вать также очищенные стоки, например хозяйственно-бытовые, а также оборотную воду из систем соседних предприятий.

На ряде нефтеперерабатывающих заводов водообеспечение осуществляется на базе двух систем. Первая система предназначена для охлаждения и конденсации светлых и темных нефтепродуктов (углеводороды  $C_5$  и выше), вторая — продуктов, вырабатываемых на газоперерабатывающих и газофракционирующих установках (углеводороды не выше  $C_4$ ), где требуются более низкие температуры охлаждения. На установках, загрязняющих воду специфическими веществами, используют локальные системы водообеспечения. Количество свежей подпиточной воды составляет 3—5% от циркулирующей воды, в летнее время — 7—10%.

В табл. 11 приведены ограничения по содержанию примесей в свежей и оборотной воде, предусмотренные нормами проектирования. На большинстве предприятий состав свежей подпиточной воды соответствует приведенным нормам, и ее подвергают механической очистке (фильтрации) только в период паводка, в остальное время фильтры используют для промежуточной очистки части оборотной воды (около 10% ее расхода). Эффективность работы оборотных систем в значительной степени зависит от качества водоподготовки.

Специального решения требует вопрос опреснения вод с повышенным солесодержанием, например, артезианской (1900 мг/л), смеси речной и морской (5840 мг/л), морской (15,5 г/л).

Обессоливание воды дистилляцией — хорошо освоенный, но энергоемкий процесс. Весьма перспективны и уже широко применяются электролиз и обратный осмос. Дистилляционное опреснение используют на высокопроизводительных станциях и для сильноминерализованных вод (более 10 г/л). Мембранные ме-

тоды обессоливания применяют для опреснения вод с содержанием солей до 15 г/л. В ряде случаев хорошие результаты достигаются при комбинации дистилляции и электролиза или обратного осмоса. Широкое распространение получило обессоливание воды с применением ионитов. Ионный обмен — основной метод приготовления глубокообессоленной воды.

С переходом оборотных систем на беспродувочный режим работы ужесточаются ограничения по загрязненности подпиточных и оборотных вод. Более глубокая очистка от загрязнений, чем при фильтрации, достигается с применением физико-химических методов водоподготовки. Перспективно сочетание процессов коагуляции с применением флокулянтов — полиэлектролитов. Контактное фильтрование с использованием глинозема (5—20 мг/л) и анионного полиэлектролита (0,5—1 мг/л) позволяет снизить содержание взвесей в подпиточной воде со 100—150 до 1—4 мг/л. Полиэлектролиты не только интенсифицируют отделение примесей, но и играют роль антиадгезионных присадок для отложений и накипи. Они нетоксичны для микрофлоры биологически очищаемых вод.

Применение 0,5—1 мг/л полиэлектролитов (катионных — полиэтиленимина, четвертичных аммониевых соединений, анионных — полиакрилатов) позволяет свести к минимуму использование глинозема, который образует отложения на поверхности теплообменных аппаратов, или вообще обходиться без него.

С целью снижения карбонатной жесткости воду подвергают реагентной обработке (подкисление, фосфатирование). Однако при этом повышается агрессивность воды, особенно по отношению к бетону, увеличиваются биообрастания и шламообразование. В качестве антинакипных, ингибирующих и диспергирующих реагентов применяют фосфорные эфиры полиспиртов. Они позволяют избежать накипи при солесодержании оборотной воды до 3000 мг/л и рН до 9; при их использовании не требуется обязательная проудвка системы.

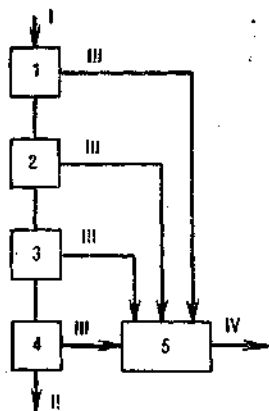
В США и Голландии разработана схема реагентной водоподготовки с применением комплексных реагентов (4—10 мг/л), которые являются в основном ингибиторами пленкообразующего типа.

Типовая схема комплексной водоподготовки, разработанная для отечественных заводов, включает фильтрацию, ингибирование и антибактериальную обработку (хлорирование, купоросирование). Для борьбы с коррозией и накипеобразованием рекомендован ингибитор ИКБ-4 в нескольких модификациях, применение которого позволяет снизить скорость коррозии и образование накипи на 55—80%, осадков — на 70—80%, расход оборотной воды — на 30% (в результате повышения коэффициента теплопередачи).

В производственном объединении «Нижекамскнефтехим» для обеспечения беспродувочной работы систем водоснабжения применена цинкбихроматполифосфатная смесь ЦБФ2-3-3. Она

Рис. 31. Общая схема очистки сточных вод:

1 — установка механической очистки; 2 — установка биохимической или физико-химической очистки; 3 — установка доочистки; 4 — установка по обеззараживанию сточных вод; 5 — сооружения по обработке осадка; I — неочищенные сточные воды; II — очищенные сточные воды; III — осадок или избыточная биомасса; IV — обработанный осадок



обладает моющим действием, эффективна при относительно высокой жесткости воды и солесодержании более 2000 мг/л. Эта смесь позволяет снизить скорость образования накипи и коррозии на 94—99%, предотвратить биокоррозию, почти в три раза сократить потребление свежей воды для подпитки оборотных систем, на десятки миллионов кубометров уменьшить сброс продувочных вод, улучшить показатели работы конденсационнохолодильного оборудования, сократить его простои, связанные с ремонтом и очисткой.

Для ингибирования оборотной воды эффективна также смесь ортофосфорной кислоты и сульфата цинка. Скорость коррозии в ее присутствии стабилизируется на уровне 0,03—0,05 мм/год, образование осадка уменьшается на 75%.

Антибактериальную обработку воды хлором проводят таким образом, чтобы его остаточное содержание, определяемое после наиболее удаленного аппарата, не превышало 0,2 мг  $Cl_2$ /л. Одновременно добавляют купорос (4 мг  $Cu$ /л) в расчете на часовой расход оборотной воды. Такая обработка воды в сочетании с ингибированием обеспечивает нормальный теплообмен на установках и значительно снижает потребность в охлаждающей воде.

## 2.6. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Методы очистки сточных вод можно разделить на три группы: механические, физико-химические, биохимические.

В комплекс очистных сооружений, как правило, входят сооружения механической очистки. В зависимости от требуемой степени очистки вод включают сооружения физико-химической или биохимической очистки, а при более высоких требованиях — глубокой очистки. Очищенные сточные воды обеззараживают, образующийся на всех стадиях очистки осадок или избыточная биомасса поступают на сооружения по обработке осадка (рис. 31). Очищенные сточные воды направляют в оборотные системы водообеспечения или сбрасывают в водоем. Обработанный осадок утилизируют, уничтожают или складывают.

## 2.6.1. Механические и физико-химические методы

Механические методы очистки промышленных сточных вод применяются для выделения нерастворимых минеральных и органических примесей — взвешенных частиц размером более 5—10 мкм. Для удаления более легких частиц необходимо их предварительное укрупнение.

Сточные воды сначала поступают на решетки комплекса очистных сооружений для задержания содержащихся в них крупных примесей. Решетки представляют собой металлическую раму, внутри которой установлен ряд параллельных стержней, поставленных на пути движения сточных вод. Расстояние между стержнями — 16 мм. От задержанных отбросов решетки очищают с помощью механизмов. Снятые отбросы по транспортеру отправляют в дробилку, а измельченные подают в канал перед решетками.

**Отстаивание.** Грубые минеральные примеси и 90—95% плавающих нефтепродуктов задерживаются в *песколовках*, которые представляют собой горизонтальные (прямоугольные и круглые в плане) резервуары, выполненные из сборного или монолитного железобетона. В дне песколовки предусмотрен приямок, где собирается выпавший осадок. Этот осадок удаляют из приямка гидравлическим или гидромеханическим способом в песковые бункеры либо на песковые площадки. Обезвоженный песок при надежном обеззараживании можно использовать при производстве дорожных работ и изготовлении строительных материалов.)

Для очистки сточных вод, содержащих более 100 мг/л неэмульгированных углеводородов (нефть, нефтепродукты), а также мелкие минеральные примеси, применяют *нефтеловушки* разнообразных конструкций. Простейшие из них представляют собой прямоугольные резервуары, в которых происходит разделение нефти и воды за счет разности их плотностей.) В последнее время распространение получили нефтеловушки с параллельными перегородками и особенно с рифлеными пластинами. При прохождении сточных вод между пластинами капли нефти всплывают к верхней пластине, где коалесцируют в более крупные капли, которые перемещаются вверх и сливаются, образуя слой, непрерывно снимаемый с поверхности жидкости нефтеотводящей трубой. Такие нефтеловушки можно перекрывать, исключив загрязнение воздуха и потери в результате испарения.

Созданы *пластинчатые сепараторы тонкослойного отстаивания* с глубиной воды 40—140 мм, тогда как в обычных нефтеловушках она достигает 2 м. Сепараторы тонкослойного отстаивания имеют в 4—5 раз меньшие строительные объемы, позволяют снизить остаточное содержание нефтепродуктов до 50—120 мг/л. Применение их ограничивается высокой вязкостью улавливаемых продуктов.

Для очистки сточных вод, загрязненных жирами, маслами, смолами, применяют жироловки, масло- и смолоотстойники. Для уменьшения вязкости смолы загрязненную воду перед откачкой подогревают паром до 60 °С.

Дополнительную гравитационную очистку сточных вод и усреднение их состава проводят в усреднителях (железобетонных прямоугольных в плане резервуарах) или радиальных отстойниках, которые оборудуют устройствами для сбора нефтепродуктов и сгребания осадка. Основная масса взвешенных частиц (40—60%) выпадает в осадок в течение 1,5 ч отстаивания. После очистки в прудах дополнительного отстаивания остаточное содержание нефтепродуктов составляет 70—100 мг/л, т. е. снижается еще на 30—50%.

(*Вертикальные отстойники* применяют при расходе сточных вод до 10 тыс. м<sup>3</sup>/сут. При большем расходе используют горизонтальные или радиальные отстойники длиной 24—36 м, шириной 6—9 м, рабочей глубиной 3—4 м, диаметром радиальных отстойников 18—54 м.)

(*Горизонтальные отстойники* (рис. 32, а) применяют при расходе сточных вод более 15 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Они оборудованы скребковыми механизмами, сдвигающими выпавший осадок в приямок. Объем приямка равен двухсуточному количеству выпавшего осадка.)

*Радиальные отстойники* (рис. 32, б) используют при расходе сточных вод более 20 тыс. м<sup>3</sup>/сут. По сравнению с горизонтальными они отличаются простотой и надежностью в эксплуатации, экономичностью, позволяют строить сооружения большой производительности. Недостаток — наличие подвижной фермы со скребками.)

Известны радиальные отстойники трех конструктивных модификаций — с центральным впуском, периферийным впуском и вращающимися сборно-распределительными устройствами. Наибольшее распространение получили отстойники с центральным впуском жидкости (см. рис. 32, б). Воду после отстаивания собирают в сборном периферийном лотке и отводят из отстойника. Выпавший осадок с помощью вращающегося механизма сгребают в центральный приямок осадка и периодически отводят из отстойника в сооружения по обработке осадка. При реконструкции отстойников с целью повышения их производительности и эффективности работы перед выпуском в сборный лоток по периметру отстойника устанавливают полочные модули (из пластмасс или асбестоцементных пластин). В этих модулях поток сточных вод с помощью пластин рассекается на несколько потоков. Работа отстойников таких конструкций основана на принципе тонкослойного отстаивания, повышающего производительность и эффективность работы отстойников. Однако для их создания требуются дополнительные капитальные и эксплуатационные затраты.

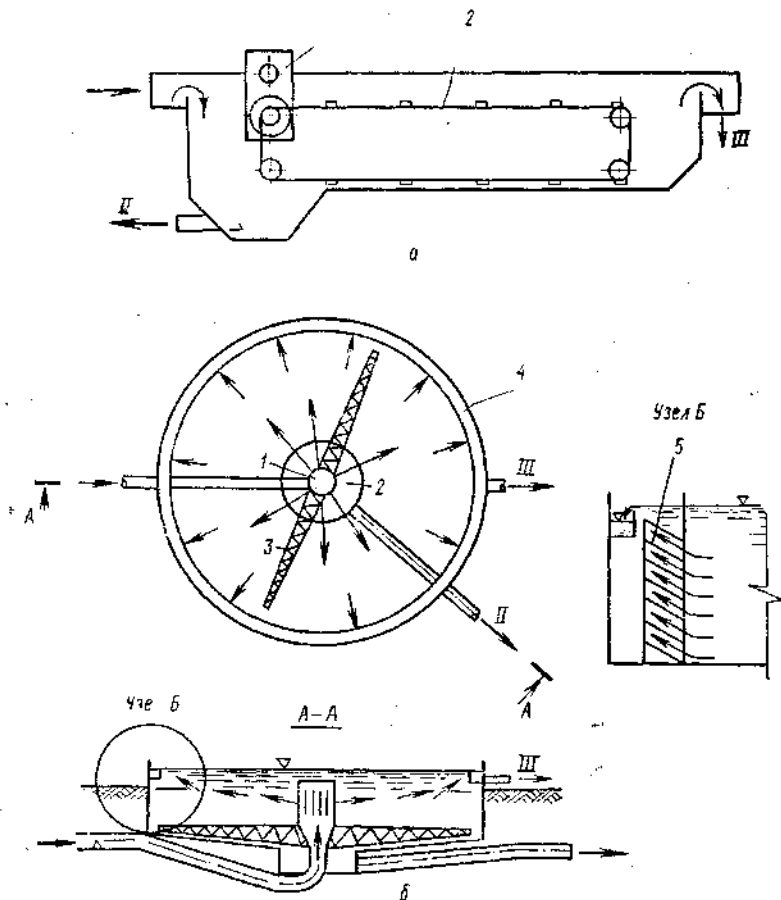


Рис. 32. Отстойники:

а — горизонтальный; 1 — привод скребкового механизма; 2 — скребковый механизм; б — радиальный; 1 — центральная труба; 2 — приямок для осадка; 3 — вращающийся механизм для сгребания осадка; 4 — сборный периферийный лоток; 5 — полочные блоки; I — сточные воды; II — осадок; III — осветленные сточные воды

**Фильтрация.** Эмульгированные углеводороды и взвеси удаляют фильтрацией на кварцевом песке, дробленом антраците, кварце, мраморе, керамической крошке, доломите, магнетите, полимере и т. д.)

(Песчаные фильтры — стальные вертикальные или горизонтальные резервуары, загруженные кварцевым песком слоем 1 м и работающие под давлением 0,6 МПа. Скорость фильтрации 5—12 м/ч. Эффективность очистки 30—36%. Остаточное содержание нефтепродуктов 45—55 мг/л. Низкая эффективность очистки связана с загрязнением фильтрующей насадки органическими веществами, которые не удается удалить при промывке.)  
Технология промывки фильтра, разработанная БашНИИ НП

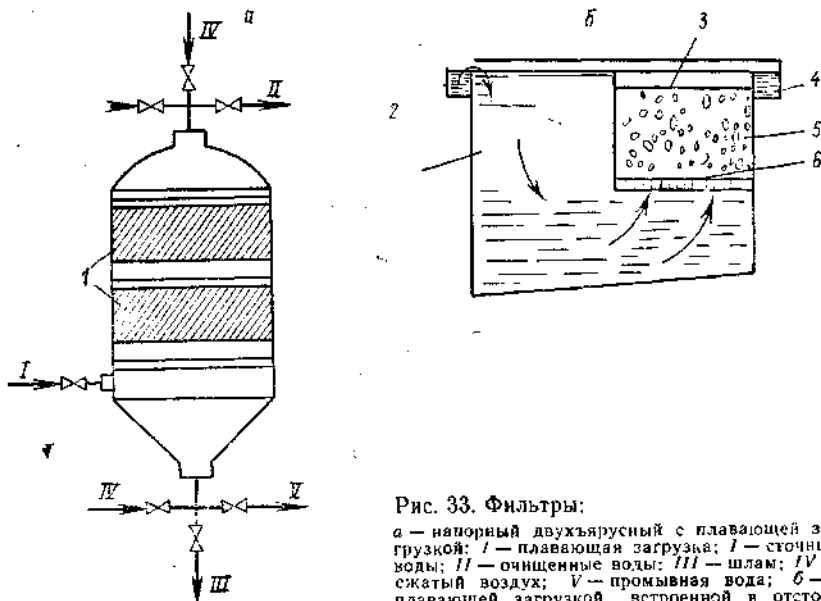


Рис. 33. Фильтры:

а — напорный двухъярусный с плавающей загрузкой: 1 — плавающая загрузка; I — сточные воды; II — очищенные воды; III — шлам; IV — сжатый воздух; V — промывная вода; б — с плавающей загрузкой, встроенной в отстойник: 1 — зона отстаивания; 2 — лоток для подачи сточной воды; 3 — решетка; 4 — лоток для отвода воды; 5 — плавающая загрузка; 6 — дырятое дно фильтра

(продувка воздухом, промывка горячей, а затем осветленной водой), позволяет повысить эффективность этих фильтров и снизить концентрацию нефтепродуктов в очищаемой воде до 30—40 мг/л.

(Имеются фильтры с плавающей загрузкой из полистирола — однослойные и двухслойные, а также встроенные в отстойники (рис. 33, а, б). Скорость фильтрации 0,6—2 м/ч. Для регенерации зернистых фильтрующих материалов проводят интенсивную водовоздушную промывку.)

(Для очистки сточных вод от нефтепродуктов разработаны фильтры «Полимер» с пенополиуретановой загрузкой (рис. 34). Материал обладает большой поглотительной способностью (130—170 кг/м<sup>3</sup>). Концентрация масел и нефтепродуктов, взвешенных веществ в сточной воде 150 мг/л, очищенной — до 10 мг/л. Скорость фильтрации 25—35 м/ч. Регенерация фильтрующего материала достигается механическим отжимом, продолжительность однократного отжима в зависимости от марки полимера 1—2 ч.

**Флотация.** Очистка сточных вод флотацией заключается в извлечении нерастворенных примесей с помощью тонкодиспергированного в сточной воде воздуха. Флотационные установки используют для удаления из сточных вод масел, нефтепродуктов, жиров, смол, поверхностно-активных и других органических веществ, гидроксидов, твердых частиц полимеров, волокнистых



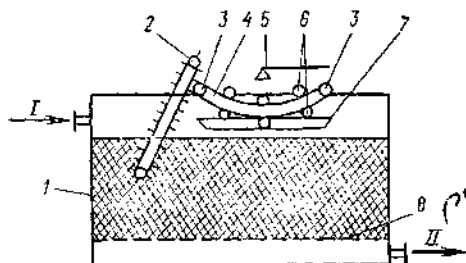


Рис. 34. Фильтр с пенополиуретановой загрузкой:

1 — слой пенополиуретана; 2 — элеватор; 3 — направляющие ролики; 4 — лента; 5 — ороситель; 6 — отжимные ролики; 7 — лоток; 8 — решетка; I — сточные воды; II — очищенные воды

материалов, а также для разделения иловых смесей. Флотацией можно удалять из сточных вод более мелкие капли веществ, которые не удаляются при гравитационном отстаивании воды.

Флотация заключается в слипании частиц примесей и пузырьков воздуха, диспергированных в воде, и всплывании комплексов пузырьков — частица на поверхность воды. При этом частицы накапливаются в образовавшемся пенном слое, который удаляют с поверхности воды. Существует несколько методов флотации, различающихся в основном способом диспергирования воздуха в воде.

Наибольшее распространение получила *напорная флотация*, при которой часть поступающих на очистку сточных вод насыщают воздухом под давлением. После сброса давления растворенный воздух выделяется из сточных вод и образует пузырьки диаметром 30—120 мкм, на которые налипают частицы загрязнений. Рабочее давление в напорной емкости обычно 0,3—0,5 МПа, длительность пребывания 1—2 мин.

Эффективность очистки флотацией значительно увеличивается, если с целью интенсификации образования комплексов пузырьков — частица в воду вместе с воздухом добавить различные реагенты, увеличивающие гидрофобизацию поверхности частиц, дисперсность и устойчивость газовых пузырьков. В качестве коагулянтов, образующих микрохлопья, всплывающие с захваченными ими частицами загрязнений в виде пены, используют соли аммония и железа (лучше хлорид железа (III) и хлорид алюминия, которые не увеличивают содержания сульфат-ионов в оборотной воде). Степень очистки безреагентной флотацией — всего 11—23%.

Сочетание напорной флотации с реагентной обработкой коагулянтами и флокулянтами позволяет повысить степень очистки сточных вод от нефтепродуктов до 90—95%, механических взвесей — до 85—95%.

Высокими флокулирующими свойствами обладают синтетические полимерные флокулянты, которые разделяют на три группы: неионные, анионные и катионные. К первой группе относятся полиакриламид, полиэтиленоксид, поливинилпирролидон, поливинилловый спирт; ко второй — полиакрилат натрия, полистиролсульфокислота, метас (полимер, синтезированный на основе метакриловой кислоты), гипан (гидролизированный полиакрилонитрил) и др.; к третьей — ВПК-101, ВПК-402 — полидиметил-

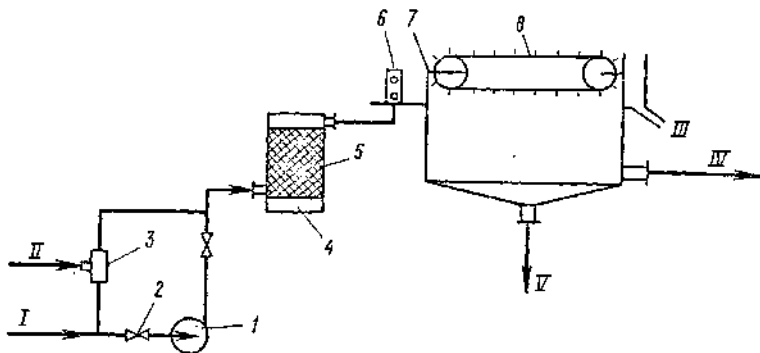


Рис. 35. Установка напорной флотации:

1 — насос; 2 — запорная арматура; 3 — эжектор; 4 — сатуратор; 5 — насадка; 6 — редукционный клапан; 7 — флотокамера; 8 — пеногон загрязнений (сгущенного продукта); I — иеочищенные сточные воды; II — воздух; III — загрязнения; IV — осветленные воды; V — осадок

диаллиламмоний хлорид ВА-2 и др., содержащие положительно заряженные группы и адсорбирующиеся на отрицательно заряженных частицах. Один из наиболее эффективных катионных флокулянтов — полиэтиленимин (ПЭИ).

Установка для напорной флотации включает приемные емкости для сбора сточных вод, насосы, эжекторы или компрессоры, напорный резервуар (сатуратор) для насыщения воды воздухом, флотатор (флотационную камеру с устройством для сбора и удаления пены с загрязнениями). При использовании коагулянтов и флокулянтов установку дополняют смесителями, камерами хлопьеобразования и др.

При напорной флотации применяют прямоточную (рис. 35) или рециркуляционную схему. В случае прямоточной флотации в сатуратор, заполненный насадкой для интенсификации процесса растворения воздуха в воде, поступает вся сточная вода; при рециркуляционной — 25—60% осветленной сточной воды; при частично-прямоточной — примерно 35—75% сточной воды, а остальную часть направляют во флотатор.

С применением в качестве флокулянтов катионоактивных полиэлектролитов (5 мг/л) степень очистки близка к достигаемой при биологической очистке. Концентрация полиэлектролита может быть снижена до 0,5—2 мг/л при его использовании совместно с солями алюминия (4—12 мг по катионам  $Al^{+3}$ ) и последующей фильтрации через песчаную загрузку.

Флотация в сочетании с применением коагулянтов и флокулянтов (реагентная флотация) — один из перспективных методов очистки и доочистки заводских сточных вод, так как позволяет очистить их до остаточного содержания загрязнений 10—30 мг/л. Кислотная обработка шламов позволяет регенерировать до 70% коагулянта. Дальнейшее повышение эффективности флотации может быть обеспечено тонкослойным осветле-

нием путем распределения потока жидкости и воздуха на отдельные потоки, разделяемые наклонными пластинами. Значение реагентной флотации возрастает для замкнутых водооборотных циклов, так как этот метод не влияет на солевой состав очищенных сточных вод.

**Адсорбционная очистка.** Этот метод используют для локальной очистки сточных вод от токсичных биологически жестких органических веществ, т. е. трудно поддающихся бактериальной атаке. Этот метод также применяют при так называемой независимой технологии (от биохимической) физико-химической очистки. Адсорбционный метод обеспечивает глубокую очистку вод замкнутого водопотребления и доочистку сточных вод от органических веществ. Перед адсорбционной очисткой сточные воды предварительно обрабатывают на установках реагентной напорной флотации или фильтрации, т. е. адсорбционная установка должна находиться в конце технологической схемы очистки сточных вод.

При биохимической очистке содержащиеся в воде органические вещества превращаются в избыточный активный ил. Адсорбционный метод позволяет регенерировать полезные компоненты, содержащиеся в сточных водах, и уменьшить их потери. Это делает данный метод предпочтительным при очистке от специфических органических загрязнений и при отдельной переработке нефтесодержащих сточных вод. При адсорбционной очистке не образуется шлама либо осадка, получающегося при очистке коагулянтами или другими методами.

В настоящее время применяют различные адсорбенты, прежде всего порошкообразные и гранулированные угли (БАУ, ДАК, ОУ, КАД — молотый АГ-3 и др.) с размером гранул 1—6 мм, насыпной плотностью 350—600 кг/м<sup>3</sup>, предельным адсорбционным объемом микропор 0,26—0,59 см<sup>3</sup>/г.

Для очистки сточных вод используют адсорберы с неподвижным и плотно движущимся слоем поглотителя, аппараты с псевдооживленным слоем адсорбента, а также аппараты, в которых обеспечивается интенсивное перемешивание обрабатываемой воды с порошкообразным или пылевидным сорбентом. Чаще применяют напорные фильтры с плотным слоем гранулированных активных углей (табл. 12).

Активные угли селективно адсорбируют ароматические углеводороды, красители, хлоруглеводороды, фенолы, нитропроизводные и ряд других соединений. Стоимость высококачественных промышленных активных углей высока, поэтому их используют многократно. Активный уголь регенерируют либо промывкой соответствующим растворителем при наличии в сточных водах ценных компонентов, либо пиролизом в парогазовой среде при 750—900 °С. Максимальные потери угля — 5—10%.

Для термической регенерации активных углей наибольшее распространение получили барабанные вращающиеся печи ПВ-07, серийно выпускаемые отечественной промышленностью

Таблица 12. Показатели качества сточных вод после очистки

Вещества	Концентрация на выходе, мг/л		
	из нефтеловушки	из песчаного фильтра	из угольного напорного фильтра
Взвешенные	10—90	3—20	1—15
Эфирозвлекаемые	39—137	25—61	10—17
Нефть	35—178	7—17	0,8—2,5
Фенолы	0,8—11	0,35—9,8	0,0—0,1
БПК <sub>5</sub>	30—87	20—54	3—10

для различных отраслей народного хозяйства. Они надежны, просты в эксплуатации и обеспечивают требуемые режимы регенерации с малыми потерями. При термической регенерации емкость активных углей полностью восстанавливается. Потери на обгар в печах — 3—8%, механические потери на перегрузку — 2—6% за цикл. Относительно недорогой порошкообразный уголь обычно используют однократно, а затем сжигают.

По технико-экономическим показателям адсорбционная очистка с применением активных углей не уступает биологической очистке сточных вод.

Для адсорбционной очистки сточных вод, кроме активного угля, можно использовать и другие адсорбенты. Фирмой «Тексакоинк» запатентован пенополиуретан в качестве адсорбента при очистке сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств, содержащих фенол, его хлор-, нитро- и аминопроизводные, а также крезолы, ксиленолы, нафтолы, резорцин, пирокатехин, гидрохинон, 1,2-диоксинафталин. Адсорбционная емкость пенополиуретана по фенолам может превышать массу адсорбента. Регенерацию его осуществляют промывкой растворителями (ацетоном, метанолом, углеводородами).

Фирмой «Роу энд Хаас» (США) разработан способ извлечения фенола и его производных адсорбцией на полимерном материале — сополимере стирола и дивинилбензола. Сточные воды, содержащие фенолы, пропускают через одну или несколько адсорбционных колонн, заполненных полимерной смолой. Очищенная вода содержит менее 0,0001% фенола. Адсорбционная емкость по фенолу зависит от природы и концентрации фенольных соединений, содержания солей и других органических примесей в сточной воде.

Таким образом, метод очистки сточных вод адсорбцией можно рассматривать как метод глубокой очистки сточных вод, особенно эффективный при ликвидации токсичных веществ.

**Нейтрализация.** Этот метод позволяет предотвратить коррозию водоотводящих сетей и очистных сооружений, нарушения биохимических процессов в биологических окислителях и водоемах.

Для нейтрализации кислых сточных вод применяют взаимную нейтрализацию кислых и щелочных сточных вод, обработку

известковым молоком (раствором гашеной извести в воде). При небольших объемах кислой воды эффективно фильтрование через нейтрализующие материалы (известняк, доломит, мел и др.). В результате нейтрализации сточных вод образуются нерастворимые и плохо растворимые соли кальция, которые могут отлагаться на стенках оборудования. Поэтому необходимы периодическая механическая очистка открытых желобов и кратковременная промывка трубопроводов чистой водой.

Крупнотоннажным отходом нефтеперерабатывающей и химической промышленности являются сернисто-щелочные сточные воды. Они содержат сульфиды, гидросульфиды, меркаптаны, фенолы и некоторые другие соединения. Их обезвреживают методом карбонизации и окисления кислородом воздуха. При наличии в этих сточных водах заметного количества нафтеновых кислот последние целесообразно выделять с последующей переработкой в мылонафт. Если количество сернисто-щелочных сточных вод невелико, их можно подвергать биологической очистке в смеси с общими сточными водами. На заводах, работающих без сброса сточных вод, избыточные сернисто-щелочные воды после локальной очистки направляют на установку термического обезвреживания.

**Окисление загрязнителей.** Этот метод применяют в тех случаях, когда их нельзя извлечь либо разрушить другими методами. Для окисления ядовитых цианидов; сероводорода, гидросульфида, сульфида, метилмеркаптана используют хлор или его соединения (гипохлорит кальция или натрия, хлорную известь).

При обработке сточных вод, содержащих фенолы, циклопентан, тетраэтилсвинец, цианиды, крезолы, поверхностно-активные вещества, нефть и др., эффективно применение озона. Солевой состав очищаемых сточных вод при этом не расширяется. Однако из-за высокой стоимости повсеместного использования озон не получил.

**Метод ионного обмена.** Обмен между ионами, находящимися в растворе, и ионами, присутствующими на поверхности ионита, используют для извлечения из сточных вод и утилизации ценных примесей (соединений мышьяка, фосфора, а также хрома, цинка, свинца, меди, ртути) и радиоактивных веществ. Сточную воду можно очистить до предельно допустимых концентраций вредных веществ и использовать в технологических процессах или в системах оборотного обеспечения.

## 2.6.2. Биохимическая очистка

Биохимическая очистка — один из основных методов глубокой очистки сточных вод, позволяющий удалить из них разнообразные органические и некоторые неорганические соединения при несложном аппаратном оформлении процесса и сравнительно невысоких эксплуатационных затратах. При биохимической очи-

стке растворенные органические вещества подвергаются с помощью микроорганизмов биологическому распаду в присутствии кислорода (аэробный процесс) или же в его отсутствии (анаэробный процесс). При этом бактериальная масса (активный ил или биопленка) возрастает.

Недостаток биохимической очистки — большие капитальные затраты, необходимость предварительного удаления токсичных веществ, строгого соблюдения технологического режима очистки и разбавления сточных вод в случае высокой концентрации примесей. Тем не менее биохимическая очистка получила широкое распространение, так как позволяет очистить сточные воды до уровня, достаточного для возврата их в оборотные системы охлаждения и таким образом значительно сократить сброс сточных вод в водоем.

При биохимической очистке вещества, содержащиеся в сточных водах, не утилизируют, а перерабатывают в избыточный ил, также требующий обезвреживания.

Активный ил представляет собой сложный комплекс микроорганизмов различных классов, простейших микроскопических червей, водорослей. Количественное и качественное формирование этой экосистемы диктуется искусственными условиями существования. Гетеротрофные микроорганизмы способны усваивать углерод из готовых органических соединений различной химической структуры. Но разные группы микроорганизмов адаптировались к использованию углерода из определенного числа этих соединений. Существенное значение при использовании органических веществ микроорганизмами в качестве источников углерода имеет их строение. Насыщенные соединения — биологически стойкие и могут усваиваться только некоторыми видами микроорганизмов. Ненасыщенные органические соединения — хороший источник углерода для многих микроорганизмов.

Питательные вещества поступают в бактериальную клетку через всю ее поверхность. Они должны быть растворимы в воде, только при этом создаются условия для диффузии вещества в цитоплазму клетки. Часть органических веществ, которые совсем не растворяются в воде или дают коллоидные растворы, переводятся ферментами бактериальной клетки в водорастворимое состояние после их гидролиза до более простых и растворимых в воде соединений.

Углеводороды легко проникают в бактериальную клетку. Труднее проникают вещества, молекулы которых содержат полярные группы, и чем их больше, тем труднее проникновение (в ряду этанол, этиленгликоль, глицерин проникновение уменьшается). Еще медленнее диффундируют в клетку маннит и сахара, имеющие несколько оксигрупп и карбонильную группу. Жирные кислоты с одной карбонильной группой легче проникают в цитоплазму, чем соответствующие им окси- или аминокислоты.

Отношение бактерий к различным источникам азота весьма специфично. Наиболее доступные источники азота — ионы аммония. Они легко проникают в клетку, где преобразуются в имино- и амниогруппы. Многие аминоаутотрофные бактерии могут использовать в качестве источника азота не только аммиак, но и азотистые соли, причем наряду с азотом бактерии часто используют и кислород в качестве акцептора водорода.

Скорость проникновения минеральных солей в бактериальную клетку зависит от степени диссоциации на ионы, рН окружающей среды, электрического заряда бактерий.

У бактерий чрезвычайно сильно выражена способность адаптации к различным условиям окружающей среды. Она проявляется в выработке адаптированных ферментов, что позволяет бактериальной клетке использовать в качестве источника сырья разнообразные вещества. Способность микроорганизмов к адаптации обеспечивает широкое распространение биологической очистки сточных вод.

Адаптированный активный ил с оптимальными биохимическими, физическими и морфологическими показателями в условиях стабильного технологического режима обладает значительной инерционностью и способен устранять краткосрочные резкие нарушения технологического режима очистки. При длительных возмущающих воздействиях происходит перегрузка активного ила, которая проявляется в резком нарушении его окислительной способности и состава. Прекращение влияния отрицательных факторов приводит к довольно быстрому восстановлению всех свойств активного ила.

Технологические схемы биохимической очистки сточных вод различны в зависимости от характеристик поступающих сточных вод и цели очистки. Целесообразна технологическая схема с предварительным усреднением поступающих сточных вод, чтобы их переменный состав не приводил к дестабилизации режима работы очистных сооружений.

Для улучшения свойств активного ила применяют его регенерацию (аэрацию воздухом), что позволяет повысить окислительную мощность очистных сооружений на 10—15% (рис. 36). Для лучшего отделения жировых и взвешенных веществ, а также для насыщения сточных вод кислородом иногда проводят их предварительную аэрацию. Эффективность ее повышается при подаче в предаэраторы избыточного активного ила. В этом случае помимо физико-химических процессов (коагуляции, флокуляции, сорбции), происходящих при предварительной аэрации стоков, в предаэраторе наблюдается биосорбция и окисление некоторой части легкоусваиваемых загрязняющих веществ.

Эффективны многоступенчатые технологические схемы при поступлении в сооружения концентрированных сточных вод, содержащих трудноокисляемые загрязняющие вещества. Например, для очистки смеси промышленных сточных вод и сточных вод только второй системы канализации на большинстве неф-

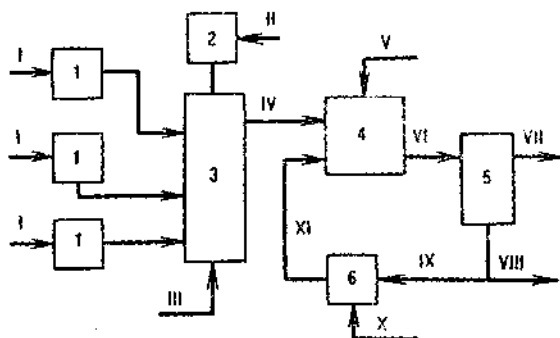


Рис. 36. Схема биохимической очистки сточных вод с регенерацией активного ила:

*I* — усреднительные емкости; *2* — накопитель хозяйственно-бытовых сточных вод; *3* — смешивательная камера; *4* — аэротенк; *5* — вторичный отстойник; *6* — регенератор активного ила; *I* — промышленные сточные воды; *II* — хозяйственные сточные воды; *III* — условно чистая вода; *IV* — смешанный сток; *V* — воздух; *VI* — пловая смесь; *VII* — очищенная жидкость; *VIII* — избыточный активный ил; *IX* — возвратный ил перед регенератором; *X* — воздух в регенераторе активного ила; *XI* — возвратный активный ил после регенератора

теперерабатывающих заводов используют двухступенчатую очистку, эффективность которой на 10—15% выше, чем одноступенчатой. При этом степень очистки от нефтепродуктов составляет 71—91%, фенолов — 99—100%.

В промышленности для биохимической очистки сточных вод применяют системы с ростом во взвешях (активный ил) и ростом в фиксированном состоянии (оросительные фильтры, вращающиеся диски). Биологическое окисление проводят как в естественных условиях на полях фильтрации, орошения и в биологических прудах, так и в искусственно созданных условиях в аэротенках и на биофильтрах.

*Аэротенки* — емкостные проточные сооружения со свободно плавающим в объеме обрабатываемой воды активным илом, применяемые для аэробной биохимической очистки больших количеств сточных вод. Главное условие эффективности биологических процессов метаболизма в аэротенке — наличие растворенного в воде кислорода. Для этого проводят аэрацию и перемешивают смесь воды и активного ила пневматическими, механическими или смешанного типа устройствами.

*Секционированные аэротенки* — железобетонные резервуары, прямоугольные в плане и разделенные перегородками на 4—10 секций — коридоров. Сточная вода после механической очистки смешивается с циркулирующим активным илом (биоценозом) и последовательно перетекает через отверстия в перегородках между секциями. Воздух подается по стоякам в фильтросные каналы, закрытые пористыми пластинами, обеспечивающими мелкопузырчатую (размер пузырьков 1—4 мм) аэрацию смеси в аэротенке. Длительность нахождения в аэротенке 6—12 ч. Из аэротенков смесь обработанной сточной воды и активного ила поступает во вторичный отстойник, где ак-



тивный ил оседает на дно отстойника, а затем с помощью специальных устройств (илососов) отводится в резервуар. Так как в процессе биологического окисления происходит прирост биомассы активного ила, то избыток ее выводят из системы и направляют на иловые площадки и сооружения по обработке осадка.

Полная биохимическая очистка обеспечивается при концентрации иловой массы в аэротенке — 2—5 г/л, расходе воздуха — 5—15 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сточной воды, нагрузке по органическим загрязнениям — 400—800 мг БПК на 1 г беззольного активного ила в сутки.

При расчете объема аэротенка учитывают его окислительную мощность, зависящую от природы разлагаемых органических веществ. Например, при очистке от спиртов и органических кислот, бензола (а также от анилина, формальдегида), фенола опытная окислительная мощность аэротенка составляет соответственно 720—1200, 400—1400, 600—700, 2000 г O<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·сут) при дозе активного ила 3 кг/м<sup>3</sup>.

Для увеличения окислительной мощности аэротенка можно использовать кислород вместо воздуха. Часть установки, в том числе окситенки, герметизируют, а очищенную воду отделяют от активного ила в открытом резервуаре. Окислительная мощность окситенков в 5—6 раз выше, чем аэротенков, а капитальные затраты в 1,5—2 раза ниже. Их целесообразно применять на предприятиях, имеющих кислородную станцию, когда кислород используют не только для очистки сточных вод, но и для других нужд. Окситенк конструкции ВНИИВОДГЕО обеспечивает очистку сточных вод по БПК с 250—300 до 15 мг O<sub>2</sub>/л за 2 ч с последующим отстаиванием в течение 1 ч.

В секционированном биоконтакторе колонного типа, разработанном БашНИИ НП (технический проект Ленгипронефтехима), устранено продольное перемешивание очищаемых вод и использован противоток воздуха или кислорода и иловой смеси. Период аэрации в контакторе — 1 ч, длительность отстаивания — 1,5—3 ч, окислительная мощность по БПК<sub>5</sub> — 6 кг/(м<sup>3</sup>·сут).

За рубежом применяют шахтные аэротенки, которые позволяют в несколько раз сократить производственные площади и существенно снизить энергозатраты на аэрацию.

В биологических фильтрах активная биомасса закреплена на неподвижном материале, а сточная вода обтекает его тонким пленочным слоем. Эти фильтры обеспечивают достаточно глубокую биологическую очистку промышленных сточных вод с высоким содержанием биоразлагаемых органических веществ. Их широко применяют при расходе сточных вод до 20—30 тыс. м<sup>3</sup>/сут.

По типу загрузочного материала, на поверхности которого проходит биологическое окисление загрязнений, различают биофильтры с объемной и плоскостной загрузкой. Объемный

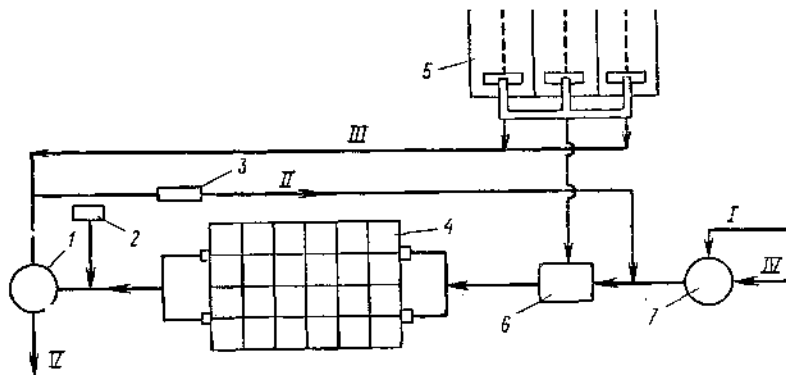


Рис. 37. Схема биохимической очистки сточных вод с использованием биофильтра и иловой площадкой:

1 — вторичный отстойник; 2 — резервуар с хлорной известью; 3 — насос для ила; 4 — биофильтр; 5 — иловая площадка; 6 — двухъярусный отстойник; 7 — насосная; I — сточные воды; II — избыточный активный ил; III — дренажная вода; IV — хозяйственные стоки; V — очищенная вода

загрузочный материал — гравий, щебень, керамзит и т. д. с размером отдельных фракций 15—80 мм, плоскостной — из пластмасс, керамики, металла, тканей. В нефтеперерабатывающей промышленности получили распространение *капельные биофильтры*, в которых в качестве фильтрующего материала используют шлак, кокс, щебень, антрацит и другие водоустойчивые материалы. Обмен воздуха в биофильтре происходит путем естественной вентиляции при высоте загрузки 1,5—2 м и принудительной вентиляции при высоте загрузки 2 м. Схема биохимической очистки сточных вод с применением биофильтра приведена на рис. 37.

Не растворимые в воде загрязнения образуют на поверхности биофильтра (загрузочного материала) биологическую пленку, заселенную микроорганизмами. В процессе работы биофильтров пленка отмирает, опадает и воспроизводится вновь. Активная часть биопленки распространяется на глубину 70—10 мкм. В слоях пленки, прилегающих к насадке, создаются анаэробные условия, образуются органические кислоты (и газы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), pH снижается и клетки частично отмирают. Очищенную в биофильтре воду хлорируют и направляют во вторичный отстойник, где отмершая пленка задерживается.

В фильтр вводят биогенные элементы в виде солей азота и фосфора и по мере образования биопленки постепенно добавляют сточные воды для увеличения концентрации загрязнений. Период адаптации микроорганизмов длится две-четыре недели. Для обеспечения жизнедеятельности микроорганизмов сточная вода, поступающая на фильтр, должна содержать не более 25 мг/л нефтепродуктов, не более 1 г/л растворенных солей. Содержание азота на каждые 100 мг загрязнений — не менее 5 мг, фосфора — не менее 1 мг. Поверхностно-активные вещества, смолы и нерастворимые масла должны отсутствовать.

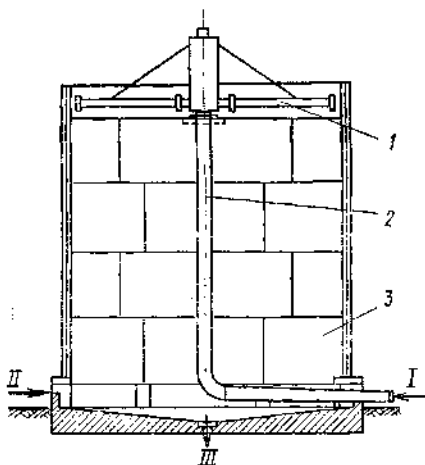


Рис. 38. Биофильтр с пластмассовой насадкой:

1 — ороситель; 2 — трубопровод для подачи воды на очистку; 3 — блоки насадки; I — сточные воды; II — воздух; III — очищенные воды

В биофильтрах с плоскостной загрузкой в качестве насадки используют закрепленные блоки из листовой пластмассы с развитой удельной поверхностью ( $90\text{--}110\text{ м}^2/\text{м}^3$ ) и высокой долей ( $93\text{--}96\%$ ) свободного объема (рис. 38). Блоки могут быть выполнены из поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена, полипропилена, полиамида и других материалов, не отравляющих активную биопленку.

При небольших количествах сточных вод (до  $1000\text{ м}^3/\text{сут}$ ) биологическое окисление успешно проводят в погружных дисковых вращающихся фильтрах. Биопленка развивается на поверхности тонких пластмассовых дисков большого диаметра, насаженных на вращающийся вал. Диаметр дисков  $2\text{--}3,5\text{ м}$ , толщина —  $10\text{--}20\text{ мм}$ , зазор между ними и цилиндрическим днищем аппарата  $25\text{--}50\text{ мм}$ , расстояние между дисками —  $15\text{--}20\text{ мм}$ . Низ дисков примерно на одну треть погружен в аппарат (бассейн), содержащий сточную воду. Когда поверхность диска находится на воздухе, происходит аэрация. Органические загрязнения сорбируются биопленкой при погружении дисков в воду и эффективно окисляются в биопленке при ее прямом контакте с воздухом. Предельные нагрузки по БПК<sub>5</sub> определяются прежде всего природой загрязнений и составляют  $7\text{--}100\text{ г О}_2/\text{сут}$  на  $1\text{ м}^2$  дисков аппарата.

Биофильтры с объемной загрузкой применяют для полной биохимической очистки. Производительность их по снятым органическим загрязнениям в зависимости от конструктивных особенностей составляет  $200\text{--}800\text{ г БПК}^*$  на  $1\text{ м}^3$  объема насадки в сутки. Для полной биохимической очистки можно также применять биофильтры с плоскостной загрузкой. Производительность их достигает  $2\text{ кг БПК}$  на  $1\text{ м}^3$  сточных вод в сутки за счет развитой поверхности и благоприятных условий циркуляции воздуха. Однако целесообразнее использовать их в качестве первой ступени двухступенчатой биологической очистки высококонцентрированных производственных сточных вод при ин-

\* Размерность БПК соответствует концентрации органических веществ, окисляемых биологическим путем.

тенсификации работы комплексов очистных сооружений и их реконструкции. В этом случае степень очистки в биофильтрах с плоскостной загрузкой составляет 50—70%, производительность их — 5—10 кг БПК на 1 м<sup>3</sup> сточных вод в сутки.

Фирмой «Дюпон» (Канада) для производства полупродуктов получения нейлона — адипиновой кислоты и гексаметилендиамина — разработан новый процесс очистки концентрированных сточных вод, богатых азотсодержащими соединениями, путем *биологической нитрификации — денитрификации*. В разработанном процессе предусматривается сочетание аэробного и анаэробного окисления. Нитрификация протекает в аэробных условиях в присутствии диоксида углерода, причем аммиачный и аммиачный азот биоокисляется до нитритов и нитратов. Денитрификация протекает в анаэробных условиях в среде биоразлагаемого продукта (обычно метанола). При этом нитраты восстанавливаются до нитритов и в конечном счете до газообразного азота. Поступающие на очистку стоки имеют следующую характеристику: содержание общего органического углерода — 3000 мг/л; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в пересчете на азот соответственно 800, 90 и 230 мг/л; органического азота в пересчете на азот — 240 мг/л, БПК — 6000 мг/л. Процесс позволяет удалять 98% органических веществ и 80—90% общего азота сточных вод.

В последние годы ведутся исследования по *биологической очистке морских вод* от нефтепродуктов с использованием углеродородоокисляющих микроорганизмов, обнаруженных в различных районах Мирового океана.

В *анаэробных условиях* биологически перерабатываются твердые, полужидкие вещества и осадки; сбраживаются осадки первичных отстойников и избыточного активного ила аэробных биологических систем очистки бытовых вод и их смесей с некоторыми промышленными сточными водами. Основное преимущество анаэробного сбраживания — минимальное образование биологически активных твердых веществ. Из перерабатываемых органических веществ только жиры, белки и углеводы обеспечивают выход газа при анаэробной переработке. Образующиеся при сбраживании летучие органические кислоты под действием метановых бактерий перерабатываются в метан, воду и биологически активное твердое вещество.

*Метантенки* — сооружения для анаэробного сбраживания, работающие по принципу реакторов с полным перемешиванием. Типовые метантенки имеют полезный объем одного резервуара 1000—8000 м<sup>3</sup>. Условно этот объем можно разделить на четыре части, выполняющие разные функции: для образования плавающей корки, для иловой воды, для собственно сбраживания, для уплотнения и дополнительной стабилизации осадка при хранении (до 60 сут). Метантенки и газгольдеры для сбора выделяющихся газов (около 65% метана и 33% оксида углерода) —

взрывоопасные сооружения, поэтому их располагают обычно на расстоянии не менее 40 м от других объектов.

*Доочистку* (глубокую очистку) сточных вод применяют для удаления содержащихся в биологически очищенных сточных водах частиц активного ила, биопленки, остаточных загрязнений органического происхождения, биогенных элементов (азот и фосфор), бактериальных загрязнений, затрудняющих повторное использование сточных вод в системах оборотного водообеспечения. Для глубокой очистки используют фильтры различных конструкций. При начальных концентрациях взвешенных веществ и БПК 15—25 мг/л, эффективность очистки по взвешенным веществам составляет 75—90%, а по БПК — до 3—5 мг/л. Биологически неокисляемые загрязнения можно удалять из сточных вод с помощью сорбционных и ионообменных установок.

Соединения фосфора из сточных вод извлекают с помощью коагуляции. Соединения азота удаляют методами отдувки, ионного обмена, электролиза, химическим или биологическим способом. Трехстадийная схема удаления соединений азота включает процессы аэрации, нитрификации и денитрификации. В результате глубокой очистки содержание биогенных элементов снижается на 98—99%.

Для уничтожения содержащихся в очищенных сточных водах болезнетворных бактерий, вирусов, микроорганизмов в сточные воды вводят соединения хлора или других сильных окислителей (озон).

Если воды сбрасывают в водоем, то для достижения содержания растворенного в них кислорода не менее 6 мг/л дополнительно осуществляют аэрацию воздухом.

### 2.6.3. Мембранные методы очистки сточных вод

Существуют следующие мембранные методы: микрофильтрация — процесс разделения коллоидных растворов и взвесей под действием давления; ультрафильтрация — разделение жидких смесей под действием давления; обратный осмос — разделение жидких растворов путем проникновения через полупроницаемую мембрану растворителя под действием приложенного к раствору давления, превышающего его осмотическое давление; диализ — разделение в результате различия скоростей диффузии веществ через мембрану, проходящее при наличии градиента концентрации; электродиализ — процесс прохождения ионов растворенного вещества через мембрану под действием электрического поля.

Ультрафильтрацию и обратный осмос применяют в системах локальной обработки сточных вод при небольших их расходах для концентрирования и выделения относительно ценных компонентов и очистки воды.

Процессы мембранного разделения с использованием обратноосмотических мембран однотипны. Исходную разделяемую жидкость насосом под давлением прокачивают с определенной скоростью над рабочим слоем мембраны. Вода и часть растворенных в ней веществ проталкиваются сквозь поры мембраны и отводятся в виде фильтрата. Молекулы, их ассоциаты и частицы жидкой смеси, имеющие больший размер, чем размеры пор мембраны, задерживаются, концентрируются в остатке жидкой смеси и образуют второй продукт процесса — концентрат. Концентрат циркулирует непрерывно до получения требуемой или допустимой степени обезвоживания задержанных мембраной веществ. Процесс осуществляют при давлении 1,4—5 МПа и скорости потока жидкой среды над мембраной 0,2—0,3 м/с. Установки обратного осмоса компактнее дистилляционных и электродиализных, просты и удобны в эксплуатации.

Материалы мембран для обратного осмоса разнообразны. Широко применяют ацетатцеллюлозные мембраны в виде плоских пленок и полиамидные мембраны в виде полых волокон. Требования, предъявляемые к мембранам для обратного осмоса, — высокие проницаемость и селективность, а также способность противостоять значительной разности давлений (по обеим сторонам мембраны).

За рубежом на основе ароматических хлорангидридов и ароматических аминов разработана мембрана с ультратонким (около 200 нм) слоем, которая характеризуется высокой водопроницаемостью ( $1 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ ) при рабочем давлении 1,5 МПа и степени очистки от солей 99,5%. Такое давление при обратном осмосе по сравнению с обычным (примерно 5 МПа) открывает принципиально новые возможности для его применения при водоподготовке и разделении водоорганических и органических смесей.

Существенное преимущество обратного осмоса перед другими методами очистки сточных вод — одновременная очистка от неорганических примесей, что особенно важно в системах оборотного водоснабжения. Обеспечивается возможность получения наиболее чистой воды, так как мембраны могут задерживать практически все растворенные вещества и взвеси минерального и органического характера, в том числе бактерии, микробы и другие микроформы.

Во ВНИИнефтехиме на основе лабораторных и пилотных испытаний по обессоливанию сточных вод нефтехимических комбинатов разработана технологическая схема промышленной станции производительностью примерно 7 млн.  $\text{м}^3/\text{год}$  очищаемой воды, которая позволяет создать бессточную систему оборотного водоснабжения (рис. 39).

Сточную воду после биохимической очистки с суммарным содержанием солей 500—1500 мг/л и ХПК до 70 мг/л подают на фильтр механической очистки, после которого насосами (давление 4,5 МПа) транспортируют на первую ступень стан-

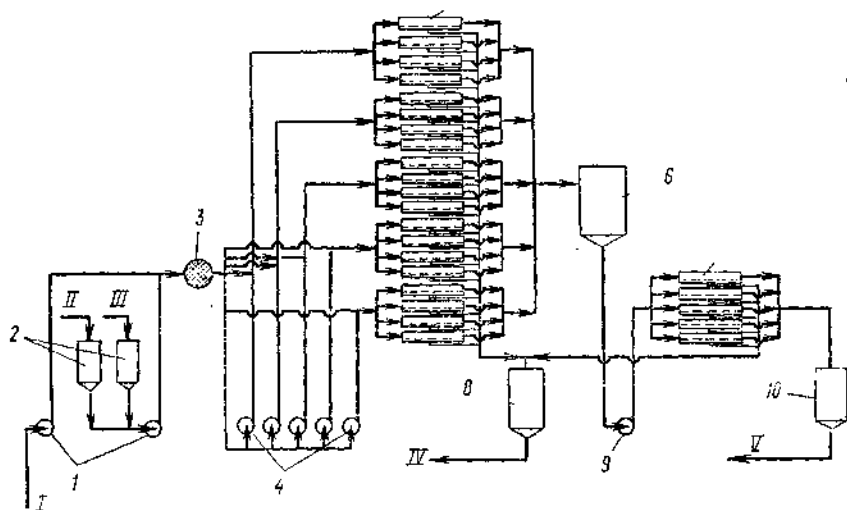


Рис. 39. Схема станции по обессоливанию сточных вод обратным осмосом: 1 — насосы низкого давления; 2 — мерники химических реагентов для промывки мембран; 3 — фильтр; 4 — насосы высокого давления первой ступени; 5 — первая ступень очистки; 6 — промежуточная емкость; 7 — вторая ступень очистки; 8 — емкость фильтрата; 9 — насос высокого давления второй ступени; 10 — емкость концентрата; I — минерализованная вода; II — хлор; III — серная кислота; IV — фильтрат; V — концентрат

ции обратного осмоса. Фильтрат после первой ступени с содержанием солей 30—50 мг/л поступает в приемник, а концентрат с содержанием солей 2000—3000 мг/л направляют в промежуточную емкость, из которой насосами (давление 10 МПа) подают на вторую ступень очистки. Фильтрат второй ступени поступает в емкость, где смешивается с фильтратом после первой ступени. Содержание солей в смеси фильтратов — 120—130 мг/л. Это соответствует нормам на технологическую воду, причем фильтрат содержит в основном хлорид натрия, так как степень задержания двухвалентных ионов близка к 100%.

Концентрат после второй ступени с содержанием солей около 50 000 мг/л поступает в сборник, откуда его периодически откачивают и сжигают.

Станция обратного осмоса создана на основе элемента типа «Рулон» со следующей характеристикой:

Наружный диаметр, мм	100
Общая длина, мм	800
Полезная площадь мембран, м <sup>2</sup>	6
Производительность при 4,5 МПа и 25 °С, л/сут	3000
Степень очистки, %	95—98

Для обеспечения стабильной работы станции предусмотрена периодическая промывка аппаратов водой с рН=3—4 и дезинфекция водным раствором активного хлора концентрацией 5—10 мг/л. Промывочная вода составляет около 0,1% от очищаемой

мой и в дальнейшем в общем потоке воды может быть направлена на обессоливание.

Сопоставление технико-экономических показателей обратного осмоса обессоливания сточных вод (принят годовой срок службы мембран) и ионного обмена (состав примесей в воде в обоих случаях одинаков) показало, что затраты при обратном осмосе в 2,2 раза меньше, чем при ионном обмене. Мембранная технология — одно из приоритетных направлений научно-технического прогресса, так как позволяет создать ресурсосберегающие и безотходные технологические процессы, решить экологические задачи.

#### **2.6.4. Обезвреживание солесодержащих сточных вод**

Обезвреживание солесодержащих сточных вод, количество которых на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях составляет 5—10%, вызывает наибольшие технические и экономические трудности. Электродиализ, обратный осмос, ионный обмен пока применяют только для извлечения отдельных видов специфических загрязнений и глубокой доочистки сточных вод с умеренным содержанием солей. Упаривание под вакуумом используют в основном для опреснения морской воды. При обессоливании сточных вод оборудование работает в более тяжелых условиях, чем при опреснении морской воды, так как упаривание надо доводить до 90—95% по сравнению с 40—50% при опреснении морской воды. Обезвреживание сточных вод проводят в два этапа: на первом их упаривают под вакуумом до концентрации солей около 30 г/л (кратность упаривания примерно 12), на второй упаривают рассол с помощью аппаратов погружного горения до концентрации 250 г/л. После этого рассол обезвоживают в аппаратах кипящего слоя до остаточной влажности 2%. Водные конденсаты используют для подпитки котлов ТЭЦ, соли подвергают захоронению.

При термическом опреснении стоков усиливается коррозия оборудования. При температуре выше 100 °С хлориды магния и кальция гидролизуются с выделением соляной кислоты, которая не только повышает растворимость карбонатов, бикарбонатов и гидроксидов, но и оказывает коррозионное воздействие на аппаратуру. При упаривании под вакуумом конструкционные материалы работают в менее жестких условиях, но металлоемкость и энергозатраты выше. Обезвреживание солесодержащих сточных вод позволяет исключить сброс сточных вод.

На предприятиях, где отсутствует упаривание сточных вод, их отводят на поля испарения или закачивают в подземные горизонты.

#### **2.6.5. Сгущение и обезвоживание осадков сточных вод**

При очистке сточных вод возникает проблема ликвидации осадков — шламов механической и физико-химической очистки, а также избыточного активного ила. Предварительно ил уплот-



няют отстаиванием и флотацией. Высокоэффективный метод сгущения осадков сточных вод и избыточного активного ила — центрифугирование. Его недостаток — большой унос твердой фазы с осветленной жидкостью (фугатом), что предопределяет дополнительную очистку фугата, например, сепарированием. Для повышения эффективности центрифугирования применяют различные химические реагенты, в частности, синтетические флокулянты. При этом задерживается 95—98% сухого вещества.

Высокая степень сгущения твердой фазы может быть достигнута на тарельчатых сепараторах и в результате предварительной термореагентной обработки суспензии активного ила.

Суспензию избыточного активного ила с концентрацией 0,8—1,2% абсолютно сухого вещества подают на термообработку при 85 °С. Затем добавляют серную кислоту для изменения pH до 3,5—4,0 и флокулят. Суспензию активного ила со сфлокулированной дисперсной фазой направляют в отстойник для предварительного сгущения до 2,5—4% абсолютного сухого вещества, а затем — на сепарирование и сушку. После однократного сепарирования с предварительной термореагентной обработкой степень сгущения составляет 6—10%, а потери с фугатом — до 0,2—0,4% абсолютно сухого вещества.

Для сушки активного ила и осадков сточных вод рекомендуют распылительные сушилки. Перед сушкой вязкую иловую суспензию целесообразно подогреть. При использовании биомассы в качестве кормовой добавки необходима ее тепловая обработка при 130—150 °С.

Активный ил богат азотом, фосфором, микроэлементами (медь, молибден, цинк). После термической обработки его можно использовать как удобрение. Но необходимо учитывать и возможные отрицательные последствия его применения в связи с наличием солей тяжелых металлов и т. п. Извлечение ионов тяжелых металлов и других вредных веществ из сточных вод гарантирует получение безвредной биомассы, которую можно использовать в качестве кормовой добавки или удобрения. В случае образования больших объемов осадков сточных вод, содержащих соли тяжелых металлов, целесообразно сжигание осадков. В ФРГ предложен способ получения заменителей нефти и каменного угля на основе активного ила. Подсчитано, что количество тепла, получаемое при сжигании 350 тыс. т активного ила, эквивалентно его количеству, получаемому при сжигании 350 тыс. баррелей нефти и 175 тыс. т угля. Ведутся поиски и других путей утилизации осадков и активного ила, образующихся при очистке сточных вод.

### 3.1. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА

Отходы, загрязняющие почву, подразделяют на бытовые, сельскохозяйственные и промышленные.

**Бытовые отходы.** Эти отходы занимают большие площади при складировании. Ежегодно на одного городского жителя приходится 1 т твердых отходов. Масса отходов ежегодно увеличивается на 1—1,5%. По расчетам Академии коммунального хозяйства, твердые бытовые отходы в целом по стране в 1985 г. составили 213 млн. м<sup>3</sup>, к 1990 г. их количество возросло до 230 млн. м<sup>3</sup>. Проблема удаления бытовых отходов является очень острой.

В 1987 г. в СССР функционировало 8 мусоросжигательных и 8 мусороперерабатывающих заводов. Ежегодный объем переработки твердых бытовых отходов составлял 6,4 млн. м<sup>3</sup>. К 1990 г. общее число заводов доведено до 43, что обеспечило использование около 27 млн. м<sup>3</sup> бытовых отходов (более 11% общего их количества).

При переработке бытовых отходов решаются как экологические, так и технико-экономические задачи. Например, на Бакинском заводе по переработке бытовых отходов в результате полной переработки мусора ежегодно получают до 1500 т металла, 45 тыс. т компостных удобрений. В Молдавии на опытно-химическом заводе по переработке старой полиэтиленовой пленки из 1500 т пленки вырабатывают 1300 т труб различного назначения.

**Сельскохозяйственные отходы.** Эти отходы складываются в основном из отходов комплексов по производству мяса и предприятий по переработке сельскохозяйственного сырья. Они представляют собой яблочные и виноградные выжимки, плодовые косточки, подсолнечную и рисовую лузгу, хлопковую шелуху, кости и др.

Значительную долю загрязнений почвы составляют также пестициды, поступающие в почву с протравленными семенами, при обработке растений, с отмирающими частями растений и т. п. Пестициды могут накапливаться и сохраняться в почве до одного года и более. Степень накопления препаратов в почве определяется свойствами яда и особенностями почвы. В результате гидролитических, окислительных и фотохимических реакций, а также преимущественно разложения пестицидов почвенными микроорганизмами, почва самоочищается. В отличие от хлорпроизводных фосфорорганические пестициды и карбаматы быстро разлагаются в почве, их стойкость измеряется неделями.

Пестициды, обладая высокой биологической активностью, способны отрицательно влиять на здоровье человека. Поэтому при их применении надо строго соблюдать установленные сроки обработки, нормы расхода, кратность обработок, агрегатное состояние препарата и концентрацию рабочих составов. Эти же требования в значительной степени относятся и к хранению, транспортировке и применению минеральных удобрений.

**Промышленные отходы.** В зависимости от источника образования эти отходы разделяют на следующие группы:

отходы металлургической промышленности, энергетики и машиностроения (шлаки и шламы металлургических производств, золы и золошлаковые отходы тепловых электростанций, отходы огнеупорного и коксохимического производств, лом и отходы черных и цветных металлов);

отходы лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, полиграфической, микробиологической и других отраслей (макулатура, древесные отходы, кора, вторичные текстильные материалы, стеклобой, лигнин, сульфитные щелоки);

отходы горной и горно-химической промышленности, достигающие миллиарды тонн (отвалы, шлаки, хвосты обогащения руды, галитовые отходы);

отходы химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности (фосфогипс, пиритные огарки, электротермофосфорный шлак, отработанные нефтепродукты и растворители, кислые гудроны, нефтяные шламы, активный ил биологических очистных сооружений и осадки сточных вод, кубовые остатки и различные некондиционные жидкие продукты).

Среди твердых отходов большое место занимают отходы производства полимерных материалов, изношенные шины и другие резиновые изделия, активный уголь, иониты и другие адсорбенты, смолы, тяжелые металлы, их соли и оксиды, сульфиды, сульфаты, алюминийсодержащие отходы.

Таким образом, на предприятиях химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности образуется большое количество твердых и жидких отходов. Значительную их часть не используют, собирают в накопителях, выводят в отвалы, что приводит к загрязнению окружающей среды. В то же время эти отходы являются крупным резервом материальных ресурсов, утилизация их может существенно улучшить технико-экономические показатели процессов.

Твердые и жидкие отходы химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств состоят из разнообразных органических и неорганических веществ. Для выбора наиболее оптимального метода обезвреживания и утилизации этих отходов надо знать их состав, количество, свойства и факторы, влияющие на их изменения. Кроме того, необходимо знать степень токсичности этих отходов, чтобы правильно нормировать их содержание в почве и осуществлять санитарный контроль.

### 3.2. САНИТАРНЫЙ КОНТРОЛЬ И НОРМИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

Контроль за санитарным состоянием почвы включает проведение санитарно-физико-химических, санитарно-энтомологических, санитарно-гельминтологических, санитарно-бактериологических и вирусологических исследований.

Загрязненность почвы органическими веществами, в частности отходами производств химических продуктов из углеводородов нефти и газа, оценивают по комплексному показателю «санитарное число», представляющему собой отношение количеств почвенного белкового и органического азота:

Характеристика почвы	Санитарное число
Чистая	0,98—1,0
Слабо загрязненная	0,85—0,98
Загрязненная	0,70—0,80
Сильно загрязненная	Меньше 0,70

Нормирование содержания вредных веществ в почве предполагает установление таких концентраций, при которых содержание вредных веществ в контактирующих средах не превышает ПДК для водоема и воздуха, а в выращиваемых культурах — допустимых остаточных количеств. В соответствии с методическими рекомендациями нормирование включает три основных направления исследований. Первое направление — определение максимально допустимой концентрации вещества в почве с точки зрения его токсикологического действия на человека. Эта концентрация должна гарантировать накопление вещества в выращиваемых культурах не выше допустимого остаточного количества, а попадание его в воздушную среду и грунтовые воды — не выше ПДК. Второе направление — установление органолептических свойств растений, выращиваемых на данной почве, а также воды и атмосферного воздуха. Третье направление — изучение характера и интенсивности действия вещества на процессы самоочищения, протекающие в почве.

Из найденных пороговых концентраций выбирают наименьшую, которую и принимают как предельно допустимую. Исследования проводят в лабораторных условиях с модельными почвами и растениями, а полученные результаты уточняют в полевом эксперименте или в натуральных условиях.

По степени опасности вещества, загрязняющие почву, подразделяют на три класса: 1 — высоко опасные, 2 — умеренно опасные, 3 — мало опасные. Класс опасности определяют не менее чем по трем показателям в соответствии с ГОСТ 17.4.1.02—83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения».

### 3.3. ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ И ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

*Нефтяные шламы* — основные отходы нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Они образуются в процессе очистки нефтесодержащих сточных вод на очистных сооружениях НПЗ (песколовках, нефтеловушках, прудах дополнительного отстаивания, буферных прудах, при флотационной очистке), а также в системе оборотного водоснабжения и при чистке резервуаров. Основное количество шламов приходится на флотаторы (35—45%) и нефтеловушки (25—30%). Шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем (по массе) 10—56% нефтепродуктов, 30—85% воды, 1,3—46% твердых примесей. Их выход составляет примерно 0,007 т на 1 т перерабатываемой нефти.

В табл. 13 приведен состав нефтяных шламов, образовавшихся на различных стадиях очистки сточных вод. Состав нефтяного шлама, хранящегося в шламонакопителях в течение нескольких лет, отличается от состава свежевывапшего. Нефтяной шлам, образующийся в резервуарах для хранения нефти, по составу и свойствам также отличается от нефтяного шлама очистных сооружений.

При хранении нефтяного шлама в шламонакопителях и пополнении их новыми порциями шлама происходит естественное его перемешивание и отстой. При поступлении очередного количества шлама в результате перемешивания нарушается условное равновесие системы. Система постепенно достигает прежнего равновесия, но степень обводнения осадка возрастает и вследствие этого увеличивается его объем. В то же время в результате продолжительного хранения и протекающих при этом физико-химических процессов, характерных для коллоидных систем, происходит концентрирование осадка.

При хранении нефтяных шламов образуются три слоя: верхний — трудноразделимая эмульсия нефтепродуктов с водой и механическими примесями (до 5%), с глубиной слоя количество нефтепродуктов и примесей снижается;

Таблица 13. Состав нефтяных шламов, % (масс.)

Источник образования	Нефтепродукты	Механические примеси	Вода
Нефтеловушки	20—25	7—10	65—70
Флотаторы (пена)	5—8	3—4	88—90
Пруды дополнительного отстоя	15—20	5—8	72—80
Нефтеотделители	10—12	4—7	81—86
Градири	8—12	3—5	83—90
Разделочные резервуары	45—65	3—5	30—52
В среднем	20—25	5—7	65—75

средний — осветленная вода, загрязненная нефтепродуктами и взвешенными частицами;

нижний — донный осадок, состоящий на 70% из твердой фазы, пропитанной нефтепродуктами (до 5—10%) и водой (до 25%); содержание нефтепродуктов относительно постоянное, количество механических примесей растет с глубиной.

Шламонакопители, представляющие собой открытые земельные емкости, занимают большие территории, пожароопасны, являются источником загрязнения окружающей среды вследствие испарения нефтепродуктов и опасности проникновения их в грунтовые воды, поэтому обезвреживание и утилизация нефтяных шламов является острой проблемой.

В настоящее время применяют следующие методы обезвреживания и переработки нефтяных шламов в смеси с избыточным активным илом, который предварительно коагулируют и обезвоживают на барабанных вакуум-фильтрах:

сжигание нефтяных шламов в виде водных эмульсий и утилизация выделяющегося тепла;

обезвоживание и сушка нефтяных шламов с возвратом нефтепродуктов в производство;

переработка нефтяных шламов в газ и парогаз.

### 3.3.1. Сжигание нефтяных шламов

Это самый распространенный, наиболее простой, надежный и малоотходный метод их утилизации и обезвреживания. Шламы сжигают в печах различной конструкции: с кипящим или пенным слоем, барабанных вращающихся, камерных, циклонных топках, многоподовых и др.

*Печи с кипящим слоем* используют для сжигания нефтяных шламов, содержащих не более 20% твердых примесей. Однако в связи с рядом конструктивных недостатков, отсутствием узла подготовки шлама, несовершенством системы контроля и автоматики эти печи работают по типу камерных.

За рубежом, например на заводах ФРГ, печи с кипящим слоем освоены. Схема установки по сжиганию нефтяных шламов в печи с кипящим слоем производительностью 700 кг/ч приведена на рис. 40.

Исходный нефтяной шлам поступает в печь кипящего слоя, где его сжигают в токе поступающего воздуха. В качестве теплоносителя для повышения эффективности сжигания применяют кварцевый песок фракции 2—3 мм. При использовании нефтяного шлама с низкой теплотворной способностью (до 2,09 МДж/кг) в печь дополнительно подают топливный газ и подогретый воздух. При сжигании высококалорийного шлама кипящий слой охлаждают. Дымовые газы отдают свое тепло холодному воздуху, поступающему на сжигание, и после очистки от золы дымососом их выбрасывают через дымовую трубу.

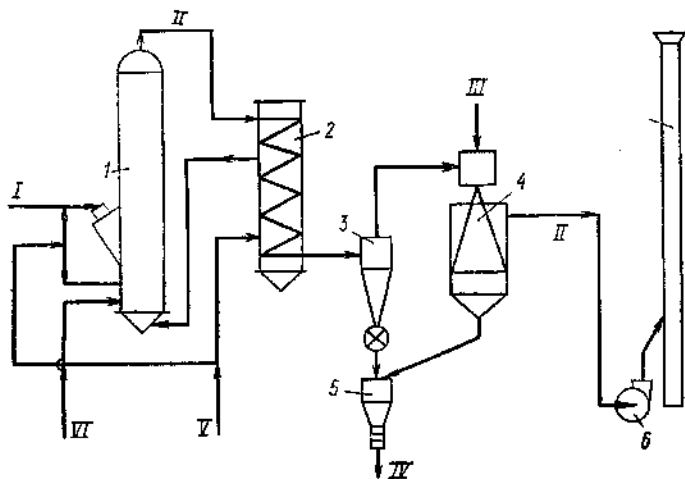


Рис. 40. Схема установки сжигания нефтяного шлама в печи с кипящим слоем:

1 — печь; 2 — воздухоподогреватель; 3 — циклон; 4 — труба Вентури; 5 — сборник золы; 6 — дымосос; 7 — дымовая труба; I — топливо; II — дымовые газы; III — вода; IV — зола; V — воздух; VI — нефтяной шлам

*Барabanные вращающиеся печи.* Применяют для сжигания нефтяных шламов с содержанием твердых примесей до 70%. При их строительстве требуется очень высокое качество сборки и монтажа футеровки, не допускаются колебания температуры, частые остановки печи. Для этих печей характерны высокие капитальные и эксплуатационные затраты, низкая удельная тепловая и весовая нагрузки топочного объема, эрозия.

Все вращающиеся барабанные печи, построенные на ряде отечественных заводов, до сих пор не освоены из-за недостатков, выявленных в процессе пуска. Изучается возможность использования барабанных печей для сжигания нефтяного шлама в состоянии кека, но технология доведения жидкого шлама до состояния кека пока не освоена.

Схема установки для сжигания нефтяных шламов во вращающихся барабанных печах приведена на рис. 41. Из емкостей нефтяной шлам, компримированный воздухом, подают в разогретую вращающуюся футерованную печь. В передней (по направлению движения шлама) части печи происходит испарение из шлама воды и газификация содержащихся в нем нефтепродуктов, в средней части — сжигание горючих компонентов шлама. Образующаяся при сжигании зола поступает в камеру дожигания, где за счет тепла разогретой дополнительной горелкой футеровки происходит окончательный дожиг горючих твердых частиц и газов, выходящих из печи. Из камеры дожигания дымовые газы выбрасывают через дымовую трубу.

*Камерные печи.* В печах коробчатого типа подаваемый нефтяной шлам распыливают ротационной форсункой и сжигают.

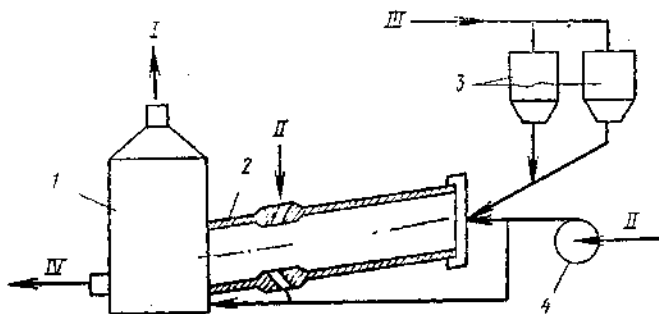


Рис. 41. Схема установки сжигания нефтяного шлама во вращающейся печи барабанного типа:

1 — камера дожигания; 2 — барабанная печь; 3 — емкости для шлама; 4 — вентилятор; I — димовые газы; II — воздух; III — нефтяной шлам; IV — зола

Для горения и распыливания подают воздух, нагретый до 250 °С. Дымовые газы охлаждаются в скруббере водой до 300—400 °С и направляют в батарейные циклоны для очистки от пыли, затем они отдают свое тепло холодному воздуху и дымососом через дымовую трубу их сбрасывают в атмосферу. Образующуюся золу удаляют пневмосистемой. Эти печи наиболее надежны для сжигания нефтяных шламов, но опыт их эксплуатации выявил ряд конструктивных недостатков.

Схема установки сжигания нефтяного шлама в смеси с активным илом приведена на рис. 42. Предварительно подготовленную смесь сжигают в вертикальной цилиндрической печи, оборудованной тремя ротационными форсунками. Воздуходувкой на форсунки подают воздух. Рабочая температура в печи 900—1200 °С. Температура уходящих дымовых газов 650—700 °С, для ее поддержания в печи предусмотрено водяное орошение дымовых газов через форсунки тонкого распыла. Дымовые газы поступают в пылесадительную камеру, где частично улавливаются зола и пыль. Очищенные газы подают в котел-утилизатор, где за счет тепла дымовых газов вырабатывается водяной пар. Отдав тепло, дымовые газы окончательно очищаются в батарейных циклонах, и через трубу их выбрасывают в атмосферу. Через специальное устройство в нижней части печи раз в смену выгружают золу. По мере накопления золу удаляют также из пылесадительной камеры и циклонов в контейнеры, установленные на тележках.

При термическом обезвреживании смеси нефтяных шламов и избыточного активного ила состав шламов должен быть постоянным: около 25% нефтепродуктов, примерно 10% механических примесей, почти 65% воды.

Наиболее надежны камерные печи вертикального и коробчатого типа с ротационными форсунками. В них можно получать водяной пар. Однако тепло дымовых газов на заводах отрасли пока не используют. Впервые это планируется реализовать на Ачинском НПЗ. Из различных устройств и горелок,



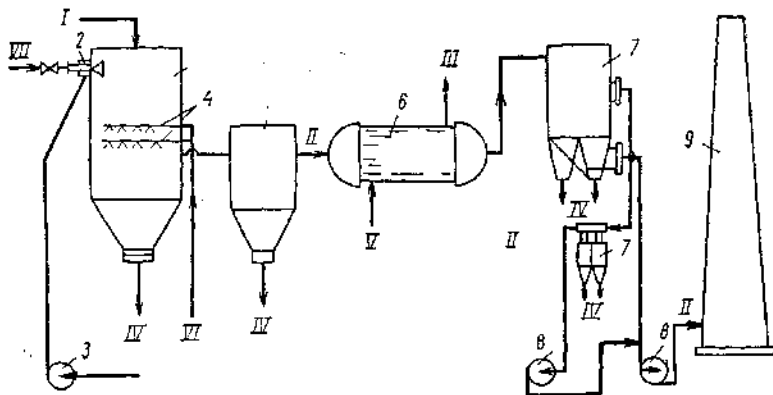


Рис. 42. Схема установки сжигания смеси нефтяного шлама с активным избыточным флом:

1 — печь; 2 — ротационная форсунка; 3 — воздуходувка; 4 — водяные форсунки; 5 — пылесадительная камера; 6 — котел-утилизатор; 7 — циклоны; 8 — дымососы; 9 — дымовая труба; I — добавочное топливо; II — дымовые газы; III — пар; IV — зола; V — химически очищенная вода; VI — техническая вода; VII — нефтяной шлам

предназначенных для сжигания нефтяного шлама, кроме ротационных форсунок, следует отметить устройство барботажного типа, позволяющее сжигать нефтяной шлам с небольшим содержанием механических примесей при широком диапазоне изменения соотношения нефтепродуктов и воды в шламе.

### 3.3.2. Обезвоживание и сушка нефтяных шламов с возвратом нефтепродуктов в производство

Этот процесс по сравнению со сжиганием более прогрессивный, позволяет использовать дополнительное количество нефтепродуктов для переработки по существующим схемам в целевые продукты или в качестве топливных ресурсов (рис. 43).

Шлам из накопительного резервуара питательным насосом подают на механический фильтр для удаления металлических частиц, песка и других механических примесей, которые по специальному трубопроводу поступают на транспортер, а отсюда — в бункер-накопитель. Затем шлам в паровом эжекторе нагревают до 40—70 °С и подают в гидроциклон для удаления песка, далее нефтешлам поступает в декантатор, а песок по транспортеру — в бункер-накопитель. В декантаторе происходит дальнейшее отделение от шлама твердых частиц, которые собираются в бункере-накопителе, а предварительно очищенный шлам через промежуточный резервуар и самоочищающийся фильтр тремя потоками подают на сепараторы. В центробежных сепараторах происходит окончательное разделение нефтешлама на нефтепродукты, воду и твердые отходы. Твердые отходы можно использовать в качестве компонента материалов для дорожного строительства, а нефтепродукты — для переработки в целевые продукты или в качестве топлива. Установка — передвижная, компактная, полностью автоматизирована.

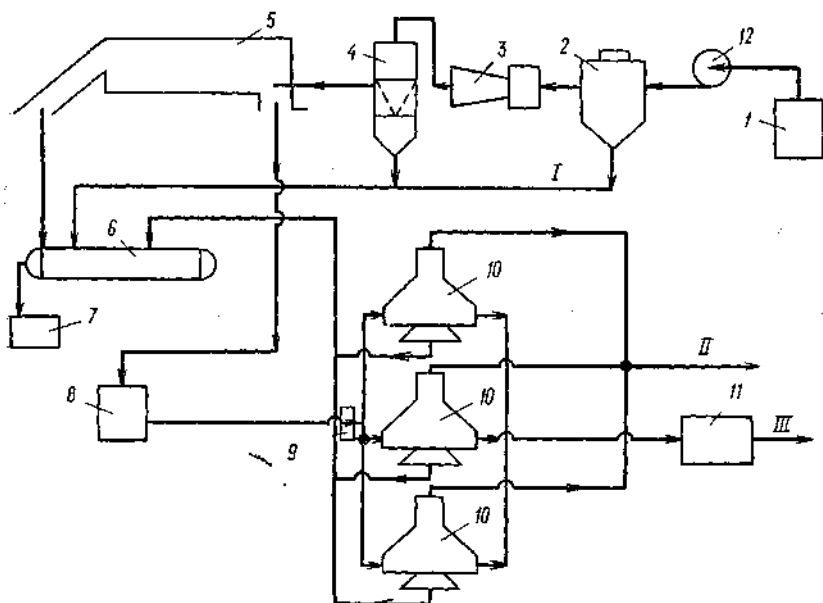


Рис. 43. Схема установки по переработке нефтяных шламов:

1 — накопитель нефтяного шлама; 2 — механический фильтр; 3 — эжектор; 4 — гидроциклон; 5 — декантатор; 6 — транспортер; 7 — бункер-накопитель механических примесей; 8 — промежуточный резервуар; 9 — самоочищающийся фильтр; 10 — сепараторы; 11 — холодильник; I — механические примеси; II — вода; III — очищенная нефть

### 3.3.3. Переработка нефтяного шлама на газ и парогаз

Переработка нефтяного шлама позволяет повысить коэффициент использования нефти. При газификации нефтяных шламов вода, равномерно распределенная в нефтепродуктах, служит активной химической средой: при термической переработке шламов она взаимодействует с топливом более эффективно, чем пар, применяемый в таких процессах. Кроме того, в процессе газификации жидкого топлива значительно снижается сажеобразование. Однако для промышленной реализации процесса газификации нефтяного шлама требуются большие капитальные затраты, что сдерживает его широкое применение.

Твердые нефтяные отходы (шламы и нефтяную грязь) можно использовать для приготовления диспергированных активированных эмульсионных топливных смесей после обработки в универсальных дезинтеграторах-активаторах, в которых одновременно осуществляются диспергирование, смешение и активация компонентов смеси с изменением их отдельных физико-химических свойств. Некоторые шламы можно использовать в качестве котельного топлива непосредственно или в смеси с топочным мазутом.

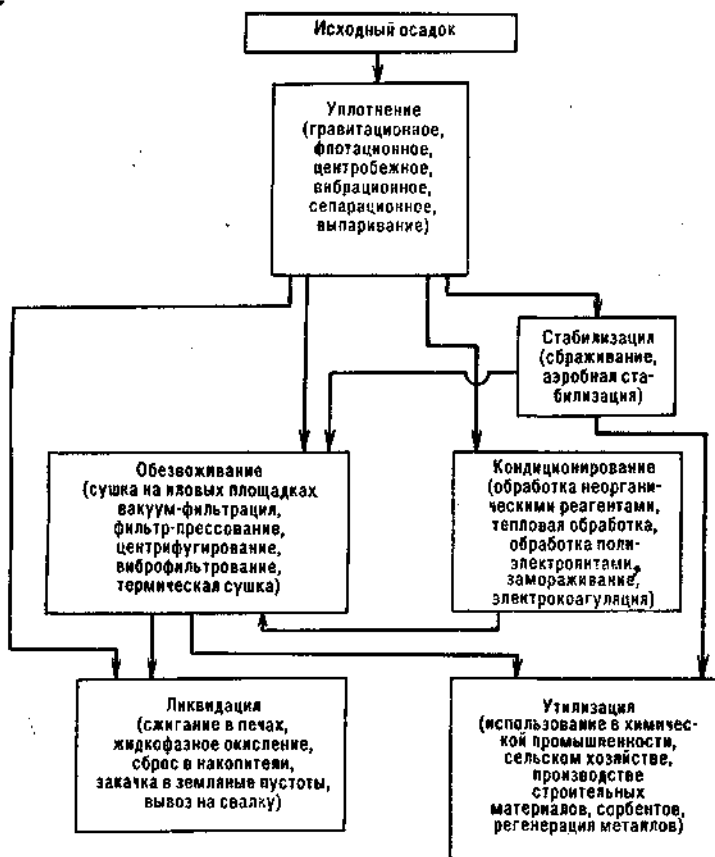


Рис. 44. Способы переработки осадков сточных вод

### 3.3.4. Способы переработки осадков сточных вод

На очистных сооружениях химических и нефтехимических заводов скапливается большое количество осадков, содержащих органические, неорганические соединения и их смеси. Наибольшее количество осадков образуется при биохимической очистке сточных вод. В зависимости от состава осадки сточных вод подвергают непосредственной утилизации, переработке, хранению в почве или специальных сооружениях. Основные способы переработки осадков — уплотнение, обезвоживание и кондиционирование с последующей ликвидацией или утилизацией (рис. 44).

В последние годы разработана технология совместного обезвреживания и переработки осадка сточных вод и твердых бытовых отходов, что позволяет обогатить компост разнообразной микрофлорой и микроэлементами и поддерживать биотермический процесс в оптимальном режиме. Для обезвреживания от болезнетворных микроорганизмов, яиц гельминтов, личинок мух массу нагревают до 60—70 °С.

Осадки используют в сельском хозяйстве как удобрение, средство для рекультивации почв, а также как корм для скота; в строительстве дорог как заполнители и связующие материалы; в химической промышленности для получения технических жиров, смазок, продуктов хозяйственно-бытового назначения и витаминов. Если утилизация осадков невозможна или нецелесообразна, их захоранивают или сжигают. В результате сжигания получают минеральные соединения, которые подлежат захоронению, и газы, которые требуется очищать перед выбросом в атмосферу.

Печи, применяемые для термического обезвреживания осадков сточных вод, по конструкции близки к печам, используемым для сжигания нефтяных шламов.

*Многоподовые печи* получили большое распространение для сжигания осадков сточных вод в некоторых странах, в первую очередь в США. Многоподовая печь состоит из стального цилиндрического жаростойкого корпуса, внутри которого размещены одна над другой топки, число которых колеблется от 4 до 8. В центре печи находится вращающаяся ось, к которой крепятся лопасти для перемешивания осадка. Влажный осадок перемешивается лопастями из топки в топку навстречу выходящим дымовым газам, в результате чего осадок подсушивается. Печи такого типа в комбинации с камерой дополнительного выжигания золы для обезвреживания осадков сточных вод применяют и в Японии (рис. 45).

Недостатки многоподовых печей — наличие вращающихся элементов в зоне высоких температур; большие габаритные размеры и масса установки из-за низких удельных тепловых и весовых нагрузок топочной объема; слабый контакт кислорода воздуха с органической основой осадка; высокие капитальные и эксплуатационные затраты.

В ряде стран для термического обезвреживания осадков сточных вод применяют *циклонные, вихревые, распылительные печи, печи с псевдооживленным слоем* (рис. 46—48). Печи с псевдооживленным слоем имеют ряд преимуществ перед печами других конструкций — в зоне горения отсутствуют механические и вращающиеся устройства, процессы подсушивания и горения отходов совмещены, сжигаются осадки любой влажности с любым содержанием минеральных веществ, процесс сгорания протекает очень быстро, не требуется остановок для чистки аппаратов.

#### **3.4. ЗАХОРОНЕНИЕ, ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ**

На предприятиях нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности образуется большое количество производственных шламов. Большую часть производственных шламов составляют кубовые остатки и различные некондици-

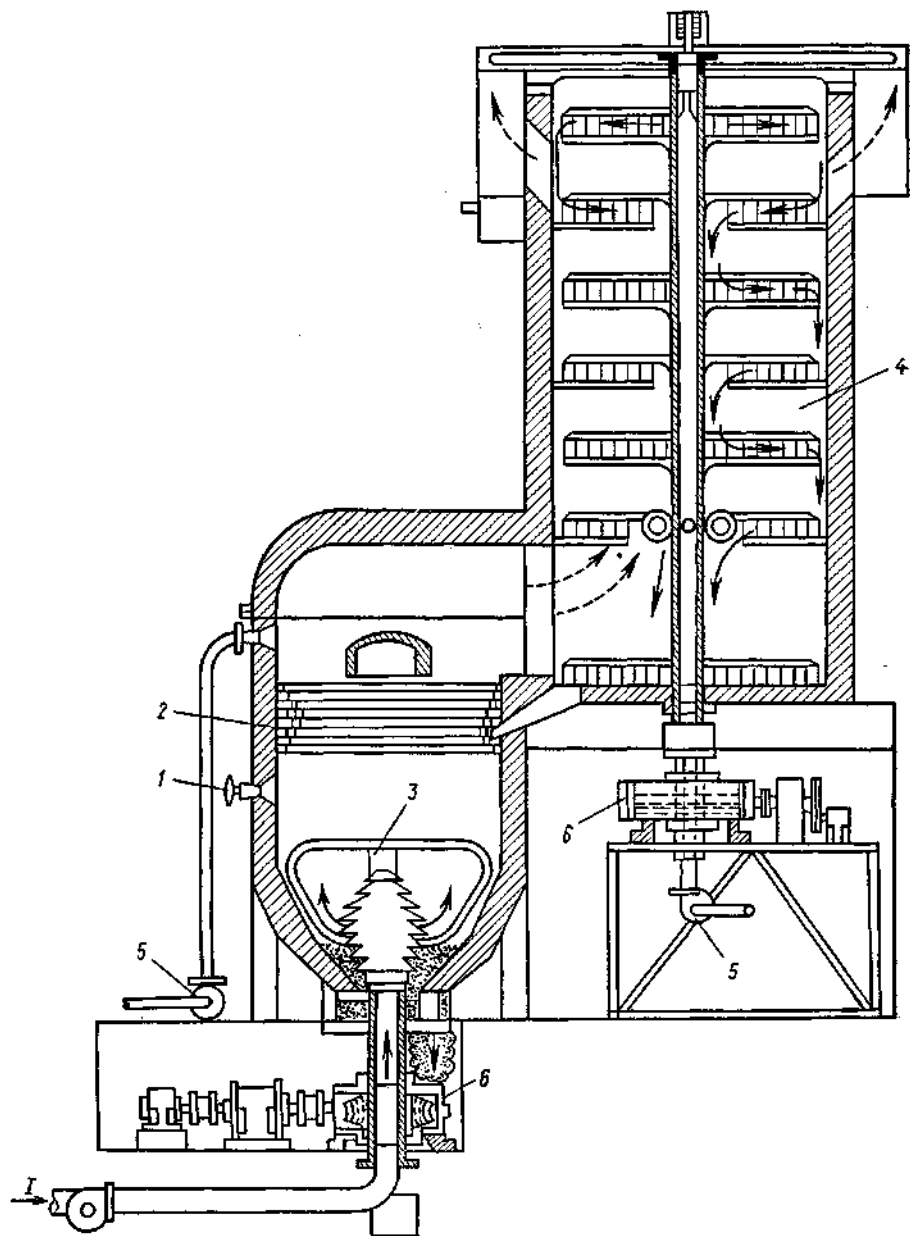


Рис. 45. Схема установки для обезвреживания осадков сточных вод:  
 1 — форсунка; 2 — камера дожигания золы; 3 — мешалка; 4 — многоподовая печь; 5 — вентилятор; 6 — приводы мешалок; 7 — осадок

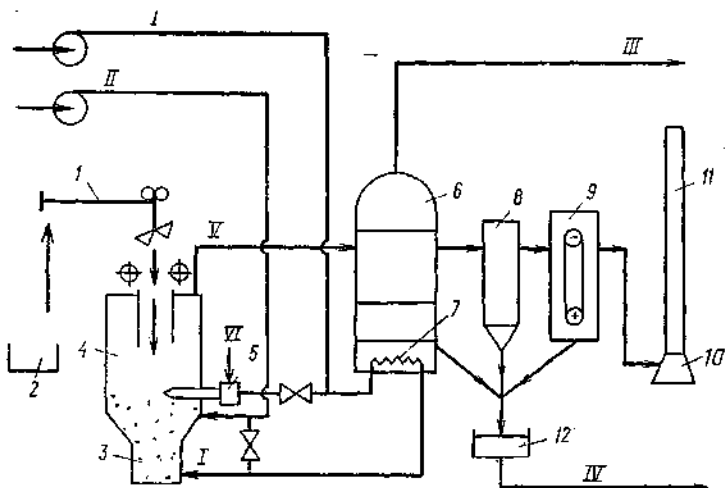


Рис. 46. Схема установки для сжигания осадков сточных вод в псевдоожиженном слое (фирма «Эсслинген»);

1 — мостовой кран с грейферным захватом; 2 — бункер для осадка; 3 — псевдоожиженный слой; 4 — разбавленная фаза (горение); 5 — пусковая горелка; 6 — бойлер; 7 — теплообменник; 8 — циклон; 9 — электропылеотделитель; 10 — газоочиститель; 11 — дымовая труба; 12 — бункер для золы; I — первичный воздух; II — вторичный воздух; III — пар; IV — зола; V — газы; VI — топливо

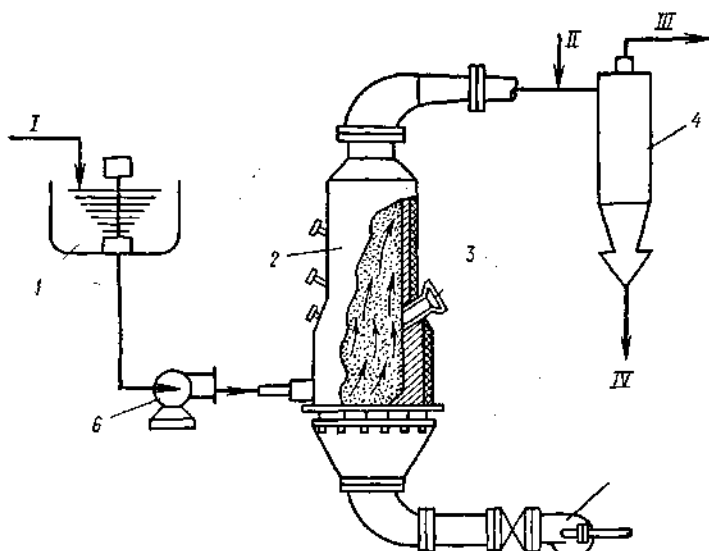


Рис. 47. Схема установки для сжигания осадков сточных вод в псевдоожиженном слое (фирма «Инфилько»);

1 — смеситель; 2 — печь; 3 — горелка; 4 — гидрочиклон; 5 — воздуходувка; 6 — насос-питатель; I — осадок; II — вода; III — газы; IV — шлам

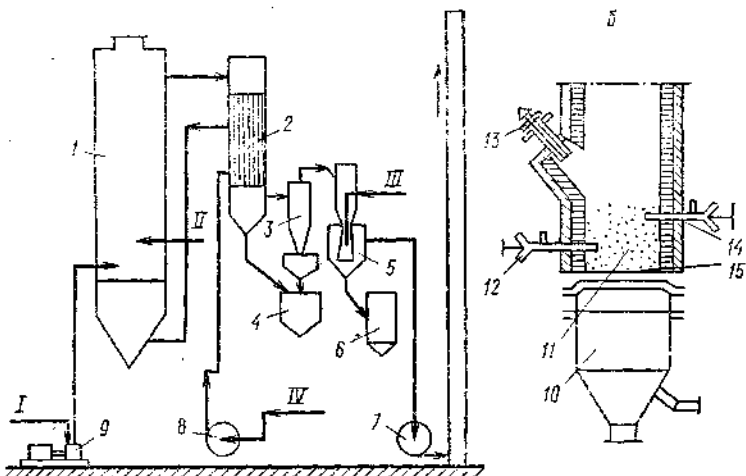


Рис. 48. Схема установки для сжигания осадков на нефтеперерабатывающем заводе:

*а* — схема установки; *б* — общий вид камеры сгорания; 1 — печь с псевдоожиженным слоем; 2 — воздухоподогреватель; 3 — циклон; 4 — бункер для золы; 5 — скруббер Вентури; 6 — отстойник золы; 7 — дымсосос; 8 — воздуходувка; 9 — насос; 10 — воздушная камера; 11 — слой инертного носителя; 12 — форсунка для подачи осадков; 13 — запальная горелка; 14 — горелка; 15 — решетка; I — осадок; II — топливо; III — вода; IV — воздух

онные жидкие продукты. Кубовые остатки — продукты, образующиеся в технологических процессах при выпаривании, экстракции, ректификации, фильтрации и др. Некондиционные продукты — жидкости, не соответствующие ТУ и ГОСТам, использование и переработка которых экономически нецелесообразны.

Кроме того, накапливаются различные сыпучие отходы, отработанные адсорбенты и катализаторы, заводской мусор, жидкие и твердые отходы, затаренные в бочки. Шлам образуется также при нейтрализации химически загрязненных сточных вод (например, производства синтетических жирных кислот) известковым молоком, аммиаком перед биохимической очисткой. Кальциевый шлам станций нейтрализации содержит 50—55% органических соединений (кальциевые соли различных жирных кислот, спирты, сложные эфиры, углеводороды) и 45—50% минеральных веществ (диоксид кремния, гидроксид кальция и др.).

Скапливание таких отходов на производственных территориях может привести к интенсивному загрязнению почвы, воздуха и грунтовых вод. Предотвратить это можно рациональным складированием и захоронением отходов, обезвреживанием их и использованием для различных полезных целей в народном хозяйстве. Захоронение необходимо в том случае, если утилизация или ликвидация таких отходов в сложившихся условиях невозможна.

### 3.4.1. Складирование твердых, жидких и пастообразных отходов

Складирование отходов возможно в поверхностных хранилищах, к которым относятся свалки промышленных отходов, хранилища фосфогипса, пиритного огарка, шламонакопители дистиллярной жидкости и др. Отходы, складываемые в поверхностных хранилищах, как правило, не токсичны, однако при неправильном хранении они могут стать источником загрязнения почвы и водоемов. Кроме того, наземные хранилища занимают значительные площади.

Основной тип наземных хранилищ на химических и нефтехимических предприятиях — *шламонакопители*, которые строят по одно- и многокаскадному принципу с созданием плотины, берегов и чаши шламохранилища, снабжают противофильтрационными устройствами из глинистых, битумных и полимерных материалов.

*Сооружение специальных полигонов* — наиболее рациональный метод захоронения производственных шламов. Первый отечественный опыт такого рода есть в Ленинграде. На тщательно выбранной территории площадью 50 га (с учетом грунтовых вод, геологической структуры пород, их влажности и пористости) сооружен полигон для переработки и захоронения промышленных отходов, который имеет контрольно-пропускной пункт, лабораторию, участки приема и захоронения различных отходов (гальванических производств, органические жидкие отходы, особо вредные отходы), приема и сжигания жидких горючих отходов.

Органические жидкие отходы (кубовые остатки ректификационных колонн, отходы красок и лаков, фенольные воды и др.) и твердые отходы (в основном производств полимерных материалов) принимают в *котлованы* глубиной 15 м. После заполнения котлована загущенным материалом до верхней отметки слоя кембрийской глины отходы покрывают слоем глины толщиной 2—2,5 м, поверх которого укладывают растительный грунт, сеют травы и высаживают декоративные деревья и кустарники. После этого поверхность полигона можно использовать для устройства парков, садов, игровых площадок и т. п.

Особо вредные отходы укладывают в котлован в герметичной бетонной и металлической упаковке, в которой они поступают на полигон.

Горючие промышленные отходы поступают в емкости, и после отделения воды их направляют для сжигания в горизонтальные цилиндрические печи. Распыляемые форсунками горючие материалы сжигают при активной подаче воздуха, температура в камере сжигания достигает 1300 °С. Конструкция установки обеспечивает высокую степень полноты сжигания.

Для подземного захоронения промышленных жидких и твердых отходов можно использовать уже готовые, отработанные выработки различных рудников и шахт, пройденные, как правило, в плотных устойчивых породах (глины, гипсы, каменная



соль, глинистые сланцы и т. п.), чтобы избежать разрушающих деформаций под действием внешнего и внутреннего давления. Например, в ФРГ для этой цели используют соляную шахту вместимостью 3,5 млн. м<sup>3</sup>.

Важное условие подземного захоронения промышленных отходов — недопустимость их проникновения в грунтовые воды в результате диффузии или фильтрации через поры и трещины стенок полостей.

### 3.4.2. Способы обезвреживания и утилизации кубовых остатков и некондиционных жидких продуктов

Эти способы выбирают на основе классификации этих отходов, так как по количеству и составу они чрезвычайно разнообразны. Кубовые остатки и некондиционные продукты можно классифицировать:

по составу — содержащие только органические вещества; содержащие только неорганические вещества; содержащие смесь органических и неорганических веществ;

по физическим свойствам — органические вещества, обладающие высоким давлением паров и температурой кипения ниже 120 °С; органические вещества с температурой кипения 120—250 °С; органические вещества с температурой кипения выше 250 °С; неорганические вещества с низкой температурой плавления или разложения (ниже температуры сгорания органических веществ); неорганические вещества с высокой температурой плавления или разложения (выше температуры сгорания органических продуктов).

Способ переработки этих продуктов выбирают также с учетом экономичности процесса, возможности дальнейшего их использования. Из-за сложности состава и разнообразия этих отходов их нельзя обезвредить полностью механическими или химическими методами.

**Термические методы.** Эти методы выбирают с учетом наличия у предприятия необходимых энергоресурсов — пара, топлива, сжатого воздуха, электроэнергии, а также катализаторов. Они наиболее распространены в СССР и за рубежом.

Широко применяют для этой цели сжигание в печах различной конструкции. При этом все органические вещества, входящие в состав отходов, полностью сгорают. Образующиеся газы, если это требуется, очищают и сбрасывают в атмосферу, неорганическую часть вывозят в отвал или используют, например, при строительстве дорог.

Твердые отходы производств органических веществ из углеводородов нефти и газа утилизировать очень сложно. Сжигание их по сравнению с сжиганием газообразных и жидких отходов наиболее дорогостоящее, большую сложность представляет подача этих отходов в печь, так как большинство из них нельзя перекачивать насосами. Наиболее рационально подавать их не-

посредственно в топку, но при этом трудно обеспечить равномерную подачу. Эти вопросы легче решаются при конструировании крупных установок, так как усложнение конструкций небольших установок приводит к резкому увеличению их стоимости. В то же время, исходя из современных требований к охране окружающей среды рациональнее строить небольшие установки для утилизации твердых и жидких отходов, затаренных в бочки.

В настоящее время найдены различные конструктивные решения подачи отходов в печь. Наибольшие трудности вызывает утилизация отходов, затаренных в бочки и хранящихся в течение нескольких лет. Содержание этих бочек, как правило, неизвестно. Для утилизации таких отходов разработаны специальные установки, работающие периодически и обеспечивающие непрерывное сжигание отходов.

Широко распространено сжигание отходов в колосниковых печах, а также в бесколосниковых печах с псевдоожиженным слоем теплоносителя, многоподовых, электрических печах и печах с вращающимися колосниковыми решетками. Колосниковые печи применяют в основном для утилизации жидких отходов, крайне редко — твердых, бесколосниковые, многоподовые и электрические печи — отходов только определенных типов, бесколосниковые печи с неподвижным слоем теплоносителя — промышленного и бытового мусора.

*Бесколосниковые печи* с псевдоожиженным слоем теплоносителя в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности используют для переработки твердых, жидких и газообразных отходов. Отходы подают непосредственно в слой псевдоожиженного теплоносителя (обычно песка), создаваемого подачей в печь потока воздуха. Теплоноситель с температурой 760—870 °С разогревает отходы до температуры самовоспламенения, а теплота, образующаяся при сгорании органических компонентов, передается теплоносителю.

Тепло выходящих дымовых газов используют для получения водяного пара в котле-утилизаторе. Это значительно улучшает экономические показатели работы установки. Рекуперация тепла является в настоящее время основной энергосберегающей технологией, внедряемой на установках по утилизации отходов производства. Мелкие твердые частицы выносятся с дымовыми газами и отделяются известными методами (например, с помощью влажной очистки), крупные частицы остаются в псевдоожиженном слое теплоносителя (рис. 49).

*Печи с вращающимися колосниковыми решетками* обладают гибкой конструкцией и поэтому наиболее перспективны. Их используют для сжигания отходов любых типов — жидких, твердых, аморфных.

Отходы поступают в топочную камеру первой ступени, где происходит частичное сгорание газообразных отходов и испарение жидких. Затем горячие газы направляют в

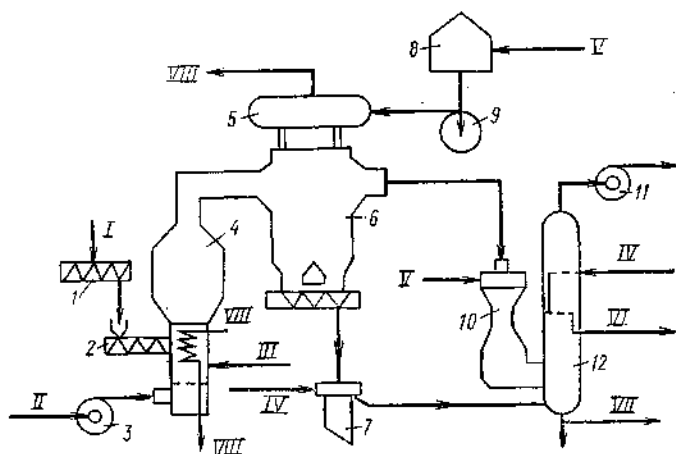


Рис. 49. Схема установки для сжигания отходов производства в бесколосниковой печи:

1 — шнековый транспортер; 2 — шнековый питатель; 3 — воздуходувка; 4 — печь; 5 — паросборник; 6 — котел-утилизатор; 7 — емкость охлаждения; 8 — система обработки воды; 9 — насос; 10 — скруббер Вентури; 11 — вытяжной вентилятор; 12 — колонна охлаждения и влажной очистки дымовых газов; I — отходы; II — воздух; III — топливо; IV — охлаждающая вода; V — вода; VI — горячая вода; VII — зола; VIII — пар

топочную камеру второй ступени, что обеспечивает необходимую длительность пребывания отходов в печи. Рабочая температура в камере дожига обычно выше, чем в топочной камере первой ступени, длительность пребывания в камере дожига 1—5 с. Эти универсальные печи обеспечивают с большой эффективностью термодеструкцию большинства сыпучих и жидких отходов, суспензий, отходов, состав которых со временем обычно изменяется. После этого горячие дымовые газы направляют в аппараты охлаждения и очистки, где от них отделяют неорганические примеси, не осевшие в топочных камерах. Очищенные газы поступают в вытяжной вентилятор и сбрасываются через дымовую трубу (рис. 50).

В промышленности применяют три основные модификации печей этого типа: работающие при избытке кислорода, работающие с образованием шлака и без образования шлака. В топках печей, работающих с образованием шлака, температура превышает 1315 °С. В топке скапливается расплавленный шлак. Эти печи обычно используют для утилизации отходов, содержащих значительное количество металлов, которые удаляются из печи со шлаком.

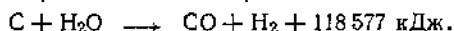
Рабочая температура в топках печей, работающих без образования шлака; ниже и не превышает 1093 °С. Эти печи обладают более гибкой конструкцией, пригодны для сжигания заводского мусора, затаренных в бочки отходов, сыпучих отходов и отработанного активного ила очистных сооружений. Если содержимое бочек известно, то их подают непосредственно в топку, однако в большинстве случаев сначала их растаривают.

В зависимости от конструкции топочной камеры отходы в топку подают как прямотоком, так и противотоком.

Метод высокотемпературной газификации фирмы «Фест-Альпине» (Австрия) позволяет не только утилизировать промышленные отходы, но и использовать в качестве конечного продукта образующийся низкокалорийный газ с теплотворной способностью в 3165 кДж/нм<sup>3</sup> во влажном состоянии, а также применять образующийся шлак в качестве строительного материала, примеси для асфальтовых дорожных покрытий и добавки при производстве цемента.

Схема промышленной установки высокотемпературной газификации фирмы «Фест-Альпине» представлена на рис. 51. В газогенератор подают предварительно нагретый воздух и топливо (мазут, отработанное масло, газ из хранилища или угольную пыль). Регулированием температуры воздуха и стехиометрического соотношения компонентов в топочной камере устанавливается температура порядка 1600 °С, в результате чего шлак вытекает в жидком виде через шлаковый спуск в расположенную под ним ванну с водой, где он застывает, образуя мелкозернистую, стекловидную массу. Твердые отходы измельчают роторными ножницами и загружают в газогенератор через дозатор постоянного действия. Пастообразные отходы загружают шламовым насосом.

При сгорании топлива образуется высокотемпературный газ (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O), который реагирует с отходами по реакциям



В результате этих реакций образуется горючий газ. Он проходит через коксовый слой, где удерживается унесенная пыль. Постоянная подача незначительного количества кокса обеспечивает эффективность коксового слоя, выполняющего роль фильтра. Грубая пыль, состоящая в основном из коксовой мелочи, выделяется в циклоне, а после охлаждения газа — в электрофильтре. Затем ее возвращают в газогенератор. Обеспыленный газ подают в газоочиститель, в котором промывкой технической водой отделяют содержащиеся в газе соляную и фтористую кислоты, а также хлориды тяжелых металлов. Отходящая вода проходит установку подготовки сточных вод, где нейтрализуется. В газоочистителе содержащиеся в газе сернистые примеси (H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub>) воздухом окисляются в элементарную серу, которая является готовым продуктом. На установке генерируется также тепло, подаваемое по сетям централизованного теплоснабжения.

В г. Свидон (Великобритания) испытаны печи, в стенке которых тангенциально установлены три напорные горелки для топлива. Сжигаемые шламы поступают в печь снизу только при достижении в печи температуры 800 °С и движутся в ней по

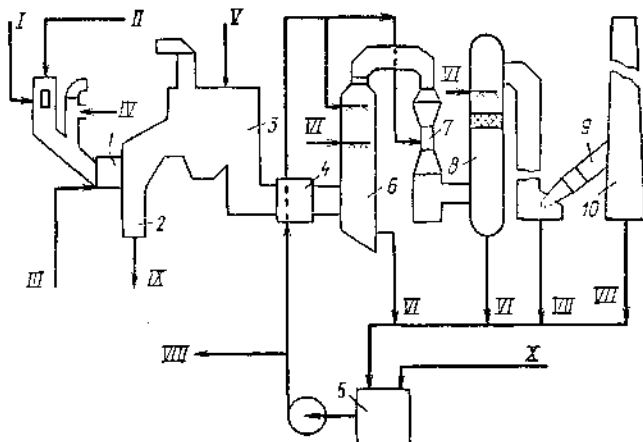


Рис. 50. Схема установки для сжигания отходов производства в печи с вращающимися колосниковыми решетками:

1 — топочная камера; 2 — камера охлаждения золы; 3 — камера дожигания; 4 — теплообменник; 5 — система обработки воды; 6 — камера охлаждения дымовых газов; 7 — скруббер Вектури; 8 — каплеотбойник; 9 — вытяжной вентилятор; 10 — дымовая труба; I — твердые отходы; II — сыпучие отходы; III — отходы в виде суспензии; IV — воздух; V — топливо (в % нефти); VI — вода; VII — конденсат; VIII — промывная вода; IX — зола; X — 50%-ный раствор щелочи

спирали. При этом вода мгновенно испаряется, органическая часть шлама постепенно сгорает.

Высокоэффективные *циклонные печи* созданы для сжигания твердых отходов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Печи имеют вертикальную цилиндрическую камеру сгорания, входные отверстия в ней расположены так, что при определенной скорости подаваемого воздуха сообщают потоку вихревое движение. В результате действия центробежных сил холодный, более плотный воздух отделяется от горячих, менее плотных продуктов сгорания, вследствие чего внутренние стенки камеры сгорания имеют более низкую температуру, чем основное количество газа в печи. Продукты сгорания втягиваются в центр вихря при такой высокой температуре, что все органические компоненты полностью сгорают в камере. Твердые неорганические частицы отбрасываются центробежными силами к стенкам печи и остаются внутри нее.

*Этажерочные печи* предложены фирмой «Лурги» (ФРГ) для сжигания отходов, содержащих, кроме органических веществ, много воды и минеральных частиц, трудно поддающихся расплыванию. Отходы в эти печи подают насосом. Из топок, встроенных поэтажно, в печь можно вводить дополнительное тепло в виде встречных потоков высокотемпературных продуктов горения.

*Печь, состоящая из нескольких поточных камер*, объем которых постепенно уменьшается, разработана в Японии для сжигания отходов производств нефтепродуктов. Отходы, сжигаемые в

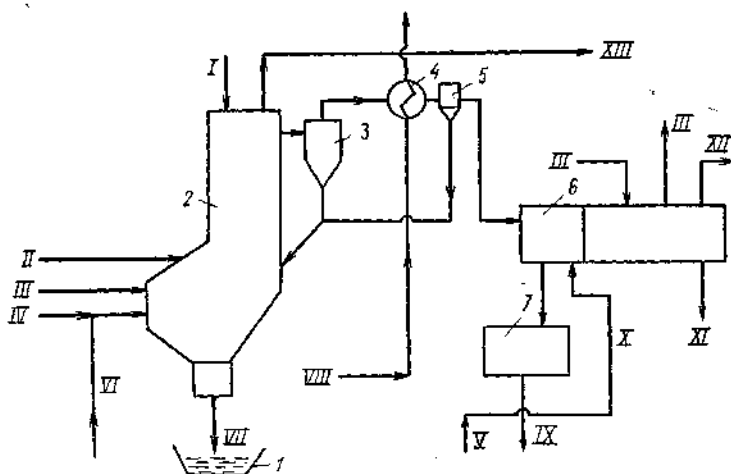


Рис. 51. Схема промышленной установки высокотемпературной газификации фирмы «Фест-Альпине»:

1 — ванна с водой; 2 — газогенератор; 3 — циклон; 4 — теплообменник; 5 — электрофильтр; 6 — газоочиститель; 7 — установка подготовки сточных вод; I — кокс; II — твердые отходы; III — воздух; IV — мазут; V — техническая вода; VI — отработанное масло; VII — шлам; VIII — котельная вода; IX — отходящая вода; X — техническая вода; XI — сера; XII — очищенный газ; XIII — теплоноситель, подаваемый по сетям централизованного теплоснабжения

первой камере, переходят в последующие для дожигаания.

На нефтеперерабатывающем заводе компании «Ром и Хаас» (штат Техас, США) работает установка по сжиганию шламов в так называемой *бездымной печи*, оборудованной горелками кольцевого типа.

В США разработана установка системы «Торракс», перерабатывающая различные виды промышленных отходов (осадки сточных вод, отходы масла и бензопродукты, токсичные материалы) методом высокотемпературного пиролиза. Установка состоит из газогенератора, дополнительной камеры сгорания, камер регенерации, в которых тепло, получаемое при сгорании отходов, используют для нагрева потока воздуха, электростатического осадителя. В результате пиролиза образуются горючие газы и стерильный гранулированный шлак.

*Многоподовые печи*, аналогичные печам для обжига колчедана в производстве серной кислоты и применяемые также для сжигания осадков сточных вод, в ФРГ, США, ряде других стран, используют для сжигания производственных шламов.

*Аппараты барботажного типа* применяют для обезвреживания производственных шламов. В слой смеси отходов и жидкого топлива вводят часть воздуха, идущего на горение. Проходя через перфорированную трубку, воздух дробится на пузырьки и вспенивает топливо. Топливо-воздушная смесь сгорает в надслоевом пространстве, куда подводят дополнительно воздух. Более совершенны печи «Вихрь», работающие по трубобарбо-

тажному способу. Горение происходит в относительно узкой кольцевой цилиндрической камере, газификацию отходов ведут в тонком слое, что позволяет улучшить условия прогрева, вскипания, перемешивания и облегчает выгорание твердых примесей. Барботирующий воздух подают односторонне направленно через слой отходов в кольцевой барботажной ванне, в результате чего отходы получают вращательное движение, и обеспечивается выгрузка золы и механических примесей. Дополнительный воздух подают в камеру сгорания тангенциально внутренней и наружной стенкам кольцевой камеры сгорания. Он перемещается по всему рабочему сечению камеры. Дополнительный воздух подают поярусно с переменной направлением вращения от яруса к ярусу на противоположное.

**Плазмохимический метод.** Этот метод перспективен для обезвреживания и утилизации производственных шламов сложного состава. Переработка органических отходов в струе низкотемпературной плазмы позволяет получить в виде вторичных материальных ресурсов синтез-газ высокой чистоты и другие ценные органические смеси.

На Волгодонском химическом заводе реализована схема утилизации шлама станций нейтрализации сточных вод производства синтетических жирных кислот. Шлам обезвоживают и сушат механическим путем, а затем сжигают. Жидкий шлам, получающийся при сжигании, подвергают кристаллизации, дроблению, после этого его можно использовать для повторной нейтрализации.

В связи с ужесточением требований к качеству сбрасываемых отходов многие производственные отходы, предназначавшиеся ранее для захоронения, теперь утилизируют. Это позволяет эффективно решать вопросы охраны окружающей среды и резко повысить рентабельность производства. Знание состава отходов, их поведения при высоких температурах дает возможность правильно выбрать установку, выявить ее оптимальную конструкцию, оптимальные параметры процесса утилизации. Сжигание производственных шламов связано с решением ряда проблем:

устранение выброса в атмосферу значительных количеств оксида углерода, диоксида серы, оксидов азота;

снижение расхода топлива;

вывоз золы в отвал, чтобы исключить загрязнение почвы и грунтовых вод;

сложность эксплуатации печей для сжигания из-за неоднородности состава шлама, конструктивных недостатков печей.

Большинство образующихся производственных шламов не применяют в народном хозяйстве из-за малых количеств, периодичности образования, непостоянства состава. Рационально, возможно, раздельное хранение однотипных отходов в земле, последующие их извлечение и переработка.

Алюминийсодержащие отходы, например, являющиеся одними из крупнотоннажных в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, можно успешно использовать для различных целей. Так, получаемые в процессе переработки алюминийсодержащих отходов гидроксохлориды алюминия могут заменить сульфат алюминия при очистке воды оборотных систем нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, в производстве огнеупоров, строительной керамики, фарфора, вяжущих веществ, бумаги и картона, очистке теплопередающего оборудования от карбонатных отложений. До недавнего времени практически все отходы, получаемые при использовании безводного хлорида алюминия (производства этилбензола, изопропилбензола, синтетических спиртов, присадок и др., где в качестве катализатора реакций Фриделя—Крафтса—Густавсона используют хлорид алюминия) сбрасывали в отвал. На обработку алюминийсодержащих кислых и щелочных сточных вод потребляется значительное количество щелочей, серной кислоты и других дефицитных реагентов.

Кубовые остатки, получаемые в различных нефтехимических производствах, почти не находят квалифицированного применения. Однако они содержат ценные органические соединения, которые могут быть использованы в различных областях народного хозяйства. Так, на Стерлитамакском опытно-промышленном нефтехимическом заводе, сжигавшиеся ранее кубовые остатки ректификации 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и регенерация метанола после его использования для перекристаллизации ионола, сейчас используют для производства доступных и эффективных антиокислительных присадок для автомобильных бензинов.

Изыскание путей полезного использования производственных шламов, образующихся в больших количествах на нефтеперерабатывающих, нефтехимических и химических предприятиях, имеет большое экономическое и экологическое значение.

### 3.5. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Отработанные нефтепродукты являются, как правило, отходами потребления и включают отработанные моторные и индустриальные масла, а также смесь отработанных нефтепродуктов. Количество и качество отработанных масел в первую очередь зависит от организации сбора, качества исходного масла, оборудования и условий его эксплуатации. Масла в процессе использования загрязняются водой и пылью, продуктами коррозии при соприкосновении с металлами, продуктами окисления, образующимися при контакте с воздухом и под воздействием повышенных температур. Свойства масел ухудшаются под влиянием естественного света, давления, электрического поля и других факторов. Масла в процессе эксплуатации оборудования разжижаются топливом.



Такие отработанные нефтепродукты могут попадать в почву и загрязнять ее. В то же время отработанные масла можно рационально использовать и, следовательно, решить экологические и технико-экономические задачи. Основные направления утилизации отработанных масел следующие:

применение в качестве компонентов котельных топлив (из-за повышенной зольности отработанных масел их можно использовать в котельных топливах в количестве не более 10—25%, после отстоя воды и механических примесей — в любых соотношениях);

совместная переработка с нефтью (количество добавляемых отработанных масел не должно превышать 1%, так как наличие загрязнений и несработавших присадок в этих маслах отрицательно влияет на работу электрообессоливающих установок);

регенерация на специализированных установках нефтеперерабатывающих заводов — наиболее рациональный и перспективный путь использования отработанных масел (по данным ВНИИ НП, переработка отработанных масел по предложенной институтом технологии позволяет получить качественные компоненты масел при значительно меньших эксплуатационных и капитальных затратах, чем при производстве свежих масел из нефти).

Повышение эффективности использования отработанных масел связано с организацией их сбора по маркам, расширением и совершенствованием установок по регенерации отработанных масел. Ежегодно собирают около 2600 тыс. т отработанных нефтепродуктов большую часть используют как компонент топочного мазута, не более 15% как сырье для регенерации. По данным научных организаций, ресурсы отработанных масел составляют в среднем 30% расхода свежих масел, что значительно выше их фактического сбора.

Особое внимание на химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятиях уделяется утилизации отработанных растворителей и других вредных жидких отходов. Вывоз их за пределы предприятия, перевозка по шоссе и дорогам и захоронение запрещены. Альтернативой захоронению является сжигание.

Сжигание жидких отходов нефтеперерабатывающих, нефтехимических и химических производств применяют довольно широко. Например, большинство компаний США, вырабатывающих химическую продукцию, обязательно имеют на своих предприятиях установки по сжиганию вредных жидких отходов.

Сжигание позволяет утилизировать такие ядовитые летучие жидкости, как толуол; утилизировать хлорпроизводные углеводороды, обладающие канцерогенными свойствами, сложнее. Это связано с тем, что при их термической деструкции выделяется хлорид водорода, который необходимо удалять из дымовых газов сухим или влажным способом.

Разработка эффективной технологии сжигания жидких отходов сдерживается отсутствием данных, описывающих реакции горения многих веществ, сбрасываемых в виде отходов, что не позволяет подобрать оптимальные условия процесса. Наиболее важные параметры — температура, длительность пребывания отходов в топочной камере и количество подаваемого воздуха.

Рабочая температура в печи зависит от сжигаемого вещества. Для полной деструкции вещества температура газов на выходе из топочной камеры должна намного превышать температуру самовоспламенения этого вещества. Ниже приведена температура самовоспламенения некоторых веществ:

Вещество	Температура самовоспламенения, °С
Ацетальдегид	185,0
Дихлорэтан	412,8
Акрилонитрил	481,1
Толуол	508,0
Бензол	562,2
Фенол	715,0

Отходы органических веществ перед подачей в топочную камеру смешивают в определенной пропорции с воздухом. Поэтому рабочая температура в топочной камере должна быть на 150—250 °С выше температуры самовоспламенения наиболее термически стабильного компонента. Присутствие в отходах неорганических примесей также влияет на рабочую температуру топки. Высокие температуры в топочных камерах повышают стоимость огнеупорной футеровки печи. В то же время снижение температуры путем подачи избытка воздуха приведет к росту объема дымовых газов, что влечет за собой увеличение размеров печи.

Важное условие полного сгорания органических отходов в печи — подача достаточного количества воздуха. При его недостатке в атмосферу могут попадать значительные количества оксида углерода. Для обеспечения полной окислительной деструкции большинства органических отходов требуется 5—10% избытка воздуха (1—2% O<sub>2</sub>).

Наличие в отходах галогенов и их производных, а также неорганических солей, особенно солей натрия, который способен образовывать эвтектические смеси с металлом, усиливает коррозию оборудования, что приводит к усложнению конструкции установки.

При сжигании отходов очень жесткие требования предъявляются к степени деструкции. Она должна достигать 99,99% или даже 99,9999% и в значительной степени определяется длительностью пребывания отходов в печи. Длительность пребывания в печи летучих углеводородов обычно составляет 0,25—2 с.

Необходимо отметить, что наиболее перспективным направ-

лением утилизации отработанных растворителей является их регенерация.

К загрязнению почвы приводит *утечка нефтепродуктов* из резервуаров. Имеющиеся методы обнаружения утечек из подземных резервуаров пока недостаточно эффективны.

В СССР и за рубежом разрабатывают жидкостные, вакуумные и лазерные приборы для обнаружения утечек. В ФРГ используют жидкостные приборы для подземных резервуаров с двойными стенками. Пространство между стенками резервуара заполняют морозостойкой контрольной жидкостью. При разгерметизации внутренней стенки контрольная жидкость вытекает в резервуар с нефтепродуктом, при неисправности наружной стенки — в грунт. В полом пространстве между стенками резервуара создается разрежение, которое фиксируется.

Лазерные приборы фиксируют в цифровой форме относительный уровень жидкости в резервуаре. Двухтрубное устройство, опущенное внутрь резервуара (одну из трубок закрывают снизу после заполнения жидкостью), учитывает малейшие колебания уровня и нивелирует действие факторов, влияющих на уровень жидкости в обеих трубках (испарение, конденсация, вибрация и др.). Регистрируется только утечка нефтепродукта из резервуара, при которой уровень жидкости в открытой снизу трубке снижается, а в закрытой — остается постоянным.

Одна из основных причин утечки нефтепродуктов из резервуара — коррозия. Коррозионные повреждения днища наземных резервуаров, а в заглубленных резервуарах и наружных стенок обнаруживаются, как правило, при утечке нефтепродукта. Для предотвращения коррозии днища резервуаров применяют дренаж, герметизацию основания и катодную защиту. Для противокоррозионной защиты резервуаров в нефтепродукты добавляют также ингибиторы коррозии, на внутреннюю поверхность резервуаров наносят лакокрасочные и полимерные покрытия. Разрабатываются противокоррозионные покрытия, армированные чешуйками стекла.

Для предотвращения загрязнения окружающей среды нефтепродуктами большое распространение получает хранение нефтепродуктов в природных подземных хранилищах — в отложениях каменной соли и шахтных выработках. Это выгодно и экономически, так как при создании таких подземных хранилищ резко снижаются капитальные вложения, эксплуатационные расходы, уменьшаются размеры земельных участков, занимаемых резервуарами.

Почву могут также загрязнять твердые отложения, накапливающиеся в резервуарах, аппаратах, трубопроводах и других сооружениях, в которых хранят или транспортируют нефть и нефтепродукты. Эти отложения содержат большие количества парафинов (26—45%), асфальтеновых и смолистых веществ (15—30%), связанной нефти, продуктов коррозии, минеральных частиц (глина, песок и т. д.) и воды. Они отрицательно влияют

на качество товарной продукции, уменьшают объем резервуаров и усложняют их очистку, которая сопряжена с большими трудовыми и материальными затратами. Обычно осадок на днище резервуара состоит из двух слоев: менее плотного, размываемого водой и выводимого при очистке по специальному илловоду в грязевой амбар, и плотного, который удаляют и вывозят в отвалы или в грязевые амбары. Наряду с очисткой проводят профилактические мероприятия по предупреждению выпадения осадков из нефтей и нефтепродуктов с помощью химических препаратов и механических средств.

*Методы очистки резервуаров от осадков и отложений нефтепродуктов следующие:*

ручной — очистка от загрязнений с применением лопат, скребков, метел, обтирочных материалов, ей может предшествовать размыв горячей водой без химикатов или с добавлением щелочных растворов, пропарка резервуаров, естественная либо принудительная вентиляция;

механизированный — отмывка загрязнений горячей или холодной водой, подаваемой в резервуар специальными моечными машинами;

химико-механизированный — промывка резервуара жидкостью с применением моющих средств;

гидравлический — струйное разрушение отложений с помощью моечных машинок и гидромониторов.

Мероприятия по борьбе с отложениями можно разбить на три группы:

предотвращение образования осадков и их уплотнения (профилактические меры);

размыв образовавшихся осадков с помощью ингибиторов, присадок, растворителей и поверхностно-активных веществ с частичным удалением из резервуара нефтепродуктов;

размыв осадка и полное удаление из резервуара углеводородных соединений гидравлическим способом с одновременной дегазацией газовоздушного пространства.

Совершенствование методов очистки резервуаров направлено на уменьшение доли ручного труда, снижение длительности очистки, утилизацию отмытых отложений.

Наиболее рациональные методы очистки резервуаров больших объемов (10—50 тыс. м<sup>3</sup>) современных конструкций с плавающими крышами и понтонами — гидравлические с применением моющих средств.

Для предотвращения образования отложений на стенках резервуаров и осадков на днищах применяют механические устройства: мешалки, лопастные системы с рассеивающей струей, химические средства, добавляемые в нефть и нефтепродукты перед подачей в резервуар.

### 3.6. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ

*Кислые гудроны* относятся к многотоннажным твердофазным трудноутилизируемым отходам нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Они образуются при очистке специальных масел (трансформаторных, конденсаторных, гидравлических, медицинских, парфюмерных и др.), производстве флотореагентов и сульфонатных присадок, сульфировании индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций в производстве синтетических моющих средств типа алкиларилсульфонатов и алкилсульфатов, при получении высокооктанового компонента бензина алкилированием изобутана олефинами, олеумной очистке *n*-парафиновых углеводородов от ароматических соединений на установках «Парекс».

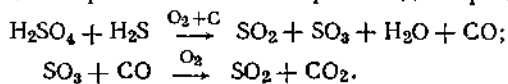
Кислые гудроны представляют собой смолообразные высоковязкие массы различной степени подвижности, содержащие разнообразные органические соединения, свободную серную кислоту и воду. Несмотря на сокращение применения серной кислоты для очистки масел и парафинов и прекращение ее использования для очистки керосинов и бензинов количество сернокислотных отходов весьма значительно. На предприятиях отрасли ежегодно образуется около 220 тыс. т кислого гудрона и обработанной серной кислоты.

Значительную часть образующихся кислых гудронов пока не используют. Их складировать в заводских прудах-накопителях, занимающих большие площади.

В результате воздействия атмосферных осадков (воды и пыли) в прудах образуются три слоя: верхний — слабокислые, не растворимые в воде органические соединения; средний — водный, содержащий серную кислоту, растворенные и эмульгированные органические соединения, нижний — кислый гудрон. Поэтому при обезвреживании гудронов в прудах решают следующие задачи: утилизируют верхний легкоподвижный слой слабокислых органических соединений, нейтрализуют водный слой и доводят содержание органических веществ в нем до норм сброса, обезвреживают нижний слой — кислый гудрон.

Ароматические соединения верхнего слоя используют для получения смазки для форм по производству железобетонных изделий, дорожного вяжущего или сжигают в смеси с мазутом при производстве цемента. Средний водный слой нейтрализуют с помощью известковых материалов, одновременно происходит его очистка от органических соединений. Нижний слой нейтрализуют, переводят в твердое состояние и хранят в условиях, исключающих размывание атмосферными осадками.

Основной способ переработки кислых гудронов — высокотемпературное расщепление, основанное на реакции термической диссоциации серной кислоты и триоксида серы:



Для достижения необходимой температуры (810—1200 °С) органическую часть кислого гудрона сжигают. Этим методом перерабатывают кислоты, гудрон, получаемый при очистке жидкого и твердого парафина, ароматических углеводородов, топлив и масел.

Образующийся диоксид серы используют для получения бисульфита натрия, безводного сульфата натрия или разбавленной серной кислоты с последующей утилизацией ее в производстве суперфосфата. Этим методом можно получить чистую стандартную серную кислоту любой концентрации (вплоть до олеума).

Кислые гудроны и отработанную серную кислоту используют в сельском хозяйстве для кислотной обработки почв содового засоления. В результате реакции серной кислоты с карбонатами почвы образуются легкорастворимые и выводимые соли, при этом улучшается микроагрегатный состав почв, снижается щелочность и солонцеватость.

Значительное количество отработанных сернокислотных отходов закачивают в пласты для увеличения нефтеотдачи. Предварительно их нейтрализуют 20—30%-ным раствором едкого натра с образованием нейтрализованного кислого гудрона в виде пастообразного вещества.

Кислый гудрон нейтрализуют также шламом, образующимся при очистке сульфатной присадки. Полученный продукт используют в качестве компонента котельного топлива, эксплуатационные характеристики которого улучшаются в результате присутствия анионоактивных поверхностно-активных веществ, обладающих моющими свойствами и предотвращающих образование нагара.

Кислые гудроны нейтрализуют также аммиаком с целью получения технического поверхностно-активного вещества «карпатол», который можно использовать при нефтедобыче.

В нефтедобывающей промышленности продукты нейтрализации кислых гудронов можно применять также в качестве присадки к глинистым буровым растворам для улучшения их смазывающих свойств и уменьшения вспенивания.

Перспективные способы переработки кислых гудронов — низкотемпературная переработка кислых гудронов: производство поверхностно-активных веществ, цемента, дорожного вяжущего материала.

Низкотемпературную переработку кислых гудронов проводят:

на твердом теплоносителе (процесс сложен в аппаратном оформлении и пригоден для переработки кислых гудронов определенного состава);

в жидком теплоносителе (процесс двухстадийный и поэтому нерационален);

в нефтяной восстановительной среде с использованием газообразных теплоносителей (из-за сильного разбавления обра-

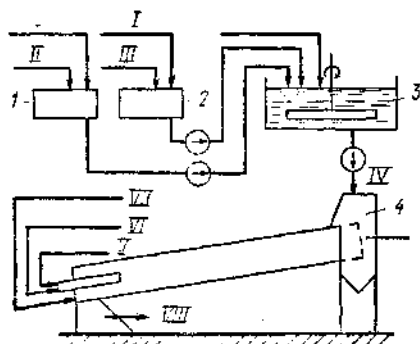


Рис. 52. Схема производства портландцемента мокрым способом:

1 — глиноболтушка; 2 — молотковая дробилка; 3 — горизонтальный шламобассейн; 4 — барабанная вращающаяся печь; I — вода; II — глина; III — известняк; IV — шлам; V — мазут; VI — нефтеотходы; VII — воздух; VIII — клинкер

зующегося диоксида серы продуктами сгорания топлива процесс используют только для производства серной кислоты);

в нефтяной восстановительной среде, которая является одновременно теплоносителем (процесс сравнительно прост в аппаратном оформлении, малозатратен и поэтому наиболее экономически выгоден и перспективен), основан на окислительно-восстановительном взаимодействии серной кислоты и ее органических производных с нефтяными фракциями.

На Надворнянском и Дрогобычском НПЗ, имеющих битумное производство, переработка кислых гудронов совмещена с производством битума: прямогонный гудрон поступает на битумную установку после разложения в нем серноокислотных отходов. При отсутствии на предприятии битумного производства разложение серноокислотных отходов проводят в нефтяном сырье для производства кокса или котельных топлив. На химических предприятиях, имеющих производство ионообменных смол, кислые гудроны с большим содержанием органической массы перерабатывают в сульфокатиониты.

Все эти процессы позволяют получать из серноокислотных отходов высококонцентрированный диоксид серы, который можно перерабатывать в серную кислоту, поглощать содовым раствором с получением товарного бисульфита, сжигать и отправлять потребителям в виде товарного продукта.

Производство поверхностно-активных веществ на основе кислых гудронов основано на высокой поверхностной активности сульфокислот и сульфонатов, входящих в их состав. Технические поверхностно-активные вещества получают нейтрализацией кислых гудронов и используют в качестве деэмульгаторов, пенообразователей, смазочно-охлаждающих жидкостей, флотационных реагентов.

Кислые отходы и низкокалорийное топливо можно применять в производстве цемента в связи с наличием большого объема зоны горения топлива и непосредственного контакта продуктов сгорания топлива и обжигаемого материала, имеющего щелочную среду. Поэтому цементная промышленность может быть потребителем кислого гудрона и практически всех других углеводородных отходов нефтепереработки и нефтехимии.

На рис. 52 показана принципиальная схема производства цемента мокрым способом. Нефтеотходы могут быть введены в печь вместе с цементным шламом или с топливом. Кислые гудроны с содержанием серной кислоты не более 3—5% наиболее целесообразно смешивать с применяемым на цементном заводе мазутом и сжигать. Кислые гудроны с содержанием серной кислоты до 40—50% (масс.) нейтрализуют цементным шламом на цементном заводе (если он близко расположен от НПЗ) или на НПЗ (при большом удалении его от цементного завода), так как такие гудроны при хранении могут образовывать твердые конгломераты.

Нейтрализованные кислые гудроны можно использовать в качестве интенсификаторов процесса клинкерообразования в производстве цемента. Наибольший эффект в процессе клинкерообразования достигается при добавлении к топливу 9—15% продукта нейтрализации кислого гудрона. Количество свободного оксида кальция при этом не превышает допустимых пределов, удельный расход тепла на обжиг клинкера (полупродукт, получаемый в виде гранул при обжиге известняка с глиной) низкий, сгорание топлива в факеле происходит устойчиво. Интенсификатор процесса клинкерообразования можно получить и на основе нефтяного шлама — наиболее распространенного отхода нефтепереработки.

Нейтрализацией известью верхнего слоя прудов кислого гудрона, смешением продуктов нейтрализации с асфальтом и последующим окислением воздухом изготавливают дорожный вяжущий материал. Этот процесс опробован на Ярославском НПЗ для старых прудов кислого гудрона. К кислому гудрону до окисления можно добавить полиэтилен, который блокирует водорастворимые соединения, и получить водостойкий вяжущий материал. Последний можно производить также термической обработкой водорастворимых соединений.

Таким образом, утилизация кислых гудронов возможна двумя путями:

ликвидацией или снижением расхода серной кислоты, олеума и триоксида серы, приводящих к образованию сернокислотных отходов;

переработкой кислых гудронов с целью получения ценных продуктов.

### **3.7. ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Отходы полимерных материалов подразделяют на отходы производства и отходы потребления. Наиболее значительны по масштабам отходы производства и потребления резинотехнических изделий, пластических масс, синтетических смол и волокон.

Отходы производства резинотехнических изделий образуются



при получении мономеров, вспомогательных веществ, эластомеров и готовой продукции. Они могут быть газообразными, жидкими и твердыми. Отходы производства мономеров включают кубовые остатки ректификационных колонн, отработанные катализаторы и адсорбенты, шламы, газы сравливания, кислоты, растворители и др. Отходы производства эластомеров включают частично структурированный полимер, высокопластичный и частично деструктурированный полимер, механические потери каучука, загрязненный и некондиционный каучук, коагулом, крошку каучука. Отходы производства готовой продукции включают невулканизированные и вулканизированные резинотехнические материалы образующиеся на стадии приготовления резиновых смесей и заготовок, вулканизации и обработки готовых изделий.

Основная часть отходов образуется при очистке и промывке оборудования.

Несмотря на небольшой выход этих отходов, потери народного хозяйства, с учетом многотоннажности производства синтетического каучука, весьма значительны. На их уничтожение требуются значительные средства.

Отходы потребления — изношенные шины (автомобильные, авиационные, тракторные и др.), резинотехнические изделия (транспортные ленты, рукава и др.), предметы личного потребления (в основном обувь), которые вышли из эксплуатации вследствие старения и конструктивных разрушений: механического износа, расслоения и разрыва деталей.

Основную массу отходов производства резинотехнических изделий вывозят на свалки или сжигают. Это приводит к загрязнению атмосферы, подпочвенных вод, исключению из севооборота сотен гектаров земли. Отходы производства резинотехнических изделий перерабатывают с помощью различных методов деструкции полимеров: термической, термокаталитической в присутствии соединений марганца, ванадия, меди, хрома, молибдена или вольфрама; с применением химических агентов (кислот Льюиса, нитрозосоединений, окислительно-восстановительных систем и др.); биохимической, механохимической, фотоокислительной, ультразвуковой и др.

Для деструкции отходов эластомеров и резин не требуются большие капитальные затраты. Получаемые при этом жидкие полимеры можно применять в качестве пленкообразующих, антикоррозионных покрытий, пластификаторов и т. д. или вторично использовать в производстве основной продукции.

Разработаны различные пути квалифицированного применения отходов производства и потребления резинотехнических изделий в промышленности.

Деструкцией отходов эластомеров и резин получают низкомолекулярные полимеры, которые используют в качестве пленкообразующих, антикоррозионных покрытий, пластификаторов, а также смолы, лаки и другие ценные полупродукты. Так, при

деструкции отходов каучука СКД, СКИ-3 получают синтетическую олифу, краски и т. д.

Пластификаторы получают термической деструкцией отходов высокомолекулярных полимеров: *цис*-1,4-бутадиенового (пластификатор СКДД), *цис*-1,4-изопренового (пластификатор СКИ Н), сополимера бутадиена с пропиленом (пластификатор СКБП АН), а также полимеризацией пипериленовой фракции и низших олигомеров бутадиена.

Полимеризацией побочных (кубовых) продуктов производства получают олигомеры и низкомолекулярные полимеры, также используемые в качестве пластификаторов.

При деполимеризации отходов синтетического каучука (полиизобутилена, бутилкаучука) получают исходные мономеры, которые повторно используют в производстве основной продукции, что снижает его материал- и энергоемкость.

Дробление структурированных полимеров позволяет использовать их в качестве модификаторов асфальта. Растворы отходов синтетического каучука можно применять как полимерные связующие и наполнители в промышленности строительных материалов.

Для измельчения отходов синтетического каучука и резины применяют роторное измельчение, криогенный процесс переработки отработанной резины, дробилки ударного действия в сочетании с низкотемпературной обработкой отходов, растворение под давлением сжиженного газа в каучуке и последующее мгновенное его дросселирование. Применение новых УДА-установок (универсального дезинтегратора — активатора) позволяет диспергировать и активировать отходы резины, придавая им новые свойства, получить ценный порошок наполнитель для полимеров.

Отходы синтетического каучука и резины широко используют для производства тары, кровельных и защитных материалов, товаров народного потребления. Ряд отходов промышленности синтетического каучука (тяжелокипящие кубовые остатки, смолы) применяют для модификации битумов непосредственно на установках окисления. Отходы промышленности синтетического каучука могут найти также применение в строительстве в качестве материалов для покрытия полов, герметиков для крупноблочного и панельного строительства, кровельных материалов, облицовочных и отделочных материалов для панелей и стен, мастик для приклеивания различных материалов к дереву, бетону и кирпичу, теплоизоляционных материалов, профильных изделий и др.

Изношенные шины представляют собой ценное вторичное сырье. Основные направления их переработки следующие:

регенерация резины — наиболее экономически целесообразное направление утилизации;

получение резиновой крошки для производства строительных материалов;

получение технического углерода пиролизом;  
сжигание для получения теплоэнергии;  
укрепление откосов, сооружение противоударных барьеров  
на дорогах и т. д.

Из изношенных шин вырабатывают бризол (для антикоррозионной защиты магистральных газопроводов), резинобитумную гидроизоляционную мастику (для изоляции трубопроводов), битумно-резиновый изол (рулонный кровельный материал), обрешиненную крафт-бумагу (прослойка для химически стойких бумажных мешков) и др.

В последнее время разрабатываются мероприятия по расширению переработки отходов синтетических смол и пластмасс, синтетических волокон и нитей при их производстве и переработке в изделия, а также отходов производственного и бытового потребления изделий из полимерных материалов.

Созданы технологии по переработке использованных полиэтиленовой пленки, полимерной тары, различных изделий из синтетических волокон. Экономический эффект от использования 1 т изделий из вторичного полиэтилена — 1200—5600 руб., вторичного полистирола — 460—1300, капроновой смолы — 2400, вторичного поливинилхлорида — 1500 руб. по сравнению с производством и использованием изделий из первичных полимеров.

## ГЛАВА 4

# РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЯ И ЭНЕРГИИ

### 4.1. БЕЗОТХОДНАЯ И МАЛООТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

*Безотходная технология* — такой способ производства продукции, при котором рационально и комплексно используют сырье и энергию в цикле сырьевые ресурсы — производство — потребление — вторичные сырьевые ресурсы и любые воздействия на окружающую среду не нарушают ее нормального функционирования. В этом определении выделяют три основных положения: основу безотходного производства составляет сознательно организованный и регулируемый человеком техногенный круговорот веществ;

обязательно рациональное использование всех компонентов сырья, максимально возможное использование потенциала энергетических ресурсов (ограниченное вторым законом термодинамики);

безотходное производство, неизбежно воздействуя на окружающую среду, не нарушает ее нормального функционирования, следовательно, не наносит ей ущерба.

Следует отметить условность термина «безотходная технология», так как невозможно избежать термодинамически обуслов-

ленных потерь энергии и полностью переработать сырье в готовую продукцию. В настоящее время предлагается ряд других терминов, в том числе «экологически безвредная технология».

*Малоотходная технология* — такой способ производства продукции, при котором вредное воздействие на окружающую среду не превышает уровня, допустимого санитарно-гигиеническими нормами, при этом по техническим, организационным, экономическим или другим причинам часть сырья и материалов (определяемая отраслевыми нормативами) переходит в неиспользуемые отходы и направляется на длительное хранение или захоронение.

Важнейшее условие организации малоотходного производства — наличие системы обезвреживания неиспользуемых отходов, в первую очередь токсичных. При этом воздействие отходов на окружающую среду не должно превышать предельно допустимых концентраций.

Понятия безотходной и малоотходной технологии неразрывно связаны с такими понятиями, как природные ресурсы, комплексная переработка сырья, рациональное использование ресурсов, побочные продукты, отходы производства и потребления, вторичные материальные ресурсы, вторичные энергетические ресурсы, экономический ущерб.

*Природные ресурсы* — солнечная энергия, внутриземное тепло, водные, земельные, минеральные ресурсы, ресурсы животного и растительного мира и т. п.

*Минеральные ресурсы* — совокупность геологических запасов минерального сырья в недрах.

*Комплексное использование сырья* — наиболее полное, экономически оправданное использование всех полезных компонентов, содержащихся в сырье, а также в отходах производства. Степень извлечения и использования ценных компонентов сырья зависит от потребности в них общества и уровня развития техники. Комплексное использование сырья повышает эффективность производства, обеспечивает увеличение объема и ассортимента продукции, снижение ее себестоимости и сокращение затрат на создание сырьевых баз, предупреждает загрязнение окружающей среды производственными отходами.

В процессе физико-химической переработки сырья наряду с основными продуктами производства образуются побочные продукты, которые не являются целью производственного процесса, но, как правило, могут быть использованы в качестве готовой товарной продукции. На них имеются государственные стандарты, технические условия и утвержденные цены. Если выделение или обработка побочной продукции для использования в производстве экономически нецелесообразны, то ее применяют как топливо.

*Отходы производства* — остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующихся в процессе производства целевой продукции, которые частично или полностью утратили свои

качества и не соответствуют стандартам (техническим условиям). Эти отходы после предварительной обработки, а иногда и без нее, можно использовать в сфере производства или потребления.

*Отходы потребления* — отработанные материалы либо различные изношенные изделия, образующиеся в процессе потребления продукции и восстановление которых экономически нецелесообразно. Отходы потребления могут быть использованы в качестве сырья или добавки к нему.

*Вторичные материальные ресурсы* (ВМР) — совокупность отходов производства и потребления, которые можно использовать в качестве основного или вспомогательного материала для выпуска продукции. К ним условно относят также побочные и попутные продукты, которые пока используют недостаточно полно и которые представляют собой потенциальный резерв материальных ресурсов для промышленности.

*Вторичные энергетические ресурсы* (ВЭР) — энергетический потенциал продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в технологических установках, который можно частично или полностью использовать для энергоснабжения других потребителей на самом предприятии или за его пределами. ВЭР разделяют на горючие, тепловые и механические. Горючие ВЭР — отходы или побочная продукция, которые могут использоваться в качестве топлива; тепловые — физическое тепло отходящих дымовых газов технологических печей, физическое тепло материальных потоков, охлаждающей воды после теплообменной аппаратуры и др.; механические — энергия сжатых газов, образующихся (или используемых) в технологических процессах.

*Принципы безотходных производств* — системность, комплексное использование сырьевых и энергетических ресурсов, цикличность материальных потоков, ограничения воздействия производства на окружающую среду, рациональность организации безотходного производства.

*Системность* выражается в учете взаимосвязей и взаимозависимостей производственных, социальных и природных процессов.

*Комплексное использование сырьевых и энергетических ресурсов* позволяет осуществить комбинирование и межотраслевое кооперирование, например в рамках территориально-производственного комплекса, обеспечивает благоприятные условия для использования одними предприятиями отходов других.

*Цикличность материальных потоков* (прежде всего наличие замкнутых водо- и газооборотных циклов) и ограничения воздействия производства на окружающую среду определяют сохранность таких природных ресурсов, как пресная вода, воздух, а также поверхности земли, растительного и животного мира.

*Ограничения воздействия производства на окружающую сре-*

ду предполагают такой уровень суммарного воздействия производства, при котором качество окружающей среды не изменяется или изменяется в допустимых пределах. Этот уровень должен быть положен в основу расчета критериев, ограничивающих воздействие безотходного производства на окружающую среду.

*Рациональность организации безотходного производства* оценивается по энерготехнологическим, экономическим, экологическим и социальным параметрам и предполагает такое использование природно-ресурсного комплекса в регионе, которое с увеличением объема производства не приводит к росту экономического ущерба\*.

При разработке безотходного производства необходимо учитывать, что производственный процесс должен осуществляться при минимально возможном числе технологических стадий и аппаратов, совмещении операций, поскольку на каждой из них образуются отходы и теряется сырье.

С целью проведения единой технической политики в области создания безотходной технологии составляют эталонные проекты, сравнение с которыми традиционных схем позволяет разработать мероприятия по снижению материало- и энергоемкости производства товарной продукции.

*Эталонный проект* — совокупность технологических стадий в цикле сырьевые ресурсы — производство — потребление — вторичные сырьевые ресурсы, обеспечивающих замкнутое движение материальных и энергетических потоков. При составлении эталонного проекта для отдельных видов химической продукции используют наиболее совершенные технологические схемы получения этой продукции и переработки отходов, при которых не образуются вторичные отходы.

Важное значение имеет информационное обеспечение деятельности по развитию безотходных производств. Оно включает информационное обеспечение контроля за движением материальных ресурсов; сбор и систематизацию информации о состоянии окружающей среды, факторах восприятия отрицательного воздействия промышленного производства.

Институтом проблем комплексного освоения недр АН СССР разработаны основы межотраслевой автоматизированной информационной системы (АИС) по безотходной технологии переработки минерального сырья. АИС выполняет справочные

---

\* Экономический ущерб — фактические и возможные потери, урон или отрицательные изменения природы, которые обусловлены загрязнением окружающей среды и могут быть выражены в стоимостной форме. Экономический ущерб может быть фактическим (расчетным), возможным и предотвращенным. Фактический расчетный ущерб — фактические потери, наносимые народному хозяйству в результате загрязнения окружающей среды; возможный — ущерб народному хозяйству, который мог бы быть в случае отсутствия природоохранных мероприятий; предотвращенный — разность между возможным и фактическим ущербами.

функции, а также позволяет решать задачи статистического учета наличия, образования и использования отходов, оптимизационные задачи распределения отходов.

Ведется постоянная статистическая отчетность о выполнении заданий по использованию отходов производства, попутных продуктов и вторичного сырья. Разработана форма отчетности об образовании и использовании вторичных энергетических ресурсов. Создается информационный банк данных о вторичных ресурсах с целью накопления сведений о наличии этих ресурсов и их потенциальных потребителях.

В целях обеспечения рационального ресурсопользования в СССР разрабатывается единая система государственных кадастров: кадастр месторождений и проявлений полезных ископаемых СССР, экономический кадастр вторичных источников минерального сырья, экономический кадастр промышленных месторождений, экономический кадастр потоков минерального сырья (балансовый кадастр). Опыт построения и использования горно-экономических кадастров месторождений природного сырья имеется в ряде стран (США, Франции, Венгрии).

Задачу создания безотходных производств решают поэтапно.

На действующих предприятиях в первую очередь строят очистные сооружения, а образующиеся отходы изолируют от окружающей среды путем организованного захоронения.

Дальнейшее повышение степени очистки связано со значительным ростом затрат на эти цели. К тому же улавливание выбросов не решает проблемы использования отходов, а только позволяет перевести их в менее опасную для окружающей среды форму. При этом отвлекаются большие средства и земельные площади. В настоящее время экономическую эффективность природоохранных мероприятий определяют с учетом предотвращенного экономического ущерба. Однако увеличение затрат на природоохранные мероприятия может отрицательно повлиять на экономические показатели производства. Поэтому с целью максимального снижения потерь сырья и энергии (рациональное ресурсопользование), уменьшения отходов и максимально полной их утилизации осуществляют переход к малоотходным технологиям. Использование отходов вместо первичного сырья в мире растет быстрыми темпами. Например, в Японии более 96% промышленных отходов подвергают частичной переработке и используют повторно. Накоплен опыт утилизации вторичного сырья в Германии, Болгарии, Польше. В СССР перерабатывают 85% доменных шлаков, 25% сталеплавильных, 50% ферросплавных.

Создание безотходных производств связано с разработкой принципиально новых технологий позволяющих свести до минимума образование отходов или полностью их перерабатывать с получением товарной продукции, исключить нарушения экологического равновесия.

Безотходная технология предполагает утилизацию не только отходов производства, но и отходов потребления, т. е. создание цикла сырьевые ресурсы — производство — потребление — вторичные сырьевые ресурсы, позволяющего многократно использовать исходное сырье. Например, регенерация 1 т смазочных масел позволяет сэкономить 6 т нефти. Затраты на регенерацию 1 т масла составляет лишь около половины затрат на производство масла из нефти. Из 1 млн. т изношенных шин можно получить для повторного использования 700 тыс. т резины, 130—150 тыс. т текстиля и волокон, 30—40 тыс. т стали.

#### 4.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТИ И ГАЗА ПРИ КОМБИНИРОВАНИИ ПРОИЗВОДСТВ

Нефть используют в химических производствах как энергоноситель и как сырье. На производство химической продукции расходуют около 5% нефти, добываемой в стране, примерно 3% тратят на выработку всех видов энергии, обеспечивающих проведение нефтехимических процессов. В перспективе в промышленности органического синтеза намечается потреблять 20—25% нефтяного сырья от объема первичной перегонки нефти.

В то же время степень полезного использования энергии на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях составляет 30—35%, потери — 65—70%, в том числе около 30% теряется с охлаждающей водой, 16% — в атмосферу с дымовыми газами технологических печей, 14% — в окружающую среду от горячих поверхностей.

Эффективность производства органических продуктов в нефтехимической промышленности характеризуют нефтяным эквивалентом (н. э.), т. е. суммой энергетических и сырьевых (в том числе углеводов) затрат на всех стадиях производства продукта, эквивалентных по теплотворной способности определенному количеству нефти (теплотворная способность нефти — 10 000 ккал/кг). Нефтяной эквивалент для производства 1 т этилена и пропилена — 2,6—3,6, бензола и толуола — 2,5—3,15; ксилолов — 4,3; стирола — 6,8; бутадиена — 7,2; изопрена — 8,5; полиэтилена — 3,88; полиэтиленовых труб — 4,29. С народнохозяйственной точки зрения целесообразнее экономить сырье в процессах переработки, чем дополнительно добывать то же количество. Растущие потребности в углеводородном сырье при зафиксированном объеме перерабатываемой нефти можно удовлетворить путем углубления ее переработки, прежде всего вовлечения в переработку мазута, тяжелых нефтяных остатков, использования углеводородов газового конденсата, попутного и природного газов.

В результате углубления переработки нефти предусматривается снизить долю мазута с 41,2% в 1985 г. до 35% в 1990 г., глубину переработки нефти довести до 65%. Для обеспечения такого прироста производства углеводородного сырья потребовалось бы добыть и переработать дополнительно почти 30 млн.



т нефти. На ее добычу необходимо было бы затратить свыше 4,5 млрд. руб. капитальных вложений, а на развитие процессов глубокой переработки нефти — около 1 млрд. руб.

Мероприятия по оптимизации потребления углеводородного сырья условно можно разделить на три группы:

разработка безотходных технологий; создание принципиально новых технологий, базирующихся на одностадийных синтезах; достижение предельных значений селективности в процессах получения первичных органических продуктов; совершенствование форм организации производства (кооперирования, комбинирования, интеграции);

широкое развитие синтеза кислородсодержащих продуктов из оксида углерода, водорода, метана; вовлечение широкого ассортимента первичных продуктов (угля, нефтяных остатков, бытовых отходов, природного газа, биомассы) для получения оксида углерода и водорода — альтернативного сырья\* органического синтеза; развитие методов получения олефинов и ароматических углеводородов из сжиженных нефтяных газов;

разработка методов эффективной утилизации вторичных материальных и энергетических ресурсов, разработка эффективных энерготехнологических схем, реализация которых позволит снизить энергоемкость нефтехимических производств более чем на 30%.

В 1986—1990 гг. на реконструкцию и перевооружение предприятий отрасли направлено более половины капитальных вложений. Разработаны и реализуются программы «Энергия», «Качество», «Экономия». Созданы программы для ЭВМ, например «Эфир-5», позволяющие моделировать экологическое состояние воздушного бассейна и планировать необходимые природоохранные меры с наибольшей эффективностью капиталовложений.

Для отрасли характерно применение комбинированных установок.

*Комбинирование* состоит в объединении нескольких процессов на общей площадке с единой системой автоматизированного управления и жесткими связями между процессами, исключении промежуточных резервуаров, ликвидации охлаждений и повторных нагревов промежуточных полупродуктов.

Для получения высококачественных моторных топлив из сернистой нефти построены комбинированные установки ЛК-бу, включающие первичную перегонку нефти, каталитический риформинг бензина, гидроочистку дизельного и авиационного топлив, газофракционирование. При сооружении одной такой установки вместо комплекса отдельных установок территории

---

\* Так, синтез метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и втор-бутанола для использования их в производстве автобензинов позволяет снизить потребность в сырье нефтяного происхождения не менее чем в 1,5 раза. Это облегчает решение проблемы обеспечения сырьем (прямогонным бензином) прилизных установок.

застройки сокращается в 3,5 раза, расход металла — на 5,8 тыс. т, капитальные вложения — на 11 млн. руб., эксплуатационные расходы — на 8 млн. руб. в год, численность обслуживающего персонала — в 2,2 раза, потребление воды — в 3 раза, выбросы вредных веществ в атмосферу — в 1,5—2 раза, технологические потери сырья — в 1,5 раза.

Для переработки сернистых нефтей с увеличенным отбором моторных топлив созданы комбинированные установки ГК-3, включающие первичную перегонку нефти, вторичную перегонку бензина, вакуумную перегонку нефти, вторичную перегонку бензина, вакуумную перегонку мазута, каталитический крекинг вакуумного дистиллята и термический крекинг тяжелого остатка. При строительстве такой установки вместо комплекса отдельных установок территория застройки уменьшается в 4,5 раза, расход металла — на 2,5 тыс. т, капитальные вложения — на 10,8 млн. руб. в год, численность обслуживающего персонала — в 2 раза.

Комбинированные установки каталитического крекинга Г-43-107 и глубокой переработки нефти КТ-1 позволили увеличить по сравнению с отдельно стоящими установками отбор светлых нефтепродуктов на 6%, снизить удельные капитальные затраты на 32,6% и более чем в 1,5 раза увеличить производительность труда.

На установках Г-43-107 и КТ-1 реализованы такие процессы, как гидрообессеривание сырья вакуумных дистиллятов, каталитический дожиг угарного газа в регенераторе, трехступенчатая циклонная очистка отходящих газов от механических взвесей.

Предусмотрено создание крупнотоннажных комбинированных установок, включающих традиционные процессы производства масел.

Применение комбинированных установок в нефтеперерабатывающей промышленности позволило на 25—30% снизить расход топлива, примерно вдвое уменьшить выделение в атмосферу продуктов сгорания, сероводорода и паров углеводородов, сократить площадь земель, отводимых под строительство.

На базе пиролиза легких фракций нефти создана комбинированная установка по получению низших олефинов, бутадиена, изопрена и бензола. По сравнению с комплексом локальных установок капитальные вложения в ее строительство сокращены на 30%, производительность труда повышена в 4 раза.

На рис. 53 приведена схема установки по производству бензола, *о*- и *п*-ксилола. При переработке по такой комплексной схеме 970 тыс. т в год прямогонной фракции 85—140 °С получают по 165 тыс. т *п*- и *о*-ксилола, 125 тыс. т бензола.

Производства органических веществ из нефтегазового сырья развивались в основном по пути создания крупных нефтехимических и химических комплексов. В их состав включали крупнотоннажные производства мономеров (олефинов, диенов, арома-



Целесообразно тесное комбинирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств с заранее организованными жесткими связями между всеми процессами и специализацией предприятий в основном на выпуске высококачественного моторного топлива и мономеров для органического синтеза. При организации в составе НПЗ нефтехимических производств должно быть предусмотрено соответствие мощностей по всей технологической цепочке, гибкость технологических процессов при переработке различных видов сырья, необходимые хранилища и транспортные средства для сырья и готовой продукции. Главное преимущество создания специализированных предприятий по выпуску моторного топлива и важнейших мономеров для синтетических материалов на основе комплексной переработки нефти и квалифицированного использования всех ее фракций — экономия материальных затрат.

Различные направления комбинирования нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств позволяют экономить нефть, увеличить отбор углеводородного сырья из нефти, перерабатывать менее квалифицированные виды углеводородного сырья, в частности, тяжелые нефтяные остатки.

#### **4.3. РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

##### **4.3.1. Использование сырья и комплексная переработка продуктов пиролиза**

В настоящее время считают, что только этан может быть безусловным сырьем пиролиза, так как других более эффективных направлений его использования пока нет. Мировой опыт свидетельствует о том, что сжигать этансодержащий газ для топливных целей невыгодно. Если в газе или во фракциях газопереработки содержание этана превышает 3%, то его целесообразно выделять.

В последние годы в СССР растет производство легкого углеводородного сырья  $C_2$ — $C_4$ .

Сжиженные газы  $C_3$ — $C_4$  применяют как автомобильное топливо, а также для бытового газоснабжения, в коммунальном хозяйстве и т. д. Особую важность приобрело использование сжиженных газов в сельском хозяйстве для обогрева жилищ и скотоводческих ферм, сушки зерна, огневой культивации посевов путем выжигания сорняков в междурядьях с помощью специальных газовых горелок, смонтированных на тракторах и др.

Фракция  $C_4$ — $C_5$  — основное сырье для производства бутадена и изопрена — мономеров синтетического каучука. Жидкие фракции  $C_5$  и выше применяют для выработки моторных топлив.

Рост потребления сжиженных газов в быту, на транспорте и в сельском хозяйстве объясняется высокой теплотворной способностью, удобством транспортировки, простотой систем газоснабжения, экономичностью при газификации небольших строений и населенных пунктов. Установлено, что 1 т сжиженных газов, используемых для коммунально-бытовых целей, заменяет 2—2,5 т керосина. Практически весь пропан может быть использован в нехимических отраслях, причем потребность их в пропане будет удовлетворена далеко не полностью.

Применение сжиженных газов на автомобильном транспорте позволяет снизить уровень загрязнения воздуха, уменьшить износ двигателей, увеличить межремонтный пробег, срок службы моторного масла. В целом затраты при замене бензина снижаются почти на 40%. В расчете на 1 т сжиженных газов экономия прямогонного бензина составляет 1,4 т.

Пиролиз углеводородного сырья позволяет получать газообразные олефины, в первую очередь низшие  $C_2$ — $C_3$ , ароматические и диеновые углеводороды. Ароматические и диеновые углеводороды вырабатывают также целевым способом на установках каталитического риформинга и дегидрирования.

В перспективе до 2005 г. планируется использовать в качестве сырья пиролиза прямогонный бензин (ЭП-300) с целью получения этилена, пропилена, бутадиена, бензола и других продуктов, этан для получения этилена и сжиженные газы. К 1995 г. доля бензина в сырьевом балансе пиролиза снизится до 75%, сжиженных газов возрастет до 15,8%. Планируется, что к 2005 г. доля этана составит 15,5%, сжиженных газов — около 12%.

Один из основных путей рационального использования сырья — комплексная его переработка, т. е. максимальное извлечение всех ценных компонентов, образующихся в основном процессе, и использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов.

При пиролизе жидкого нефтяного сырья образуются газообразные, жидкие продукты и кокс, причем жидкие продукты (пироконденсат и тяжелые смолы) образуются в количествах, сопоставимых с выходом целевого продукта пиролиза — этилена (табл. 14).

Вопрос об использовании жидких продуктов пиролиза проработан и в значительной степени решен. Некоторые же газообразные продукты пиролиза пока относят к отходам.

При жестких режимах пиролиза (температура 840—870 °С, продолжительность контакта 0,2 с) наряду со значительным выходом этилена на пропущенное сырье растет и количество ацетилена, метилацетилена и аллена. На действующих установках эти соединения гидрируют до этилена и пропилена. Однако из-за сравнительно низкой селективности применяемых катализаторов образуются этан и пропан. При небольших единичных

Таблица 14. Состав продуктов пиролиза различного углеводородного сырья

Показатели	Этан	Прямогонный бензин	
		35—135 °С	40—180 °С
Температура пиролиза, °С	850	840	840
Продолжительность контакта, с	0,5	0,4	0,4
Подача водяного пара, % (масс.)	40	50	50
Степень конверсии сырья, %	62,8	—	—
Выход за один проход, % (масс.):			
водород	3,5	0,9	0,9
метан	5,0	17,7	15,8
ацетилен	0,5	0,5	0,4
этилен	47,6	30,5	27,5
этан	—	4,2	4,1
аллен + метилацетилен	—	0,4	0,3
пропилен	0,9	14,2	13,0
пропан	0,1	0,5	0,5
бутадиев	1,2	4,3	4,2
бутилены	0,3	3,2	3,1
бутаны	0,1	0,4	0,4
n- и изо-бензол	—	7,3	6,9
фракция C <sub>6</sub> и выше	3,1	11,85	16,3
тяжелое масло	—	4,0	6,4
кокс	—	0,05	0,1
С в СО и СО <sub>2</sub>	0,5	0,1	0,1
ненасыщенные C <sub>2</sub> —C <sub>4</sub>	50,5	53,0	48,5

мощностях установок пиролиза такой способ удаления ацетиленистых соединений обоснован. С ростом их мощностей целесообразно рассматривать ацетиленистые соединения не как отходы, а как вторичные материальные ресурсы. На установке ЭП-300 образуется до 6 тыс. т/год ацетилена. Качество ацетилена, выделяемого из продуктов пиролиза, выше, чем ацетилена, производимого традиционными методами из природного газа или карбида кальция. Разработана схема двухступенчатой абсорбции — десорбции ацетилена с использованием селективного растворителя. Получаемый ацетилен (концентрации 95%) закачивают в баллоны, и его можно использовать, например, в процессах газопламенной обработки металлов.

Большие энергетические затраты на выделение ацетилена по такой схеме по сравнению с гидрированием компенсируются отсутствием потерь этилена, расхода катализатора и водорода. Приведенные затраты по этим двум процессам примерно одинаковы.

На установке ЭП-300 образуется до 5 тыс. т/год (суммарно) аллена и метилацетилена. Разработан способ выделения метилацетиленовой — алленовой фракции экстрактивной ректификацией с селективным растворителем. Себестоимость выделенной фракции примерно равна себестоимости этилена. Затраты на выделение этой фракции на установках ЭП-60 и ЭП-30 в 3—5 раз больше, чем на установке ЭП-300. Поэтому на малых

Таблица 15. Состав пиролизной фракции C<sub>5</sub> (в %)

Компоненты	Среднетемпературный пиролиз бензина на установке ЭП-50	Высокотемпературный пиролиз бензина	
		отечественное опытное производство	зарубежное производство C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (300 тыс. т/год)
Сумма C <sub>4</sub>	8,2	2,0	0,5
Сумма C <sub>5</sub>	89,5	80,2	94,5
В том числе:			
3-метилбутен-1	Отсутствует		0,6
пентадиен-1,4			1,6
изопентан	12,0	12,2	15,0
n-пентан	18,7	16,4	22,1
пентен-1	4,3	2,9	3,4
2-метилбутен-1	6,3	5,3	4,7
пентен-2 (цис + транс)	7,0	3,1	5,4
2-метил-бутен-2	4,0	2,1	2,6
изопрен	14,3	11,6	15,0
пиперилен (цис, транс) + циклопентан	8,5	10,2	9,6
циклопентадиен	14,4	16,4	14,5
Сумма C <sub>6</sub> и неидентифицированных C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub>	2,3	17,8	5,0
в том числе бензол	Отсутствует	14,7	Отсутствует

установках целесообразно проводить гидрирование этой фракции, на крупных — выделение.

Метилацетилен изомеризуется в аллен. Поэтому всю фракцию можно перевести в аллен. На основе аллена и метилацетилена можно синтезировать полимерные материалы с высокими физико-механическими свойствами, метилизопропениловый эфир для получения витамина Е и цитраля, ацетон.

На крупных установках ЭП-300 экономически обоснован переход от гидрирования ацетиленистых соединений и аллена к их выделению, т. е. к получению и использованию их в качестве вторичных материальных ресурсов.

Рациональное использование пиролизных фракций C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub> и выше будет способствовать повышению экономической эффективности производства этилена, расширению ресурсов ценных мономеров. Состав пиролизной фракции C<sub>5</sub> приведен в табл. 15.

Самый дешевый бутадиев — пиролизный. Переработка фракции C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub> и выше с выделением циклопентадиена, изопрена и пиперилена обеспечивает увеличение прибыли в 4,2 раза, снижение затрат на 1 руб. товарной продукции в 2 раза.

При степени извлечения циклопентадиена 80—90% на установке ЭП-300 можно получить 4,5—6 тыс. т/год дициклопентадиена, спрос на который возрастает с расширением производства каучуков СКЭПТ, организацией новых производств полипентеномера, нефтеполимерных смол и других продуктов на его основе.

Все процессы выделения циклопентадиена и дициклопентадиена из фракций  $C_5$  смол пиролиза основаны на способности циклопентадиена с повышением температуры к димеризации и мономеризации димеров. Различают процессы выделения только циклопентадиена и процессы выделения циклопентадиена, изопрена и других углеводородов.

По процессам первого типа сырье сначала поступает в реактор димеризации, где циклопентадиен превращается в дициклопентадиен при нагревании до 135 °С. Далее ректификацией отделяют концентрированный дициклопентадиен, который затем подвергают разложению, повторной димеризации и ректификации. Этот способ использует фирма «Хитати Катаку Коте» (Япония). Его применяют и в Румынии. Аналогичный способ разработан во Франции институтом нефти и в СССР. В процессы второго типа включена стадия экстрактивной ректификации для получения изопрена требуемой чистоты. В качестве экстрагента используют ацетонитрил, диметилформамид, фурфурол, ацетон, метилэтилкетон, *N*-метил-2-пирролидон и др. Такую схему применяют фирмы «Ниппон Зеон», БАСФ и др.

Выделение дициклопентадиена, а также других ценных мономеров из продуктов пиролиза эффективнее, чем производство их традиционными способами.

Жидкие продукты пиролиза на модернизированных и новых установках предполагается комплексно перерабатывать с получением бензола, толуола, сольвента, сырья для производства технического углерода, компонента автобензина, светлых и темных нефтеполимерных смол, лака ЛСП.

К вторичным материальным ресурсам процесса пиролиза относят сернисто-щелочные стоки, образующиеся при очистке пирогаза от сероводорода и диоксида углерода. После соответствующей подготовки их применяют в целлюлозно-бумажной промышленности для сульфатной варки целлюлозы. Опыт утилизации сернисто-щелочных стоков подтвердил целесообразность их подготовки в составе этиленовых производств. Так как солевой состав стоков колеблется в широких пределах вследствие разбавления водой в процессе промывки пирогаза, эти стоки необходимо (рис. 54) упаривать. Для удаления полимерных соединений стоки промывают ароматическими углеводородами, а затем упаривают.

Эксплуатационные затраты на подготовку сернисто-щелочных стоков меньше, чем на их обезвреживание. Капитальные затраты на подготовку стоков практически не требуются, так как можно использовать типовые очистные сооружения для локальной переработки сернисто-щелочных стоков, предусмотренные в составе установок ЭП-300 и ЭП-450.

В результате сокращения затрат на обезвреживание сернисто-щелочных сточных вод, их реализации и замены ими сульфата натрия условно-годовой экономический эффект на предприятиях отрасли в 1990 г. составил 4 млн. руб.



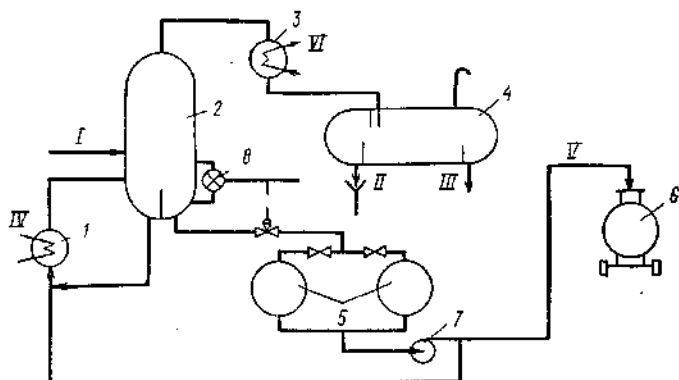


Рис. 54. Схема узла упаривания сернисто-щелочных стоков установки по производству этилена:

1 — кипятильник; 2 — выпарной аппарат; 3 — конденсатор; 4 — отстойник; 5 — емкости для сбора щелочи; 6 — цистерна; 7 — насос; 8 — регулятор уровня; I — сернисто-щелочные стоки; II — вода в канализацию; III — углеводороды; IV — пар 3,0 МПа; V — упаренные щелочные стоки; VI — охлажденная вода

Пиролиз относится к числу энергоемких процессов (табл. 16).

Наиболее эффективный путь энергосбережения — концентрация мощностей установок по производству олефинов. Другой путь энергосбережения — утилизация ВЭР.

На установке ЭП-60 основные потребители тепловой энергии пиролизные печи (22 т пара в час), кипятильники колонн фракционирования и редуционно-отпарные устройства. На ЭП-300 около 50% теплоэнергии потребляют турбины компрессоров. Основные потребители конденсата — печи пиролиза (230 т/ч, или 67% общего расхода). На установке ЭП-450 основные потребители пара высоких параметров — турбины компрессоров, подогреватели и редуционно-отпарные устройства.

Процесс каталитического пиролиза прямогонного бензина на катализаторе — ванадате калия, разработанном МИНГ им. И. М. Губкина совместно с ВНИИОС, относится к перспективным процессам производства низших олефинов. Катализатор испытан на опытной установке — в течение 3000 ч выход целевых продуктов не снижался: этилена — 35% (масс.), пропилена — 17% (масс.) на бензин. Это в 1,2 раза больше, чем при жестком термическом пиролизе. Температура процесса на 50—70°C ниже, чем при жестком режиме пиролиза, что позволяет

Таблица 16. Расход топливно-энергетических ресурсов (в т у. т.)

Установка	На 1 т олефинов	На 1 т этилена	С учетом ВЭР на 1 т олефинов
ЭП-60	1,78	2,93	1,43
ЭП-300	1,4	1,95	0,85
ЭП-450	1,22	1,73	0,8

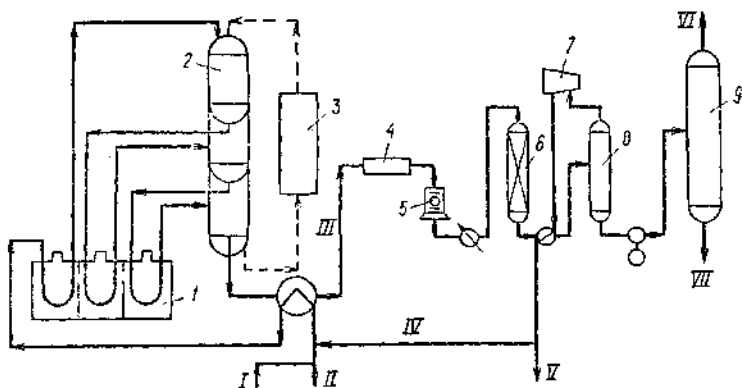


Рис. 55. Схема процесса дегидрирования парафиновых углеводородов  $C_3-C_4$  (процесс олефлекс фирмы ЮОП):

1 — печи для подогрева сырья; 2 — наборные реакторы; 3 — секция непрерывной регенерации катализатора; 4 — воздушный холодильник; 5 — компрессор; 6 — осушитель; 7 — турбоэксандер; 8 — сепаратор; 9 — отпарная колонна легких фракций; I — свежее сырье; II — возвратное сырье; III — контактный газ; IV — возвратный водород; V — газ, содержащий до 90% водорода; VI — легкие фракции; VII — целевые продукты на разделении.

использовать для изготовления реактора менее дефицитные и более дешевые материалы. Катализатор регенерируют в течение суток продувкой его паровоздушной смесью при температуре до  $600^\circ C$ .

В настоящее время реализовано несколько модификаций процесса каталитического дегидрирования парафинов под давлением водорода на платинсодержащем катализаторе: процессы фирмы ЮОП (США) по производству олефинов  $C_3$  и выше (пакол-процесс) и  $C_3-C_5$  (катафин-процесс, процесс олефлекс — рис. 55). Селективность процессов — до 90% для  $C_3-C_5$  и более 90% для высших олефинов. Ацетиленовые и диеновые углеводороды практически отсутствуют вследствие давления водорода и применения гидрирующего катализатора. Глубина деструкции исходного парафина минимальная — выход газа  $C_1-C_2$  не превышает 5%.

Недостаток процессов дегидрирования — невысокая (30—40%) конверсия за проход, определяемая термодинамикой. Однако при дегидрировании образуются малокомпонентные газовые смеси с удовлетворительными соотношениями показателей летучести. Пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции из-за высокой селективности процесса не содержат вредных примесей. Поэтому фракции можно использовать непосредственно для синтеза метил-трет-бутилового эфира, изопропанола, втор-бутанола, как сырье для оксосинтеза и др. Парафины  $C_3-C_4$  возвращают (рецикл) на дегидрирование после отделения их от продуктов синтеза.

Расчетная приведенная энергоемкость целевой продукции пиролиза (этилен, пропилен, фракция  $C_4$ ) для установки

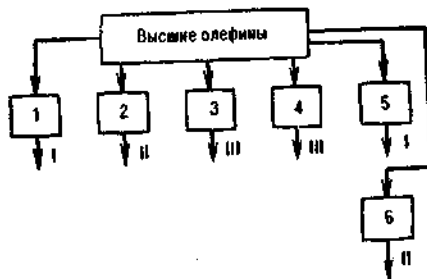


Рис. 56. Способы производства высших олефинов:

1 — термический крекинг *n*-парафинов  $C_{20}-C_{40}$ ; 2 — каталитическое дегидрирование *n*-парафинов  $C_{11}-C_{14}$ ,  $C_{15}-C_{18}$ ; 3 — олигомеризация этилена в присутствии металлоорганических соединений; 4 — олигомеризация низших олефинов  $C_2-C_4$  на кислотных катализаторах; 5 — димеризация и содимеризация низших олефинов; 6 — диспропорционирование высших олефинов; I —  $\alpha$ -олефины  $C_6-C_{20}$ ; II — линейные олефины с внутренней двойной связью; 3 — III — линейные  $\alpha$ -олефины  $C_6-C_{16}$ ; 4 — III — разветвленные олефины

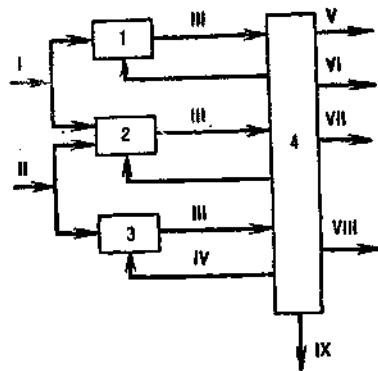


Рис. 57. Схема комбинированных процессов димеризации, содимеризации и содиспропорционирования олефинов:

I — димеризация; 2 — содимеризация; 3 — содиспропорционирование; 4 — ректификация; I — пропилен; II — этилен; III — реакционные газы; IV — 4-метил-2-пентен; V — 4-метил-1-пентен; VI — 1-гексен; VII — 1-пентен; VIII — 3-метил-1-бутен; IX — побочные продукты

ЭП-300 — 2,35 т у. т./т, пропилена дегидрированием пропана (катафин-процесс) — 1,9 т у. т./т.

Развитие процесса дегидрирования пропана будет стимулировать разработку и внедрение новых, развитие действующих технологий на основе пропилена.

#### 4.3.2. Комбинирование производств высших олефинов.

Выпуск высших олефинов в мире составляет приблизительно 3 млн. т/год. Из них 75—80% вырабатывают олигомеризацией низших олефинов (рис. 56).

Высшие олефины применяют в производстве поверхностно-активных веществ (синтетические моющие средства, реагенты для нефтедобычи, флотореагенты, ингибиторы коррозии); пластмасс с уникальными свойствами; высших алкилбензолов и алкилфенолов; высших спиртов и кислот; синтетических смазочных масел. Разветвленные  $\alpha$ -олефины (4-метил-1-пентен, 3-метил-1-пентен, 3-метил-1-бутен) используют в производстве термостойких полиолефинов.

Термический крекинг твердых парафинов был первым промышленным процессом производства высших  $\alpha$ -олефинов, но он не позволял получать  $\alpha$ -олефины высокого качества из-за присутствия большого количества примесей, в частности диолефинов и ароматических углеводородов. Этот процесс, хотя и в небольших масштабах, применяют в настоящее время. Он отличается большим расходным коэффициентом нормальных

парафинов: 2 т на 1 т суммарных олефинов и 3—4 т на 1 т детергентной фракции олефинов  $C_{10}$ — $C_{18}$ .

Каталитическое дегидрирование высших нормальных парафинов протекает селективно лишь при невысокой степени превращения сырья. Для выделения олефинов из смеси с парафинами требуются существенные капитальные вложения и повышенные эксплуатационные затраты.

Первые промышленные установки синтеза высших  $\alpha$ -олефинов на основе этилена в присутствии алкилов алюминия были пущены в середине 60-х годов. Известны многочисленные разработки как в СССР, так и за рубежом процессов олигомеризации этилена. Реализация их создала предпосылки для создания и внедрения ряда новых процессов.

Выбор той или иной технологии получения высших олефинов определяется требованиями к качеству сырья, изменением цен на этилен и *n*-парафины, усовершенствованиями, вносимыми в технологические процессы.

Комбинирование процессов димеризации пропилена и содимеризации этилена и пропилена с целью получения разветвленных олефинов позволит эффективно использовать побочные продукты реакции, уменьшить расходы сырья и реагентов (рис. 57).

Диспропорционирование смесей  $C_6$ — $C_{10}$  и  $C_{20}$ , полученных при высокотемпературной олигомеризации этилена, позволяет повысить выход детергентных фракций олефинов  $C_{12}$ — $C_{14}$ . Вначале осуществляют изомеризацию двойной связи при 30—50°C, объемной скорости до 2 ч<sup>-1</sup> над калием и натрием, нанесенными на активный оксид алюминия, а затем проводят диспропорционирование над алюмомолибденовым катализатором (12%  $MoO_3$ ) при 150°C, давлении 0,5—0,7 МПа, в растворителе — гексане. Степень превращения олефинов 60—70%, селективность 65—90%.

Промышленный процесс диспропорционирования высших олефинов осуществлен фирмой «Шелл». Содиспропорционированию подвергают фракции  $C_6$ — $C_{10}$  и  $C_{20}$  после изомеризации их во внутренние олефины. За один проход образуется 10—15% олефинов  $C_4$ — $C_{14}$ . Углеводороды легче  $C_{10}$  и тяжелее  $C_{15}$  выделяют ректификацией и возвращают в производство. Небольшое количество олефинов  $C_2$ — $C_4$  выводят из системы для поддержания баланса. Получаемые олефины  $C_{10}$ — $C_{14}$  имеют достаточно высокую линейность. При общем содержании олефинов 99,5% содержание линейных превышает 96%, содержание ароматических углеводородов и сопряженных диолефинов — не более 0,1%, парафинов — не более 0,5%.

Комбинирование производств высших олефинов, включающих олигомеризацию этилена, изомеризацию и диспропорционирование олефинов, позволяет гибко реагировать на изменение потребностей в высших олефинах, например обеспечивать максимальные выходы детергентной фракции.

Таблица 17. Гидроформилирование пропилена в присутствии различных каталитических систем

Показатели	Немодифицированный кобальтовый катализатор	Катализатор, модифицированный фосфинами	
		кобальтовый	родиевый
Температура, °С	140—180	160—200	80—120
Давление, МПа	25—35	5—10	1,5—2,5
Концентрация катализатора, %	0,1—1	0,5—1	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-3</sup>
Соотношение изомеров (n : изо)	(3—4):1	(6—8):1	(10—14):1
Селективность, %			
по альдегидам*	80	—	96
по спиртам**	10	80	—
Выход продуктов, %			
пропана	1	15	2
побочных	9	5	2
n-строения	70	70	88,6
изостроения	20	10	7,4

\* n-Масляный, изомасляный.  
 \*\* n-Бутиловый, изобутиловый.

#### 4.3.3. Комплексное использование продуктов гидроформилирования пропилена

Взаимодействие алифатических олефинов с синтез-газом (оксидом углерода и водородом), в результате которого образуются альдегиды или первичные спирты, называется оксосинтезом или гидроформилированием. Использование синтез-газа расширяет сырьевую базу и создает предпосылки для дальнейшего развития производств органических веществ.

Гидроформилирование олефинов в присутствии новых модифицированных катализаторов позволяет повысить степень полезного использования сырья, получать преимущественно продукты нормального строения, производить спирты в одну стадию. Особенность гидроформилирования олефинов — образование изомерных продуктов, кроме случая, когда в качестве сырья используют этилен.

n-Масляный альдегид совместно с изомасляным альдегидом получают гидроформилированием пропилена. Повышению выхода прямоцепочных продуктов способствует введение в катализатор модификаторов вида АВ<sub>3</sub> (где А — фосфор, мышьяк, сурьма; В — алкил, арил). Наиболее активные из них — триалкилфосфины и триарилфосфины.

Модификация кобальтовых катализаторов фосфинами приводит также к повышению их гидрирующей активности. Однако превращение масляных альдегидов в целевые бутиловые спирты сопровождается нежелательным превращением пропилена в пропан (до 15%), что уменьшает эффективность гидроформилирования олефинов (табл. 17).

Другое поколение катализаторов оксосинтеза — родийкарбонилфосфиновые. Получение масляных альдегидов в присутствии этих катализаторов реализовано за рубежом. Достоинства такой технологии — высокая селективность, низкая концентрация применяемых катализаторов, мягкие условия проведения процесса, возможность получения исключительно альдегидов.

С целью повышения выхода *n*-масляного альдегида фирмой «Рур — Хемп» (ФРГ) разработан процесс каталитического крекинга изомаляного альдегида с образованием компонентов исходного сырья (смеси пропилена, оксида углерода и водорода), пригодного для использования в реакции гидроформилирования.

Крекинг изомаляного альдегида осуществляют над никельсодержащим катализатором (при 600—900 °С) или катализаторами платиновой группы (при 250—350 °С). С рециклом продуктов разложения изомаляного альдегида выход прямоцепочных продуктов на превращенный пропилен возрос с 70,2 до 82,4—84%, соотношение изомеров (*n*:изо) — с 3,72:1 до 84:1.

Технология производства масляных альдегидов гидроформилированием пропилена в присутствии гидрокарбонилфосфинового комплекса родия разработана во ВНИИнефтехиме и включает очистку синтез-газа от кислорода, диоксида углерода и воды; гидроформилирование пропилена в реакторе, заполненном раствором родиевого катализатора (температура 90—110 °С, давление 1—1,5 МПа); ректификацию масляных альдегидов. Преимущества этого процесса по сравнению с оксосинтезом (для образования карбониллов кобальта используют раствор нафтената кобальта) — большая селективность, мягкие условия, увеличение соотношения альдегидов нормального и изостроения.

*n*-Масляный альдегид используют для производства 2-этилгексанола, этриола, бутанола; изомаляный — изобутанола, неопентилгликоля, метакриловой кислоты.

В СССР в промышленном масштабе освоены три технологические схемы производства бутиловых спиртов гидроформилированием: триадная, кизельгурная и испарительная. Во всех схемах в качестве катализатора используют карбонилы кобальта, однако по условиям проведения процесса и приемам отделения катализатора от продуктов реакции эти схемы существенно различаются.

Переработка кубовых остатков гидроформилирования пропилена позволяет увеличить выход целевых продуктов. В зависимости от применяемой технологии кубовые остатки продуктов составляют 10—25% (масс.) от целевых продуктов. Они содержат продукты вторичных превращений масляных альдегидов, в основном *n*-маляного.

Методы переработки побочных продуктов гидроформилирования пропилена многообразны. Наиболее часто применяют гидрирование на гетерогенных катализаторах с получением спиртов, окисление кислородсодержащим газом до соответству-

ющих кислот, ректификацию широких фракций с выделением индивидуальных продуктов. Ректификацией в сочетании с переработкой кубовых остатков можно дополнительно получить *n*-масляный альдегид, *n*-бутанол, 2-этилгексанол, 2-этилгексановую и 2-этилгексеновую кислоты, 2-этилгексенол и другие продукты. При этом некалфицировано используемые отходы сокращаются на 50—70%, выход целевых продуктов увеличивается на 5—10% в расчете на выпускаемую продукцию.

Структура и энергоемкость производства бутиловых спиртов:

Технологическая схема	Структура производства, %	Энергоемкость, т у. т.
Кизельгурная	21,6	0,898
Триадная	23,1	1,482
Испарительная	46,3	0,946
Получение бутиловых спиртов совместно с 2-этилгексанолом	9,0	2,471

За рубежом, как и в СССР, оксосинтез является основным процессом получения бутиловых спиртов. В настоящее время наиболее широкое распространение получил процесс фирм «Юнион карбайд», «Дэви Пауэргэс» и «Джонсон Маттей», осуществляемый на родиевом катализаторе при низком давлении (до 2 МПа). Энергоемкость производства 1 т бутиловых спиртов составляет 0,5 т у. т.

2-Этилгексанол, относящийся к высшим спиртам ( $C_8$ ), применяют в основном для получения пластификаторов виниловых смол, в частности поливинилхлорида, а также для синтеза сложноэфирных смазок и эмульгаторов, присадок к топливам и маслам, растворителей и т. д. Его вырабатывают конденсацией *n*-масляного альдегида оксосинтеза, *n*-масляного альдегида, получаемого на базе ацетальдегида, *n*-бутанола. В настоящее время около 55% 2-этилгексанола вырабатывают конденсацией *n*-масляного альдегида, получаемого гидроформилированием пропилена (рис. 58). Энергоемкость производ-

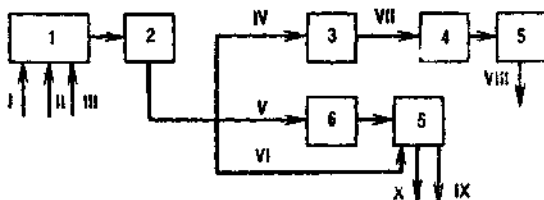


Рис. 58. Схема производства бутиловых спиртов и 2-этилгексанола из масляных альдегидов:

*I* — оксосинтез; *2* — разделение продуктов оксосинтеза; *3* — конденсация *n*-масляного альдегида; *4* — гидрирование на никельхромовом катализаторе; *5* — ректификация; *6* — гидрирование на алюминийникельхромовом катализаторе; *I* — пропилен; *II* — оксид углерода + водород; *III* — нафтагенат кобальта; *IV* — *n*-масляный альдегид; *V* — изомасляный альдегид; *VI* — сырые бутиловые спирты; *VII* — 2-этилгексеналь; *VIII* — 2-этилгексанол; *IX* — *n*-бутанол; *X* — изобутанол

ва 2-этилгексанола оксосинтезом в 1,4—1,8 раза ниже его получения другими методами.

Дополнительный источник получения 2-этилгексанола — кубовые остатки производства бутиловых спиртов по испарительной схеме, составляющие более 100 кг на 1 т бутанола. Технико-экономические показатели гидрирования (никель на кизельгуре) кубовых остатков следующие:

Количество перерабатываемых кубовых остатков, т	16 600
Объем производства 2-этилгексанола, т	10 600
Эксплуатационные затраты, тыс. руб.	1828,5
Капитальные вложения, тыс. руб.	4700,0
Численность обслуживающего персонала	40

Товарный продукт по качеству удовлетворяет требованиям ТУ на 2-этилгексанол. Ориентировочный экономический эффект от использования кубовых остатков производства бутиловых спиртов, в том числе как компонента бензина, дизельного топлива, масел и смазок и др. — 1,98 млн. руб. в год.

#### 4.3.4. Использование низкомолекулярных кислот

В производстве синтетических жирных кислот, получаемых окислением парафина кислородом воздуха, в качестве побочных продуктов образуются низкомолекулярные кислоты, которые выводят из окислительных колонн с отходящим воздухом.

Газовые выбросы узла окисления парафина кислородом воздуха составляют в среднем 4 тыс. м<sup>3</sup> на 1 т окисленного парафина и содержат до 60 г/м<sup>3</sup> органических соединений, в состав которых входит 28 г/м<sup>3</sup> кислот (в пересчете на уксусную кислоту). Увлеченные газами органические соединения (масляный конденсат) улавливаются в каплеотбойниках. Остатки масляного конденсата, пары воды и низкомолекулярные кислоты (водный конденсат) далее конденсируются в конденсаторах. Отходящий газ направляют в колонны водной промывки, из которых основную часть легколетучих органических соединений выводят в виде водного раствора. После промывных колонн и каплеотбойников газы направляют на сжигание.

Водный конденсат и водный раствор вместе с другими сточными водами до недавнего времени после станции нейтрализации направляли на биологическую очистку.

Кислые сточные воды производства синтетических жирных кислот содержат до 20% низкомолекулярных кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной), а также соединения эфирного и карбонильного характера, примеси высокомолекулярных карбоновых кислот, нейтральные соединения.

Для очистки кислых сточных вод наиболее эффективен метод азеотропной ректификации с использованием в качестве антренера изоамилового спирта. Выделение низкомолекулярных кислот из водных растворов ректификацией невозможно из-за их способности образовывать с водой бинарные и трой-



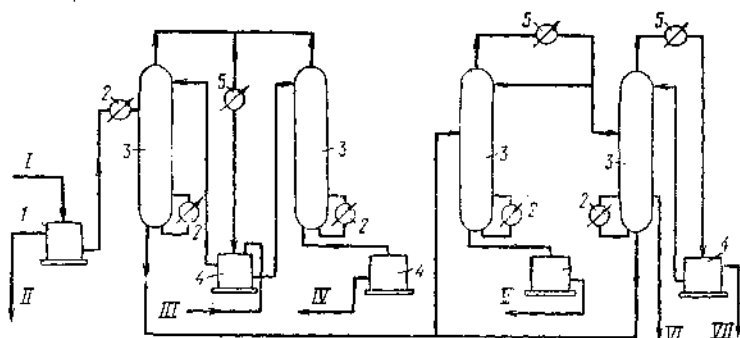


Рис. 59. Схема получения очищенного концентрата НМК:

1 — отстойник; 2 — теплообменники; 3 — ректификационные колонны; 4 — емкости; 5 — холодильники; I — кислая вода; II — парафиновое масло; III — бутанол; IV — сбросная вода; V — тяжелокопящие продукты; VI — очищенный концентрат; VII — легколетучие компоненты

ные азеотропы. Ввиду дефицитности изоамилового спирта в качестве антренера предложено использовать бутиловый спирт, образующий с водой азеотропную смесь с температурой кипения 92,4 °С и содержанием воды 38% (масс.).

Производство очищенного концентрата низкомолекулярных кислот (рис. 59) из кислых вод производства синтетических жирных кислот включает приготовление усредненного потока кислой воды с отстаиванием от парафиновых масел и механических примесей, азеотропную ректификацию кислой воды с получением 70%-ного концентрата, регенерацию антренера, очистку 70%-ного концентрата от тяжелых и легких примесей.

Таким образом, очистка кислых вод производства синтетических жирных кислот позволяет выделить концентрат низкомолекулярных кислот, очистить водные стоки и повторно использовать их для промывки воздуха из колонн окисления, т. е. создать замкнутый водный цикл. Ниже приведены показатели качества очищенного концентрата низкомолекулярных кислот:

Кислотное число, мг КОН/г, не менее	650
Эфирное число, мг КОН/г, не более	25
Содержание, % (масс.)	
кислот C <sub>1</sub> —C <sub>4</sub> , не менее	65
в том числе:	
пропионовой, не менее	5,0
масляной, не более	5,0
воды, не более	35,0
железа, не более	0,001
нелетучего остатка, не более	0,5
Перманганатный индекс, не более	700

Основной потребитель очищенного концентрата — сельское хозяйство, где его используют в качестве консерванта кормов и влажного фуражного зерна. По консервирующему действию

концентрат аналогичен муравьиной и бензойной кислотам. При хранении силосуемой массы с добавлением на 1 т 3—5 кг концентрата питательная ценность кормов на 20—25% выше, чем при хранении без добавления консервантов. Очищенный концентрат в смеси с фракцией кислот  $C_5$ — $C_6$  можно использовать при консервировании высокобелковых морских продуктов, добыче нефти и в энергетической промышленности. Применение концентрата для обработки призабойных зон скважин вместо соляной и уксусной кислот обеспечивает более медленное их взаимодействие с породой по сравнению с сильными неорганическими кислотами, предупреждает вторичные процессы и выпадение осадков гидроксида железа. Одновременно увеличивается радиус обработки призабойных зон и дебит скважин. Концентрат используют как растворитель при промывке энергетического оборудования для химической очистки деталей систем охлаждения автомобильных и тракторных двигателей от накали, в производстве синтетического солидола и других областях.

#### **4.4. ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И МОНОМЕРОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА**

##### **4.4.1. Производство ароматических углеводородов**

В СССР более 50% ароматических углеводородов вырабатывают методом каталитического риформинга.

Каталитический риформинг прямогонных бензиновых фракций осуществляют на стационарном алюмоплатиновом или полиметаллическом платиновом катализаторе в среде водородсодержащего газа при температуре 480—530°C и давлении 1,5—3,5 МПа. В качестве сырья в зависимости от целевого назначения процесса используют широкую фракцию 85—180°C (получение высокооктановых компонентов бензина) либо узкие фракции 62—85, 62—105, 105—140, 120—140°C (производство бензола, толуола, ксилолов). Технологические схемы действующих отечественных установок практически одинаковы.

Более 82% прямогонного сырья, направляемого на риформинг, расходуют в производстве высокооктановых компонентов автомобильных бензинов, около 18% — в производстве бензола, толуола и суммарных ксилолов.

В промышленности эксплуатируются установки Л-35-6, П-35-12, Л-35-8/300Б, ЛГ-35-8/300Б, вырабатывающие бензол и толуол, и ряд установок по производству суммарных ксилолов. Мощность каждой установки по сырью 300 тыс. т/год.

Процесс собственно каталитического риформинга и стадия выделения ароматических углеводородов из катализаторов риформинга энергоемки. Доля энергозатрат составляет 20%, из

них больше половины приходится на экстракцию ароматических углеводородов. Энергоемкость каталитического риформинга определяется фракционным и углеводородным составами исходного сырья, технологическим режимом, видом применяемого катализатора, типом и мощностью установки.

Основной путь снижения энергоемкости и повышения эффективности работы установок каталитического риформинга — обеспечение их сырьем в проектном количестве и соответствующего качества, а также применение вместо катализаторов АП-64, стабильных и эффективных полиметаллических катализаторов серии КР. Эти катализаторы позволяют снизить давление в системе, сократить объем циркуляционного газа, повысить степень ароматизации целевого продукта, что приводит к снижению удельных энергозатрат. Установки Л-35-8 и ЛГ-35-8 работают только на катализаторе КР-108 и КР-110.

Выделение ароматических углеводородов включает собственно экстракцию ароматических углеводородов из стабильного катализата риформинга растворителем, регенерацию растворителя, ректификацию экстракта с целью получения товарных продуктов высокой степени чистоты.

В качестве экстрагента ароматических углеводородов из смеси их с парафиновыми углеводородами до недавнего времени применяли 93%-ный водный раствор диэтиленгликоля. Для экстрагирования ароматических углеводородов с различной молекулярной массой требуется соответствующее массовое соотношение экстрагент:сырье, равное при использовании диэтиленгликоля (8—15):1. Чем больше молекулярная масса ароматических углеводородов, содержащихся в катализате, тем выше это соотношение. Замена диэтиленгликоля более эффективным триэтиленгликолем позволяет снизить соотношение экстрагент:сырье до (7—10):1 и, следовательно, обеспечить значительную экономию пара, особенно при экстрагировании ксилолов. При переходе на триэтиленгликоль основное технологическое оборудование блока экстракции и вторичной ректификации то же, а с сокращением количества циркулирующего растворителя появляются резервные мощности оборудования, позволяющие увеличить производительность блока.

В США с применением в качестве экстрагента триэтиленгликоля (по методу фирмы «Юнион карбайд») при сохранении мощности установок энергозатраты снижены на 40—60%. Применяют также другие эффективные экстрагенты — сульфолан, диметилсульфоксид и др.

В связи с высокой энергоемкостью экстракции ксилолов из катализатов риформинга разработан новый метод их выделения — четкая ректификация. По этому методу на риформинг подают узкую прямогонную фракцию 105—124°C. Из получаемого катализата с высокой концентрацией ароматических углеводородов четкой ректификацией в чистом виде выделяют суммарные ксилолы. Образующиеся незначительные количества

бензола и толуола выводят в смеси с парафиновыми углеводородами в виде доксилольной фракции, применяемой как компонент автобензина.

В настоящее время в производственном объединении «Киришиннефтеоргсинтез» внедрен процесс безэкстрактивного выделения ксилолов. На его реализации дополнительно затрачено 7,5 млн. руб. при годовом экономическом эффекте 5,5 млн. руб.

В процессах каталитического риформинга основными вторичными энергетическими ресурсами являются топливные газы и тепло отходящих дымовых газов печей и продуктовых потоков. Наиболее полно используют топливные газы: их либо сжигают как топливо, либо отпускают сторонним организациям. В зависимости от перерабатываемого сырья и выпускаемой продукции выход этих газов колеблется от 1,5 до 5,5% (масс.) на перерабатываемое сырье.

Степень использования тепловых ВЭР составляет в среднем менее 50% потенциала. Оборудование для утилизации тепла отходящих дымовых газов подвергается сильной сероводородной коррозии, так как основное топливо в печах — мазут с содержанием серы 2—2,5%. За рубежом используют регенеративные вращающиеся воздухоподогреватели, способные работать в условиях сероводородной коррозии. Опыт эксплуатации такого воздухоподогревателя в СССР на установке Л-35-11/600 показал, что в результате утилизации тепловых ВЭР можно сэкономить 6 тыс. т у. т.

Разработка новых методов получения ароматических углеводородов связана с поиском нетрадиционных доступных видов сырья (газы вторичных процессов НПЗ, побочные фракции нефтехимических процессов, сжиженные нефтяные газы) и новой технологии (табл. 18).

Многие зарубежные фирмы в течение ряда лет ведут исследования по применению сжиженных нефтяных газов (пропан, смесь бутанов) для получения органических продуктов вместо традиционного использования их в качестве топлива. Ряд фирм работает над созданием процессов и катализаторов ароматизации низкомолекулярного сырья.

Фирмами «Бритиш петролеум» (БП) и ЮОП разработан одностадийный каталитический процесс сайклер (циклар), основанный на дегидроциклодимеризации пропана и бутанов в присутствии катализатора, созданного фирмой ЮОП для процесса риформинга (рис. 60). Активность и селективность катализатора поддерживается на высоком уровне благодаря его непрерывной регенерации.

Процесс сайклер проверен для разных сырьевых смесей. При использовании в качестве сырья бутана выход ароматических углеводородов  $C_6$ — $C_8$  составляет 54,2% (масс.) и водорода 4,1% (масс.) на свежее сырье; пропана — 51,4 и 5,6% (масс.) соответственно; смеси пропана и бутана (1:1) — 57,8 и около

Таблица 18. Процессы ароматизации парафинового сырья

Фирма	Сырье	Катализатор	Температура, °С	Давление, МПа	Конверсия, %	Выход ароматических углеводородов
БП и ЮОП (процесс «сайклер»)	Парафины C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	Цеолит с добавками металлов группы алюминия (преимущественно галлия)	420	0,1	90	50
Шелл	Парафины C <sub>2</sub> —C <sub>4</sub> , олефины C <sub>2</sub> —C <sub>4</sub> или каты смесь углеводородов C <sub>2</sub> (50%)	Кристаллические галлийсодержащие силины	575	0,15	95	—
Мобил ойл	Этан	Цеолит, активированный соединениями галлия	590—680	0,1—0,8	33	50
Университет (г. Киото)	Пропан	Цеолит, активированный платиной (масс.)	500	0,1	90	—

5% (масс.). При использовании олефинов в процессе сайклер выход ароматических углеводородов увеличивается.

Фирмой «Кинетикс технолоджи интернэшнл» разработан процесс пироформ в термическом, каталитическом и термокаталитическом вариантах. Этот процесс можно комбинировать с пиролизом, что позволяет расширить возможности пиролиза как по используемому сырью, так и по получаемым продуктам. Процесс пироформ можно применять также для переработки побочных фракций C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> каталитического крекинга и риформинга с получением дополнительного количества высокооктановых компонентов бензина.

*Изопропилбензол и этилбензол* — сырье для получения их гидропероксидов, α-метилстирола, стирола, фенола и ацетона, оксида пропилена, оксидов высших олефинов и др. Их производят алкилированием бензола пропиленом и этиленом в присутствии хлорида алюминия или фосфорнокислотных катализаторов.

Производство изопропилбензола (кумола) в мире исчисляется миллионами тонн. Основной его производитель — США:

	США	Италия
Общее число действующих установок	11,0	3,0
Суммарная производительность, тыс. т	1898,0	620,0
Производительность установки, тыс. т:		
средняя	172,5	206,7
максимальная	360,0	270,0

В СССР изопропилбензол получают алкилированием бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия. За рубежом

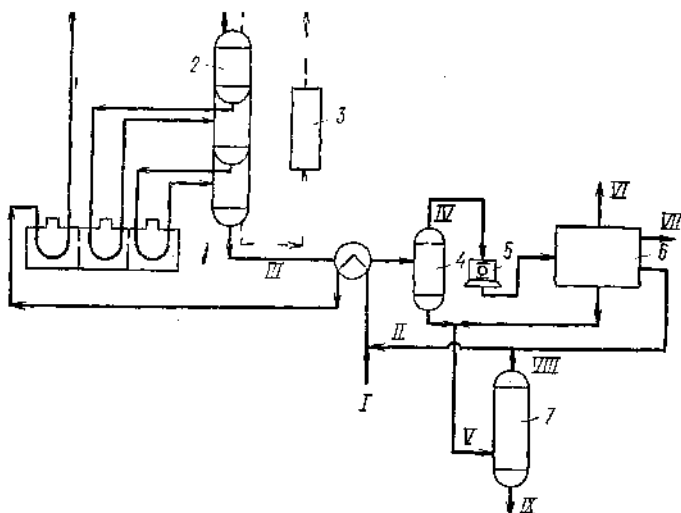


Рис. 60. Схема производства ароматических углеводородов из сжиженных нефтяных газов (сайклер-процесс фирм ЮОП и «Бритиш Петролеум»);

*I* — печи для подогрева сырья; *2* — наборные реакторы; *3* — секция непрерывной регенерации катализатора; *4* — сепаратор низкого давления; *5* — компрессор; *6* — секция разделения контактного газа; *7* — пентанотгонная колонна; *I* — свежее сырье; *II* — рецикл сырья; *III* — контактный газ; *IV* — контактный газ, содержащий водород и легкие углеводороды; *V* — жидкие углеводороды; *VI* — горючий газ; *VII* — водород; *VIII* — пентановая фракция; *IX* — ароматические углеводороды на разделении

наибольшее распространение получил фосфорнокислотный катализатор фирмы ЮОП (табл. 19). Главное преимущество процесса фирмы ЮОП — отсутствие сточных вод и коррозии оборудования, изготовленного в основном из углеродистой стали.

Разработанный в СССР процесс алкилирования бензола пропиленом в присутствии фосфорнокислотного катализатора характеризуется более низкими энергозатратами, чем в присутствии хлорида алюминия. Это достигается использованием тепла реакции для подогрева шихты, подаваемой на алкилирование, выделением более 50% возвратной бензола, дросселированием, упрощением схемы разделения алкилата и отсутствием затрат на отпарку углеводородов из сточных вод и азеотропную осушку. Внедрение этого процесса определяется производством фосфорнокислотного катализатора.

Разработана новая технология с использованием растворимых количеств хлорида алюминия в высокотемпературном процессе алкилирования бензола пропиленом.

Научно-технический прогресс в производстве изопропилбензола направлен на совершенствование действующих производств (снижение расходных норм по сырью, реагентам, энергозатратам, сокращение сточных вод и утилизация побочных продуктов), реконструкцию действующих производств и строительство новых с использованием гетерогенного фосфорнокислотного катализатора, разработку и внедрение нового высокотемператур-

Таблица 19. Характеристика технологий производства изопропилбензола

Процесс	Температура, °С	Давление, МПа	Соотношение бензол : пропилен	Выход изопропилбензола, %	Примечания
<b>Катализатор <math>AlCl_3</math></b>					
Жидкофазный в присутствии гетерогенного комплекса на основе хлорида алюминия	90—130	0,5	(3—6):1	97 (на пропилен)	В изопропилбензоле отсутствуют следы пи, катализатор деактивирует полнакилбензола, коррозионная среда, наличие сточных вод
Высокотемпературный в присутствии растворимого количества хлорида алюминия	—	—	—	99 (от теоретического расчетного) кратко	Катализатор используют однократно
<b>Катализатор <math>H_2PO_4</math></b>					
Парофазный процесс:					
на носителе (фирма ЮОП)	200—250	2,8—4,2	(4—6):1	91—92 (на пропилен), 36—97 (на розонная среда бензол)	Отсутствуют сточные воды и коррозия
на силикагеле (ВНИИОлефина)	230	2,5	6:1	—	Конверсия пропилена (количественная)
на носителе (ВНИИОС)	200—240	3,4	—	—	Низкие энергозатраты

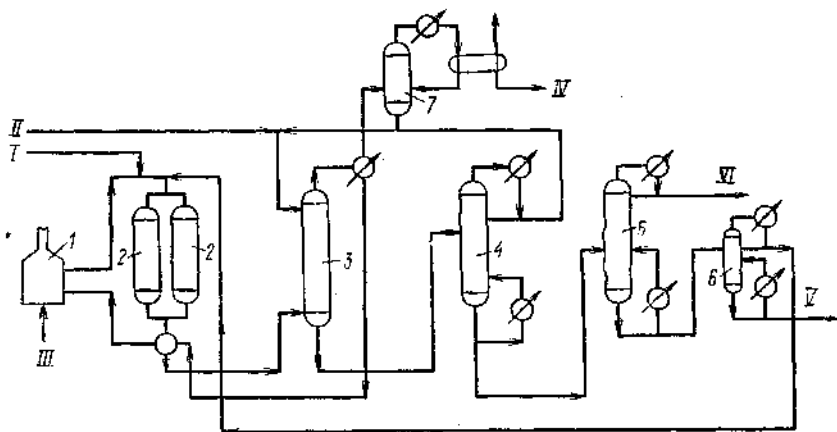


Рис. 61. Схема процесса высокотемпературного алкилирования бензола этиленом (фирма «Мобил-Баджер»):

1 — подогреватель; 2 — реакторы; 3 — секция предварительного подогрева; 4 — колонна рекуперации бензола; 5 — колонна рекуперации этилбензола; 6 — колонна рекуперации диэтилбензола; 7 — промывка остаточных газов; I — этилен; II — свежий бензол; III — топливо; IV — вода; V — отходы на сгорание; VI — этилбензол

ного процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии растворимых количеств хлорида алюминия.

Этилбензол в СССР производят алкилированием бензола этиленом в присутствии хлорида алюминия по технологии, аналогичной двухфазному алкилированию бензола пропиленом. За рубежом получили развитие процессы высокотемпературного гомофазного алкилирования бензола этиленом в присутствии растворимых количеств хлорида алюминия (фирма «Монсанто-Луммус») и в присутствии цеолитного катализатора, промотированного фосфором (фирма «Мобил-Баджер»).

Процесс фирмы «Мобил-Баджер» осуществляется при температуре выше 270 °С (катализатор стабилен до 565 °С), давлении около 2 МПа, соотношении бензол:этилен 6—7:1, объемной скорости 3 ч<sup>-1</sup>; селективность по этилену 99% (рис. 61). Блок алкилирования может состоять из двух и более реакторов, работающих в режиме алкилирование — регенерация. Регенерацию проводят в азотно-воздушной среде для исключения излишнего подъема температуры. Остаток из колонны выделения диэтилбензола вместе с отходящими газами может обеспечить 60% потребности установки в топливе. Кроме того, 95% тепла, затрачиваемого на проведение процесса, регенерируется в виде пара. Этот процесс позволяет использовать низкоконцентрированную этиленовую фракцию, обеспечивает повышенный выход целевого продукта. Для него характерны низкая энергоемкость, обусловленная высокой степенью утилизации тепла, отсутствие коррозии и вредных выбросов в атмосферу.

Процесс фирмы «Монсанто-Луммус» — гомофазный, осуществляемый при 200 °С. Расход катализатора, сырья, энергоза-



трат значительно сокращен, уменьшена коррозия оборудования, возможно использование низкоконцентрированной этиленовой фракции.

Процесс высокотемпературного газофазного алкилирования бензола этиленом, разработанный ВНИИОлефин, характеризуется более высокими технико-экономическими показателями, чем лучшее действующее в СССР производство по двухфазной технологии. Конверсия этилена 99,6%, температура 200 °С, давление в алкиляторе 2,1 МПа, соотношение бензол : этилен равно 3 : 4, съем этилбензола с 1 м<sup>3</sup> реакционного объема 400 кг. Ведутся исследования по улучшению технико-экономических показателей действующих производств (двухфазный процесс в присутствии хлорида алюминия), уменьшению образования побочных продуктов, их переработке и утилизации.

*Полиалкилбензольная смола* — отход производства этилбензола, горючая жидкость темно-коричневого цвета. Примерный состав, % (масс.): диэтилбензол — 20, триэтилбензол — 30, высшие полиалкилбензолы и смолы — 50. На отдельных предприятиях образуется до 75 кг на 1 т этилбензола. На выход полиалкилбензольной смолы влияют чистота исходного сырья — этилена и бензола (отсутствие ацетиленовых, сернистых и других вредных примесей), качество катализатора — хлорида алюминия, а также режим алкилирования — температура и продолжительность пребывания в реакторе, соотношение бензол : этилен.

Применение кондиционного сырья, совершенствование технологии процесса позволяют сократить образование смолы до 25 кг/т. На новых заводах она может быть сокращена до 15 кг.

Полиалкилбензольную смолу используют в качестве сырья для пиролиза (совместно с продуктами и отходами нефтепереработки, в общем объеме которых она составляет 1%) и сжигают для получения водяного пара.

*Шлам гидроксида алюминия или концентрированный раствор хлорида алюминия* — отходы производства этилбензола. Для удаления катализатора (хлорида алюминия) из продуктов алкилирования алкилат промывают водой. В зависимости от применяемой технологии переработки промывных вод из них может быть выделен шлам гидроксида алюминия либо получен концентрированный раствор хлорида алюминия.

Шлам гидроксида алюминия можно использовать для получения строительных материалов — высокоглиноземистого цемента, опудривателя для керамзита и расширяющей добавки для заделки швов железобетонных конструкций. Капитальные вложения в создание установок выделения и сушки шлама при мощности установок по этилбензолу 300 тыс. т/год составляют примерно 1,7 млн. руб.

Концентрированный раствор хлорида алюминия рекомендовано применять в качестве коагулянта в системах водоочистки и водоподготовки.

Экономический эффект от использования промывных вод производства этилбензола для получения 25%-ного раствора хлорида алюминия на 1 т отхода — 100 руб.

#### 4.4.2. Производство мономеров синтетического каучука

*Бутадиен, изопрен и стирол* — мономеры для получения синтетических каучуков. Выработка их достигает 75—80% от общего выпуска каучуков. Производство изопрена, бутадиена и стирола относится к крупнотоннажным. Мировая выработка стирола превышает выпуск бутадиена, так как стирол применяют и для получения крупнотоннажного пластика — полистирола.

Бутадиен в СССР получают из этанола, одно- и двухстадийным дегидрированием *n*-бутана, выделением из газов пиролиза и окислительным дегидрированием *n*-бутиленов. Производство его энергоемко. Расход топливно-энергетических ресурсов на 1 т бутадиена при контактном разложении этилового спирта составляет 1,77 т у. т., двухстадийном дегидрировании *n*-бутана — 5,67; одностадийном дегидрировании *n*-бутана — 1,88, выделении из пиролизной фракции — 0,3 т у. т. Внедрение в производственном объединении «Нижекамскнефтехим» окислительного дегидрирования позволяет экономить ежегодно 500 тыс. т топлива.

В 1991—2000 гг. производство бутадиена планируется развивать путем внедрения одностадийного дегидрирования *n*-бутана под вакуумом с применением новых эффективных катализаторов (около 70% общего прироста вводимых мощностей), окислительного дегидрирования *n*-бутенов (18%), выделения из пиролизной фракции  $C_4$  (12%).

Изопрен в СССР производят двухстадийным дегидрированием изопентана и из изобутилена и формальдегида. Расход топливно-энергетических ресурсов в первом случае составляет 7,46—9,04 т у. т. на 1 т изопрена, во втором — 3,84 т у. т.

Наиболее энергоемкая стадия в производстве изопрена из изобутилена и формальдегида — синтез диметилдиоксана. На установке мощностью 120 тыс. т целевого продукта в год на данную стадию приходится 51% общего энергопотребления; на стадию разложения диметилдиоксана — 38,8%; на стадию выделения и очистки изопрена — около 10%.

Важнейшее направление снижения энергопотребления в производстве изопрена из формальдегида и изобутилена — внедрение принципиально новой энергосберегающей технологии получения изопрена через метилбутандиол.

Обе реакции — синтез метилбутандиола и его дегидратация проходят в мягких условиях в жидкой фазе (температура 60—120 °С, давление 0,6—1,5 МПа) с использованием гомогенного кислотного катализатора, который рециркулирует в процессе. Этот процесс по сравнению с получением изопрена через диметилдиоксан, характеризуется меньшим расходом сырья, позволяет упростить аппаратное оформление, устранить сложную

и энергоемкую стадию расщепления диметилдиоксиана с применением гетерогенного катализатора, необходимость рекуперации формальдегида, резко уменьшить количество сточных вод.

Энергоемкость получения 1 т изопрена через метилбутандиол составляет 1,4 т у. т., что в 2,5 раза ниже энергоемкости производства через диметилдиоксан. При этом расход пара снижается в два раза. Годовая экономия топливно-энергетических ресурсов в расчете на производство 120 тыс. т изопрена — 255 тыс. т у. т.

Производство изопрена в 1991—2000 гг. планируется развивать путем внедрения одностадийного дегидрирования изопентана, одностадийного синтеза из изобутилена и формальдегида, выделения из пиролизной смолы.

Стирол и  $\alpha$ -метилстирол получают дегидрированием этилбензола и изопропилбензола. Для  $\alpha$ -метилстирола этот метод пока остается единственным, для стирола разработаны и другие технологии.

С внедрением процесса производства оксида пропилена гидропероксидным эпоксицированием пропилена (фирма «Халкон») утвердился метод совместного получения оксида пропилена и стирола. Этот метод включает окисление этилбензола до гидропероксида, эпоксицирование пропилена, дегидратацию метилфенилкарбинола. На 1 т оксида пропилена образуется 2,8 т стирола. По этой технологии работают крупнотоннажные установки в США (450 тыс. т стирола), Японии (225 тыс. т), Испании (90 тыс. т).

В СССР по отечественной технологии с 1983 г. работает завод по производству оксида пропилена и стирола в объединении «Нижнекамскнефтехим».

Процесс получения стирола из этилбензола через гидропероксид распространения не получил.

ВНИИОС разработан процесс комплексного производства стирола, бензола и фенола окислительным метилированием толуола. В качестве исходного сырья используют толуол, метан, кислород. Основные продукты реакции — стирол, бензол, фенол, крезолы, нафталин. Конверсия толуола — 50%, суммарный выход целевых продуктов — до 95%. В зависимости от состава исходной смеси реагентов и условий проведения процесса выход отдельных продуктов может изменяться в достаточно широких пределах: бензол — 10—30%; стирол — 30—70%, фенолы — 3—20%. Данный процесс позволяет создать гибкое промышленное производство стирола, бензола и фенолов из толуола и природного газа. Себестоимость и удельные капитальные вложения при производстве стирола окислительным метилированием толуола в 1,5 раза ниже соответствующих показателей производства стирола на основе бензола и этилена. Внедрение этого процесса возможно при достаточных ресурсах толуола.

**Вторичные материальные ресурсы производств изопрена, бутадиена, стирола.** При получении изопрена из изопентана обра-

зуется пипериленовая фракция — 125—150 кг на 1 т изопрена, содержание пиперилена — 85%. При дальнейшей оптимизации процесса дегидрирования и применении новых катализаторов образование пиперилена снизится до 100 кг.

Пипериленовую фракцию в небольших количествах используют как растворитель при добыче нефти и газа для удаления отложений парафинов в скважине, в сланце-химической промышленности, направляют на экспорт. Около 5% концентрированного пиперилена расходуют для получения каучука СКДП-Н. Из-за недостатка емкостей на предприятиях более 50% пипериленовой фракции сжигают.

Выполнены разработки по получению пипериленистирольного латекса ПС-50, морозостойкого каучука СКДП, каучука СКП-Л с использованием литиевого катализатора. Экономический эффект от применения 9 тыс. т латекса ПС-50 в строительной промышленности — 1254 тыс. руб. в год. Экономическая эффективность применения 1 т жидкого каучука СКДП-Н взамен растительного масла в производстве синтетической олифы «Оксоль» — 499 руб.

Легкие и тяжелые смолы образуются в производствах изопрена и бутадиена («зеленое масло»), кубовые остатки — в производстве изопрена диоксановым методом. Они не находят квалифицированного использования, и их сжигают как топливо.

Большой проблемой в производствах изопрена и бутадиена является квалифицированное использование отработанных катализаторов, поскольку основную их часть направляют на захоронение, что экологически крайне неблагоприятно. Так, отработанный катализатор ИМ-2201 стадии дегидрирования *n*-бутана и изопентана представляет собой влажный шлам (влажность 40—60%) серо-зеленого цвета, с запахом углеводородов, содержит 73—75% (масс.) оксида алюминия и 12—15% (масс.) оксида хрома. Норма образования шлама — 27—30 кг на 1 т мономера.

В НИИМСК разработан процесс гранулирования отработанного катализатора ИМ-2201 для использования в электрометаллургической промышленности с целью получения хромосодержащих ферросплавов и синтетического шлака. Кроме того, отработанный катализатор ИМ-2201 частично используют как сырье в производстве огнеупоров. С вводом в эксплуатацию цехов подготовки к отгрузке потребителям отработанного катализатора последний можно полностью реализовать.

Кубовые остатки ректификации стирола (КОРС) содержат до 30% стирола, 7—8%  $\alpha$ -метилстирола, до 60% смолы, а также нафталин, фенантрен. Количество остатков зависит от режима ректификации, ингибитора полимеризации стирола и составляет около 25 кг на 1 т стирола. Значительную часть кубовых остатков сжигают. Основные направления рационального их использования — переработка в лаки путем сополимеризации

с малеиновым ангидридом. Экономия приведенных затрат от использования 1 т остатков составляет примерно 810 руб.

За рубежом кубовые остатки ректификации стирола подвергают пиролизу в присутствии водяного пара и водорода с последующим каталитическим дегидрированием газообразных продуктов пиролиза. Гидрогенолизом кубовых остатков получают бензол и толуол. Из кубовых остатков вырабатывают вяжущие материалы для изготовления антикоррозионных красителей, облицовочных плит и других строительных материалов.

#### **4.5. ПРИМЕНЕНИЕ ГИБКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ**

Для создания рациональных схем переработки вторичных материальных ресурсов — отходов в рамках одного предприятия или территориального комплекса могут быть использованы гибкие технологические системы (ГТС).

Для ГТС химических производств характерны *технологическая гибкость*, под которой понимают легкость перестройки функционирования отдельных химико-технологических процессов и системы в целом путем формирования новой структуры связей между элементами системы при изменении сырья; *гибкость по продукту*, т. е. способность быстрого и экономичного перехода на производство новых продуктов разными способами и из разного сырья; *гибкость по расширению* при введении в действие нового технологического оборудования; *маршрутная гибкость*, т. е. способность продолжения выпуска продуктов при отказах отдельного технологического оборудования; *гибкость систем автоматизированного управления*.

При переработке отходов химических производств может быть использована как технологическая гибкость ГТС, так и гибкость по продукту и по расширению. Сбор и раздельное накопление различных отходов с последующей их переработкой в целевые продукты на ГТС позволит не только рационально использовать ВМР, но и организовать выпуск в том числе и малотоннажных продуктов широкого ассортимента.

ГТС в химической промышленности — сложные производственные комплексы, вырабатывающие продукцию переменного ассортимента.

Основные достоинства ГТС — возможность относительно быстрой сменяемости производства продукции на том же оборудовании, минимум затрат на освоение новой продукции, быстрое удовлетворение запросов потребителей.

Недостатки ГТС — большая капиталоемкость, наличие специально подготовленных кадров и специальной технической базы, в том числе вычислительной техники, значительные затраты на информационно-управленческие системы.

Наибольший эффект от внедрения ГТС возможен в производствах, где непрерывно обновляются сырье и ассортимент

продукции, а ускоренный выпуск новых продуктов дает значительный экономический эффект без ухудшения экологической обстановки.

Высокая стоимость ГТС по сравнению с традиционными видами технологического оборудования предопределила в мировой практике внедрение более дешевых средств по сравнению с ГТС — таких, как гибкие производственные модули или ячейки, являющиеся составными частями гибких технологических систем.

Примером ГТС в химической промышленности являются многоассортиментные производства по выпуску целых классов химических продуктов на базе *унифицированных технологических схем*.

Такие схемы включают оборудование, позволяющее проводить сульфирование, сульфохлорирование, нитрование, аммонолиз, щелочное плавление, каталитическое гидрирование, алкилирование и др. Большинство узлов могут быть общими при производстве всех продуктов, например узел каталитического гидрирования, узел фильтрации. Типовой узел каталитического гидрирования с пленочным движением гидрируемой жидкой фазы по стационарному слою катализатора, рециклом жидкой фазы через выносной теплообменник можно использовать при переработке первичного и вторичного сырья. Узел обладает достаточным запасом гибкости при изменении интенсивности рецикла и давления, поэтому его можно использовать для производства многих продуктов. Он проверен в производстве изопропилового спирта, тетрагидрофурана, фурилового спирта и других веществ. Узлы подготовки сырья, а также выделения, очистки, упаковки готовых продуктов требуют более разнообразного набора оборудования с меньшим коэффициентом использования.

Для переработки отходов, различающихся по составу и количеству, можно использовать ГТС, создаваемые *по блочно-модульному принципу*.

В настоящее время при создании химико-технологических производств традиционным является подход, при котором операционными единицами являются аппараты.

Применение унифицированных технологических элементов\*, стандартных и нестандартных модулей значительно упрощает разработку высокоэффективных ГТС путем создания новых комбинированных аппаратов, блоков, автоматизированных комплексов.

---

\* *Элемент* — устройство, несущее определенную функциональную нагрузку (привод, форсунка, тарелка и т. д.). *Модуль* — автономное устройство, выполняющее определенные операции (фильтрующий аппарат, сушилка, выпарной аппарат). *Блок* — отдельная технологическая стадия производства, состоящая из модулей комбинированных аппаратов. *Автоматизированный технологический комплекс* — компактная блочно-модульная установка.

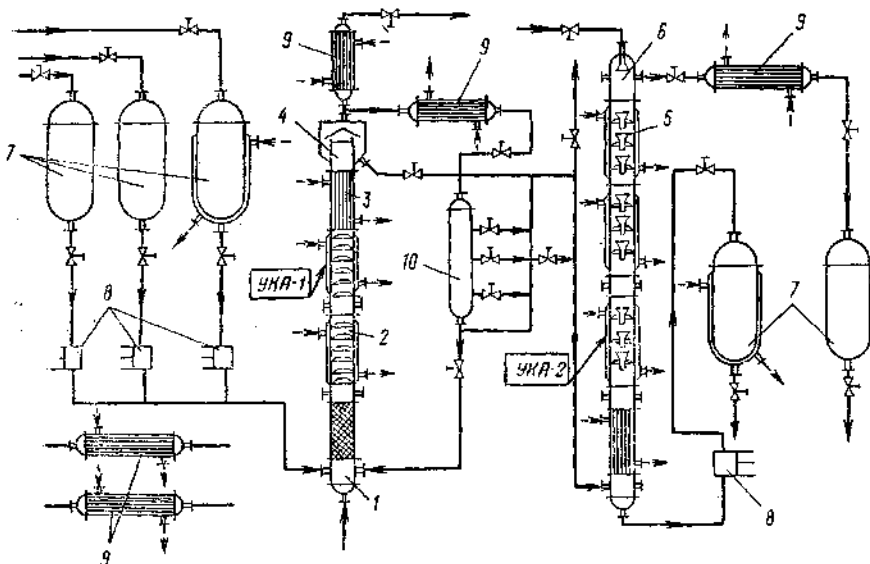


Рис. 62. Схема блочно-модульной установки повышенной гибкости для газожидкостных процессов:

1 — смеситель; 2 — прямоточная тарельчатая секция; 3 — кожухотрубная секция; 4 — фазоразделитель; 5 — противоточная тарельчатая секция; 6 — распределитель потоков; 7 — емкости; 8 — дозаторы; 9 — теплообменники; 10 — отстойник

В мало- и среднетоннажной химии широко используют установки блочно-модульного типа, состоящие в основном из реактора периодического действия с мешалкой, рубашкой или змеевиком, сборников и теплообменников. Такое аппаратное оформление не позволяет реализовать с высокой эффективностью многообразные технологические процессы.

Поэтому разработка нестандартных унифицированных комбинированных аппаратов из набора стандартизованных унифицированных технологических элементов является перспективной. Следует отметить, что число типов и типоразмеров элементов оборудования, необходимого для оформления процесса, может быть сведено к минимуму.

Например, для реализации газожидкостных процессов (дистилляция, ректификация, хемосорбция, отгонка, десорбция и др.) разработана блочно-модульная установка повышенной гибкости, включающая всего 8—10 технологических модулей (рис. 62). Основные ее элементы два комбинированных аппарата (УКА-1 и УКА-2), в которых с высокой эффективностью протекают совмещенные процессы, и теплообменные модули, снабженные рубашками, в которые можно направлять нагревающий или охлаждающий агент.

Снабжение унифицированных комбинированных аппаратов перестраиваемыми, сменяемыми или избыточными конструктивными элементами позволяет провести гибкое секционирование

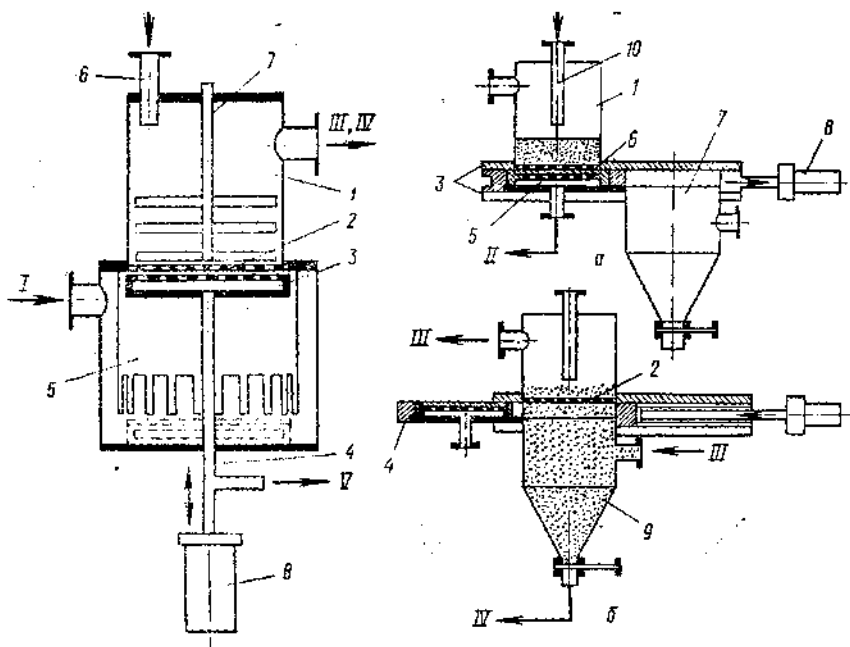


Рис. 63. Схема аппарата фильтрации и сушки высокодисперсных продуктов:

1 — основная камера; 2 — перфорированная решетка; 3 — фильтрующий элемент; 4 — подлый шток; 5 — направляющий цилиндр с прорезями; 6 — вращатель; 7 — воршитель; 8 — привод; I — теплоноситель; II — суспензия; III — отработанный теплоноситель; IV — продукт; V — фильтрат

Рис. 64. Схема аппарата фильтрации и сушки кристаллических продуктов:

a — процесс фильтрации; б — процесс сушки; 1 — основная камера; 2 — перфорированная решетка; 3 — рама; 4 — шиббер-каретка; 5 — фильтрующий элемент; 6 — фильтрующая ткань; 7 — свободное сечение; 8 — привод; 9 — бункер; 10 — вращатель; I — суспензия; II — фильтрат; III — теплоноситель; IV — продукт

реактора или массообменного аппарата, предусмотреть возможность отключения или смены секций в связи с изменением степени превращения (разделения) сырья, либо производительности аппарата. Обеспечение аппаратов достаточным числом резервных вводов и выводов потоков позволяет перенести точку ввода питания или отбора продукта, организовать рецикл.

Блочно-модульная установка была опробована в производстве *o*-толуиловой кислоты, 1,4-диоксана дегидратацией диэтиленгликоля, *n*-фторбензойной кислоты и др. Полученные технико-экономические показатели позволили рекомендовать ее для выпуска малого и среднетоннажных химических продуктов.

Блочно-модульный принцип построения гибких технологических систем дает возможность испытывать принципиально новые аппараты, например совмещенного типа, позволяющие сократить число блоков. К ним относится аппарат фильтрации — сушки (рис. 63, 64).



Технологическая обработка продукта в одном аппарате повышает надежность сохранения уровня его чистоты, дает возможность значительно снизить затраты конструкционных материалов и энергозатраты, упрощает аппаратное оформление технологического процесса, его обслуживание, систему КИП.

Таким образом, блочно-модульный принцип построения аппаратов позволяет быстро перестраивать их структуру, создавать гибкие технологические системы, обеспечивающие рациональное использование сырья, энергии и оборудования.

**Гибкий технологический комплекс по производству стирола и  $\alpha$ -метилстирола.** С учетом потребностей в стироле, возможностей комбинированного производства стиролов, необходимости квалифицированного использования вторичных материальных ресурсов, образующихся на различных предприятиях в относительно небольших количествах, и с учетом возможностей использования резервов традиционного оборудования разработан гибкий технологический комплекс по производству стирола и  $\alpha$ -метилстирола на базе комплексной переработки сырья и вторичных ресурсов (технологическая гибкость).

Первичное сырье — изопропилбензол, этилбензол и смешанная фракция. Вторичные материальные ресурсы:

$\alpha$ -метилстирольная фракция (побочный продукт производства фенола и ацетона), содержащая до 90% (масс.)  $\alpha$ -метилстирола;

кубовый остаток ректификации стирола, содержащий 8—47% стирола, 15—83% смолы, 14—68% полимеров, до 2% (масс.) ингибитора полимеризации стирола;

кубовый остаток ректификации стирола, содержащий 1,5—17% стирола; 42—68% полимеров, 8—31% (масс.) серы, применяемой как ингибитор на установке стирола;

кубовый остаток ректификации  $\alpha$ -метилстирола и стирола при совместном производстве этих мономеров, содержащий до 5% (масс.) сополимера стирола и  $\alpha$ -метилстирола;

кубовый остаток ректификации  $\alpha$ -метилстирола, содержит до 42% мономера, до 34% смолы, до 11%  $\beta$ -метилстирола;

вторичные материальные ресурсы переработки полистирола.

Гибкий технологический комплекс (рис. 65) в зависимости от потребности включает семь основных подсистем, обеспечивающих производство пяти товарных продуктов. Основу комплекса составляют подсистемы дегидрирования алкилбензолов и ректификации мономерсодержащих продуктов. В случае функционирования комплекса по варианту производства  $\alpha$ -метилстирола выделяемую широкую фракцию ароматических углеводородов, содержащую 4,96% (масс.) бензола, 1,65 — толуола, 81,04 — этилбензола, 6,84 — стирола, 5,51% (масс.) — изопропилбензола, передают на НПЗ в качестве высокооктановой добавки. Бензол и толуол целесообразно перерабатывать совместно с пироконденсатом на этиленовой установке ЭП-300 для получения бензола высокой чистоты.

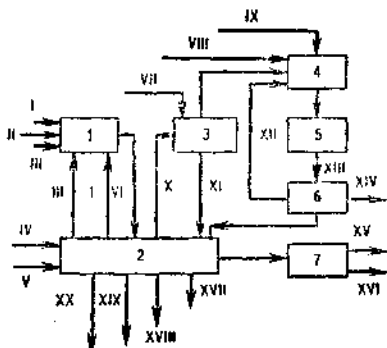


Рис. 65. Гибкий технологический комплекс по производству стирола и  $\alpha$ -метилстирола:

1 — дегидрирование алкилбензолов; 2 — ректификация мономерсодержащих продуктов; 3 — рекуперация элементарной серы; 4 — подготовка шихты мономеризации; 5 — мономеризация полимерных отходов; 6 — фракционирование мономеризата; 7 — гидрооблагораживание бензолметилстирольной фракции; I — изопропилбензол; II — этил- и изопропилбензолная фракция; III — этилбензол; IV —  $\alpha$ -метилстирольная фракция; V — кубовый остаток ректификации  $\alpha$ -метилстирола; VI — дегидрогенизат; VII — кубовый остаток ректификации стирола (8—31% серы); VIII — кубовый остаток ректификации стирола; IX — отходы переработки полистирола; X — кубовый остаток ректификации  $\alpha$ -метилстирола и стирола; XI — сера; XII — бензол; XIII — мономеризат; XIV — термоконтактная смола; XV — *n*-пропилбензол; XVI — растворитель; XVII — стирол; XVIII —  $\alpha$ -метилстирол; XIX — бензол; XX — толуол

Подсистема ректификации обеспечивает также переработку  $\alpha$ -метилстирольной фракции АМСФ в высококонцентрированный мономер. В результате переработки этой фракции высвобождается треть мощностей по дегидрированию изопропилбензола. С учетом тенденции к увеличению производства фенола правомерно утверждать, что количество  $\alpha$ -метилстирола, получаемого на основе данной фракции, будет также возрастать.

Резервные мощности по дегидрированию позволяют выделить одну технологическую линию для деструкции смол и полимеров, содержащихся в кубовых остатках, в мономеры, причем сернистые кубовые остатки должны быть направлены на предварительную подготовку КОРС-S (выделение серы).

Бессернистые кубовые остатки и вторичные материальные ресурсы переработки полистирола при смешении с бензолтолуольной фракцией превращаются в шихту необходимого состава, которую направляют на деструкцию.

Мономеризат после предварительного фракционирования разделяют в подсистеме ректификации совместно с дегидрогенизатом и  $\alpha$ -метилстирольной фракцией.

Бензолметилстирольную фракцию подвергают гидрооблагораживанию с целью получения компонента растворителя и реактивного *n*-пропилбензола.

Состав тяжелых компонентов (продуктов уплотнения ароматических углеводородов, так называемых термоконтактных смол) зависит от режимов дегидрирования, деструкции, применяемых катализаторов, ингибиторов и других факторов. Около 90% (масс.) смол составляют компоненты с температурой кипения

выше 300 °С. На их основе можно получать высокотемпературные органические теплоносители или добавки к ним.

Создание гибкого технологического комплекса позволит по мере организации сбора отходов перерабатывать их в исходные мономеры, высвободить ценное углеводородное сырье (бензол, этилен, пропилен), вовлечь в переработку отходы и попутные продукты, повысить степень использования оборудования, уменьшить экологический ущерб.

## ГЛАВА 5

### **ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА**

#### **5.1. ПРОДУКТЫ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ, ИСПОЛЗУЕМЫЕ ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА**

Для повышения эффективности газо- и нефтедобычи применяют различные химические реагенты, полученные на базе углеводородов нефти и газа (углеводородные растворители, поверхностно-активные вещества, полимерные реагенты и т. д.), а также отходы производства синтетических жирных кислот и высших жирных спиртов (включая кислые стоки), синтетических каучуков и полиолефинов, побочные продукты производства алкилароматических углеводородов, фенола и ацетона, мономеров для синтетического каучука и др.

Утилизация побочных продуктов и отходов нефтепереработки и нефтехимии с одной стороны позволяет в значительной степени решить экологические проблемы этих производств, а с другой — широкое применение органических реагентов для нефтяной и газовой промышленности усложняет в этих отраслях решение задач по охране окружающей среды.

В зависимости от назначения можно выделить следующие группы химических реагентов: для буровых растворов; для обработки призабойной зоны пласта; для увеличения нефтеотдачи пластов; для борьбы с соле-, асфальтосмолистыми и парафиновыми отложениями, с коррозией.

**Химические реагенты буровых растворов.** Для приготовления и регулирования свойств буровых растворов используют большое число химических реагентов, которые классифицируются по назначению:

*Понижители фильтрации* — химические реагенты, снижающие водоотдачу при фильтрации раствора через проницаемые пласты.

*Разжижители* — химические реагенты, снижающие прочность структуры бурового раствора и повышающие его подвижность.

*Термостабилизирующие добавки* — химические реагенты, предотвращающие загустевание, повышающие подвижность бурового раствора и улучшающие действие разжижителей при высокой температуре, а также антиоксиданты — вещества, замедляющие термоокислительную деструкцию.

*Смазочные добавки* — реагенты, уменьшающие коэффициент трения и придающие буровому раствору смазывающую способность при высоком давлении.

*Эмульгаторы* — химические реагенты, предотвращающие коалесценцию эмульгируемой (дисперсной) фазы и служащие для образования однородной смеси двух несмешивающихся жидкостей.

*Пеногасители* — реагенты, предназначенные для предупреждения и ликвидации вспенивания, вызываемого некоторыми реагентами, применяемыми для приготовления буровых растворов, а также для дегазации от газообразных продуктов, поступающих в растворы при разбуривании газовых и газоводонефтеносных горизонтов.

*Бактерициды (антисептики)* — реагенты, служащие для предотвращения ферментативного разложения реагентов в буровых растворах.

*Ингибиторы коррозии* — реагенты, замедляющие или предотвращающие коррозию бурового раствора.

*Флокулянты* — реагенты, способствующие флокуляции твердых частиц с последующим выделением их в осадок.

*Пенообразователи* — реагенты, образующие пену в присутствии воды и используемые при разбуривании водоносных пластов с продувкой забоя воздухом или газом.

*Закупоривающие материалы* — реагенты, служащие для предотвращения поглощения бурового раствора сильнопроницаемыми, трещиноватыми или кавернозными пластами.

В качестве перечисленных химических реагентов для буровых растворов нашли применение такие продукты, полученные из углеводородного сырья, как акриловые полимеры (понижители фильтрации, флокулянты), ароматические амины, алкилфенолы, аминспирты (термостабилизирующие добавки), окисленный петролатум, синтетические жирные кислоты (смазочные добавки), поверхностно-активные вещества (эмульгаторы, смазочные добавки, пенообразователи), формальдегид, фенол (бактерициды) и многие другие.

Широко применяются отходы нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, например, в качестве пеногасителей — окисленный парафин, мылонафт кальция (смесь нафтеновых кислот, неомыляемых веществ и минеральных солей), крошка бутадиенстирольного каучука (пеногаситель РС) и полиэтилена (пеногаситель ПЭС).

Представленные химические реагенты для обработки буровых растворов разнообразны по химической природе, физико-химическим свойствам, типу исходного сырья, функциональному

назначению. Некоторые применяемые реагенты не опасны для объектов природной среды. Так, многие полимерные реагенты, используемые в бурении, нетоксичны из-за высокой молекулярной массы, которая лишает их возможности разрушать живую пленку. Бактерициды, как правило, высокотоксичны. Опасность для окружающей среды представляют применяемые для обработки буровых растворов нефтепродукты, синтетические жирные кислоты и спирты, серо- и фосфорорганические соединения и др.

Химические реагенты при использовании для приготовления буровых растворов могут вместе с отработанными буровыми растворами, буровым шламом, буровыми сточными водами попадать в открытые водоемы, подземные воды, почвенные грунты, болота и наносить значительный ущерб окружающей среде. Поэтому утилизация и обезвреживание отходов бурения, загрязненных химическими реагентами, имеют важное экологическое значение.

**Химические реагенты для обработки призабойной зоны пласта.** Химические реагенты в комплексе с механическими и тепловыми методами воздействия на призабойную зону пласта позволяют расширить область применения и эффективность этих методов. Основные физико-химические методы воздействия на призабойную зону пласта следующие:

кислотные обработки, включающие солянокислотную обработку, термокислотное воздействие, глинокислотную обработку, пенокислотную обработку;

обработка растворами поверхностно-активных веществ;

обработка углеводородными растворителями и водопоглотителями.

*Кислотные обработки* получили наибольшее распространение. В качестве реагентов используют соляную и плавиковую кислоты, а также уксусную, сульфаминовую и серную кислоты, смесь органических (оксидат) и неорганических (глинокислота) кислот.

В состав рабочих агентов при солянокислотной обработке входят также ингибиторы, предназначенные для предотвращения преждевременного коррозионного износа контактирующих с рабочими растворами труб и оборудования, и поверхностно-активные вещества, добавляемые к рабочему раствору для обеспечения полного удаления из пласта отработанной кислоты и продуктов реакции.

В качестве ингибиторов используют формалин, катапин-А и катапин-К (алкилбензилпиридинийхлориды), уникол ПБ-5 (продукт конденсации анилина в присутствии формальдегида), катамин-А (параалкилбензилтриэтиламмонийхлорид), карбозолин-О (четвертичная аммониевая соль 1-оксиэтил-1-метил-2-гептадецилимидазолина и сульфобензойной кислоты) и практически идентичный ему по составу и свойствам марвелан-К(О), уротропин технический (гексаметилентетрамин — продукт взаимодействия формальдегида и аммиака), реагент И-1-А, при-

меняемый обычно в смеси с уротропином, УФЭ<sub>8</sub> (продукт окисэтилирования угольных фенолов), реагент В-2.

В качестве поверхностно-активных веществ используют неионогенные (ОП-10, ОП-7, реагент 4411), анионоактивные (СА-ДС), катионоактивные (катапин-А), марвелан-К(О) вещества. Последние наиболее предпочтительны, так как они одновременно являются ингибиторами солянокислотной коррозии.

Различные поверхностно-активные вещества добавляют также к глинистокислотным растворам для замедления скорости реакции соляной кислоты с породой, интенсификации скорости этой реакции, вымывания глинистого раствора и породы после реакции их с кислотой.

Для более длительного сохранения кислоты в дисперсионной фазе и тем самым для воздействия ее на более удаленные зоны, кислоту можно закачивать в виде гидрофобных нефтекислотных эмульсий. Для стабилизации эмульсий применяют моноэтаноламины, амины и другие поверхностно-активные вещества.

При кислотных обработках в качестве рабочих жидкостей используют водные растворы полимеров, например полиакриламида. Это позволяет снизить гидравлическое сопротивление и создать высокие скорости движения, уменьшить утечки закачиваемого кислотного раствора в зоны повышенной проницаемости, ускорить расслоение водонефтяных эмульсий.

*Обработку растворами поверхностно-активных веществ* используют самостоятельно, либо в сочетании с солянокислотной обработкой, гидравлическим разрывом пласта и др. Большинство поверхностно-активных веществ препятствуют образованию стойких водонефтяных эмульсий, снижают температуру насыщения нефти парафином, что улучшает условия фильтрации.

*Обработка углеводородными растворителями* направлена на изменение свойств или состояния насыщающих пласт флюидов и отложений и основана на способности растворителей удалять отложения типа парафинов, асфальтосмолистых, парафиносмолистых и асфальтосмолопарафинистых; на породу растворители практически не воздействуют. В качестве растворителей можно использовать дизельное топливо, керосин, газоконденсат, сжиженный газ, а также продукты и отходы химических и нефтехимических производств: бутилбензольную фракцию — побочный продукт производства изопропилбензола, альфаметилстирольную фракцию — побочный продукт производства фенола и ацетона, этилбензольную фракцию — отход производства алкилирования бензола, побочный продукт производства мономеров для синтетического каучука и пиролиза прямогонного бензина, кубовые остатки ректификации высших спиртов, дистиллат — смесь предельных углеводородов C<sub>7</sub>—C<sub>10</sub>, жидкие продукты пиролиза, реагент ХТ-54 — смесь поверхностно-активного вещества с ароматическим растворителем.

*Водопоглотители* — химические реагенты, образующие при смешении с пластовой водой водные растворы пониженной вяз-

кости, которые легко вытесняются из призабойной зоны пласта при вызове притока. Тем самым водопоглотители устраняют вредное влияние водной фазы. В качестве водопоглотителей можно использовать метанол, ацетон, ацетоновые растворы кремнийорганических соединений и др.

Органические соединения, производимые на основе углеводородов нефти и газа и применяемые для обработки призабойной зоны пласта, разнообразны, большинство из них токсичны. Токсичны, например, органические растворители, в том числе являющиеся отходами нефтехимии; поверхностно-активные вещества, ингибиторы. Попадая в сточные нефтепромысловые воды, в том числе пластовые воды и промливневые стоки, они способны нанести непоправимый ущерб поверхностным и подземным водам, другим объектам окружающей среды.

**Химические реагенты для увеличения нефтеотдачи пластов.** Химические и физико-химические методы повышения нефтеотдачи пластов можно разделить на три группы.

Первая группа объединяет методы, совершенствующие процесс поддержания пластового давления добавлением в закачиваемую воду различных химических реагентов: кислот, щелочей, полимеров, поверхностно-активных веществ. В зависимости от применяемых химических реагентов различают следующие методы:

обработку нагнетаемой воды поверхностно-активными веществами;

- снижение подвижности воды полимерами;
- закачка концентрированной серной кислоты;
- щелочное заводнение;
- закачка оторочки тринатрийфосфата.

Вторая группа включает методы, основанные на взаиморастворимости нефти и вытесняющего реагента: углекислого газа, углеводородных газов высокого давления, растворителей и т. д. В эту группу входят следующие методы:

- закачка сухого газа высокого давления;
- вытеснение нефти обогащенным газом;
- закачка диоксида углерода;
- закачка неуглеводородных газов высокого давления.

Третья группа включает методы вытеснения гетерогенными средами, т. е. закачки микроэмульсий, называемых мицеллярными растворами. Различают два метода:

мицеллярное заводнение, основанное на создании в пласте оторочки микроэмульсии, состоящей из воды, углеводородной жидкости, поверхностно-активного вещества, спирта и электролита, которая вытесняется водой;

мицеллярно-полимерное заводнение, при котором между оторочкой из микроэмульсии и вытесняющей водой в качестве буфера закачивают водный раствор полимера.

Для увеличения нефтеотдачи пластов в качестве химических реагентов на основе углеводородов нефти и газа наиболее широко используют поверхностно-активные вещества и водорастворимые полимеры.

*Поверхностно-активные вещества (ПАВ)*— химические соединения, способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз «жидкость — твердое тело», «жидкость — газ», «жидкость — жидкость» и т. д. и существенно изменять физико-химические свойства системы, в первую очередь поверхностное (межфазное) натяжение. Такое явление определяется ассиметричным, дифильным характером молекул поверхностно-активного вещества, состоящих из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) групп.

Для повышения нефтеотдачи пластов применяют поверхностно-активные вещества (неионогенные, анионоактивные, смеси неионогенных и анионоактивных) в виде добавок к нагнетаемой воде.

Неионогенные поверхностно-активные вещества: реагенты ОП-10, ОП-7, ОП-4 — оксиэтилированные алкилфенолы с числом оксиэтилированных групп 10—12, 6—7 и 3—4 соответственно, превоцел W—ON, превоцел W—OF, инокс *t*—109, тержитол и др.

Анионоактивные поверхностно-активные вещества: реагенты ДС-РАС — раствор натриевых солей алкилароматических сульфокислот, НП-1 и НП-3 — алкилбензолсульфонаты натрия.

Для увеличения нефтеотдачи пластов применяют также поверхностно-активные вещества, полученные на базе побочных продуктов или отходов производства химических и нефтехимических продуктов:

реагент НОК (низкомолекулярные органические кислоты) — кислый сток цеха синтетических жирных кислот, содержащий в качестве основного вещества смесь водорастворимых карбоновых кислот;

реагент КС — кислые стоки, содержащие в качестве основного вещества около 15% смеси высокомолекулярных органических кислот, спиртов, альдегидов и кетонов;

реагент ОКМ — полиоксиэтиленовое производное легких талловых масел с содержанием полиоксиэтилена 55—65%, относится к классу неионогенных поверхностно-активных веществ;

реагент АСС (алкилсульфатная смесь) — продукт взаимодействия отхода производства дивинила (пенореагента ПР) и алкилированной сериной кислоты, являющейся также отходом производства.

*Водорастворимые полимеры* применяют в виде слабokonцентрированных водных растворов, которые подают в систему подержания пластового давления. Из числа исследованных полимеров наибольшей эффективностью для регулирования подвижности закачиваемой в пласт воды обладают полимеры трех типов: на основе акриламида, полиэтиленоксида и полисахари-



ды. Для этой цели могут быть также использованы поливинилпирролидон и его сополимеры, природные водорастворимые полимеры: лигносульфонаты, ксантан, эмульсан и др. Наибольшее применение нашли полимеры на основе акриламида: полиакриламид, гидролизованный полиакрилонитрил, гидролизованный полиакриламид (ГПАА), сополимеры метакриловой кислоты с метакриламидом (метас), с метилметакрилатом (М-14) и др. Свойства полиакриламида в значительной степени зависят от способа и технологии его получения. В СССР его получают из нитрила акриловой кислоты заменой нитрильной группы амидной с последующей полимеризацией акриламида в присутствии окислительно-восстановительных инициаторов. Полиакриламид можно получить радиационной полимеризацией, а также действием жидкого аммиака на хлорангидрид или эфиры полиакриловой кислоты, кислотным или щелочным омылением полиакрилонитрила.

При использовании поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров в композиции могут входить сшивающие агенты и добавки для снижения термоокислительной и биологической деструкции (стабилизаторы деструкции и бактерициды).

Применение водорастворимых полимеров особой экологической опасности не вызывает ввиду их малой токсичности. При их использовании следует лишь предусмотреть: применение аварийной приточно-вытяжной вентиляции с утилизацией пыли полиакриламида, находящейся в воздухе, вытяжной системы вентиляции; места для захоронения отходов полимеров (расыпанный на грунт и перемешанный с ним полимер); герметизацию оборудования для подготовки водных растворов полимеров и полимерного заводнения.

Производство полиакриламида сопряжено с применением токсичных исходных и побочных продуктов. Поэтому оно должно быть оснащено всеми необходимыми устройствами для очистки выбросов. Особого внимания с точки зрения охраны окружающей среды заслуживают поверхностно-активные вещества, при производстве и применении которых возможно значительное загрязнение водных ресурсов.

**Химические реагенты для борьбы с соле-, асфальтосмолистыми и парафиновыми отложениями и коррозией.** Добыча, подготовка и транспортировка нефти в значительной степени осложняются отложениями неорганических солей в призабойной зоне пласта, оборудовании скважины, промысловых коммуникациях и аппаратах.

*Ингибиторы отложения солей* делятся на масло- и водорастворимые, однокомпонентные и композиционные, представляющие собой смесь ингибиторов либо смесь ингибиторов с другими химическими веществами, чаще всего с неионогенными поверхностно-активными веществами.

Однокомпонентные ингибиторы делятся на анионные (производные карбоновых кислот, производные сульфокислот и фосфорпроизводные) и катионные (полимерные производные алкилениаминов, моноамины, четвертичные аммониевые основания).

На практике широко используют ингибиторы на основе фосфорорганических соединений: 1-оксиэтилендифосфоновую кислоту, полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновую кислоту и ее соли, нитрилометилфосфоновую кислоту, триэтаноламинные соли алкилфосфатов на основе реагентов ОП-10 и ОП-4, триэтаноламинные соли алкилэтоксифосфатов с семью этоксиальными группами и кислые алкиларилэтоксифосфаты, а также неорганический реагент — тексаметафосфат натрия.

Применяют также импортные реагенты класса SP (SP-181, S-191K, SP-203) — водорастворимые, органической природы, с высокой температурной устойчивостью.

Определенными ингибирующими свойствами обладают гидролизированный полиакриламид и гидролизированный полиакрилонитрил, применяемые для повышения нефтеотдачи.

*Реагенты — удалители солей* представлены в основном растворами хлорида натрия, гидроксида калия или натрия, композициями соляной кислоты с другими реагентами.

С целью повышения эффективности обработки путем растворения углеводородной составляющей отложений (асфальтосмолистых веществ и парафина) в состав композиций реагентов включают органические растворители, так называемые стимуляторы растворения — побочные продукты изопренового производства: 1,3-диоксициклоалканы (реагент Т-66) и «зеленое масло» — 4,4-диметил-1,3-диоксаны (реагент ЗМ).

*Растворители асфальтосмолистых и парафиновых отложений* бывают индивидуальными или многокомпонентными. Для этой цели широко используют те же химические реагенты, что и для воздействия на призабойную зону пласта, например бутилбензольную, алфаметилстирольную, этилбензольную фракцию, дистиллат, жидкие продукты пиролиза и др. Для повышения эффективности действия применяют композиции растворителя с ПАВ или кислотой либо тройные композиции, в которых дополнительно содержится вещество, выделяющее тепло.

*Ингибиторы асфальтосмолистых и парафиновых отложений*, способные предотвратить отложения, более перспективны, чем растворители. По механизму действия они подразделяются на три группы: смачивающие агенты, депрессаторы и модификаторы.

Смачивающие агенты создают на поверхности нефтепромыслового оборудования защитную гидрофильную пленку, которая препятствует прилипанию кристаллов парафина и образованию слоя асфальтосмолистых и парафиновых отложений.

Депрессаторы изменяют условия кристаллизации парафина, снижают температуру застывания нефти и температуру начала кристаллизации.

Модификаторы позволяют удерживать парафин во взвешенном состоянии на всем пути движения нефти, являются наиболее эффективными ингибиторами парафиноотложений. В качестве модификаторов используют химические вещества, имеющие структуру, сходную со структурой парафина. За рубежом широко применяют полиэтилен в сочетании с другими ингибиторами.

На промыслах в той или иной степени наблюдаются все виды коррозии металлов, приводящие к окислению и разрушению элементов системы добычи нефти. Химическая и электрохимическая коррозии могут быть в значительной степени замедлены применением ингибиторов коррозии.

*Ингибиторы коррозии* представлены соединениями различных классов: азотсодержащими (амины, амиды, имидазолины, гуанидин и др.), кислородсодержащими (карбоновые кислоты, эфиры, спирты, альдегиды, кетоны и соли карбоновых кислот), серосодержащими, а также отходами нефтехимических процессов.

Для защиты от сероводородсодержащей среды при добыче нефти применяют реагент И-2-А («Север-1»), представляющий собой смесь этанола и высших спиртов, а от сероводородной и углекислотной среды — реагенты Corexit 7755 (оксисалкилированные эфиры и смолы, соли амина в смеси с углеводородными кислородсодержащими растворителями), Corexit 7798 (имидазолин, оксисалкилированные смолы и эфиры в углеводородных и кислородсодержащих растворителях), Servo СК-378 (азотсодержащие органические соединения).

На промыслах, где широко применяют отработанную серную кислоту, используют ингибиторы В-2 и И-1-А — отход производства синтетического каучука, смесь алкилпиридинов, получаемых конденсацией параальдегида с аммиаком.

Большое число ингибиторов (Corexit 7670, Corexit 7671, Servo СК-492, Servo СК-601, Бактирам С-85, Бактирам 607), представляющих собой, как правило, различные органические азотсодержащие соединения, можно использовать для борьбы с биокоррозией.

Многие химические реагенты, применяемые для борьбы с соле-, асфальтосмолистыми, парафиновыми отложениями и коррозией токсичны и могут нанести серьезный ущерб природе. Это аминофенолы, жирные амины и другие органические азотсодержащие соединения, различные фосфорорганические соединения, органические растворители.

В последние годы изучены санитарно-гигиенические и санитарно-токсикологические свойства нескольких десятков различных химических реагентов, используемых в нефтедобывающей промышленности. Установлено, что химические реагенты, применяемые в технологических процессах нефтедобычи, при попадании в водоемы отрицательно влияют на органолептические свойства (придают воде запах, привкус, окраску, мутность, об-

разуют пену), самоочищающую способность воды, а также оказывают токсическое действие на обитателей водоемов и теплокровные организмы, употребляющих эту воду, обладаюткумулятивными свойствами, т. е. способны накапливаться в организме. Поэтому необходима разработка эффективных мер по защите окружающей среды от этих загрязнений.

## **5.2. УТИЛИЗАЦИЯ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТХОДОВ БУРЕНИЯ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ**

### **5.2.1. Экологические последствия загрязнения отходов бурения химическими реагентами**

При бурении нефтяных и газовых скважин потребляется значительное количество природной воды, в результате чего образуются загрязненные стоки в виде буровых сточных вод. В сточные воды попадают различные химические реагенты, применяемые для регулирования структурно-механических и коллоидно-химических свойств буровых растворов. Некоторые из них токсичны и представляют опасность для природной среды. Это понизитель вязкости феррохромлигносульфонат, нитронный реагент НР-5, смазывающая добавка, синтетические жирные кислоты, конденсированная сульфит-спиртовая барда и полиэтиленоксид, применяемые как понизители водоотдачи и др. Некоторые реагенты (карбоксиметилцеллюлоза, гидролизованный полиакриламид и др.) представляют меньшую опасность. Основным загрязнителем буровых растворов — нефть.

При бурении кроме буровых сточных вод образуются: отработанные буровые растворы и буровой шлам. Они также содержат значительное количество разнообразных химических реагентов, используемых для приготовления и обработки буровых растворов. Отработанный буровой раствор исключается из технологических процессов бурения скважин и подлежит утилизации или захоронению. Буровой шлам — смесь выбуренной породы и бурового раствора, удаляемая из циркуляционной системы буровой различными очистными устройствами. Буровой раствор, содержащий токсичные химические реагенты, смешиваясь с буровыми сточными водами, загрязненными нефтью, нефтепродуктами, отработанными смазочными маслами и др., и попадая в открытые водоемы, образует весьма стойкие, неотстаивающиеся суспензии.

Буровые растворы могут стать основным источником загрязнения недр. При этом зона их проникновения в пласт может быть весьма значительной. Химические реагенты, находящиеся в промывочной жидкости, могут повысить минерализацию и токсичность пресных питьевых и бальнеологических вод; могут быть носителями микроорганизмов, для которых пластовые условия являются благоприятной средой для размножения; в некоторых случаях вызвать необратимые реакции в пласте.

Водоёмы загрязняются и буровым шламом, который наряду с выбуренной породой и нефтью включает все химические реагенты, применяемые для приготовления буровых растворов. Содержание химических реагентов в нем достигает 15%.

Объемы отходов бурения, воздействующих отрицательно на окружающую среду, весьма значительны.

Вследствие несовершенства отдельных технологических процессов и несоответствия их требованиям охраны окружающей среды химические реагенты вместе с отходами бурения могут попадать в водоёмы и поглощающие скважины, загрязняя подземные пресные воды и почву. Химические реагенты, применяемые при бурении скважин в случае нарушения правил их хранения и использования, могут стать основным источником комплексного загрязнения почвы, водной среды и атмосферы.

*Источники загрязнения при бурении* можно условно разделить на постоянные и временные. К постоянным источникам относятся шламовые амбары, из которых происходят фильтрация и утечка жидких отходов. Шламовые амбары для сбора отходов бурения сооружают с расчетным объемом отходов 500 м<sup>3</sup>, или 800 м<sup>3</sup> на одну скважину. Совместное хранение всех отходов бурения не позволяет их утилизировать, а из-за несовершенства конструкций амбаров и специфических почвенно-ландшафтных условий не обеспечивается надежная защита окружающей среды.

Амбары часто сооружают в заозеренных и заболоченных участках, в поймах рек. В период дождей, таяния снегов и паводков происходят прорывы стенок амбара и отходы растекаются по буровой площадке. Отсутствие гидроизоляционных покрытий из-за больших объемов и подвижности буровых сточных вод приводит к загрязнению почв, грунтовых, поверхностных и подземных вод. На буровых не принимают действенных мер по своевременной ликвидации шламовых амбаров и последующей рекультивации кустовых площадок, предусматривающей снятие и сохранение плодородного слоя почвы при подготовке площадки, транспортировку снятого слоя к месту временного хранения и нанесение его на восстанавливаемые земли после окончания буровых работ и ликвидации амбаров.

К временным источникам относятся: негерметичность заколонного пространства скважин из-за некачественного его цементирования или по другим причинам, приводящая к межпластовым перетокам и загрязнению водоносных горизонтов; поглощение бурового раствора в процессе промывки скважин и фильтрация его водной фазы в проницаемые отложения; попадание жидких отходов бурения в водоносные горизонты из-за плохого качества крепления кондуктора, нарушений обсадных колонн и цементного камня в заколонном пространстве, некачественного цементирования и недоподъема цементного кольца за колонной; затопление и смыв с территории буровой вследствие паводка или интенсивного таяния снега. Для этих источников характер-

ны труднопредсказуемость их, неравномерность, непостоянство состава загрязнений.

Буровые сточные воды вследствие их высокой подвижности и аккумулярующей способности к загрязнителям являются значительным и самым опасным отходом при бурении, способным загрязнить обширные зоны гидро- и литосферы. Они образуются при различных технологических операциях. Химические реагенты (основные загрязнители) попадают в них в процессе приготовления бурового раствора, хранения и приготовления химических реагентов, из емкостей для запаса бурового раствора.

Загрязняющие свойства буровых сточных вод зависят в первую очередь от химических реагентов, применяемых для приготовления и обработки буровых растворов, и состава разбуриваемых пород. Непостоянство состава буровых сточных вод связано с неравномерностью поступления загрязняющих веществ и различным их составом.

По составу буровые сточные воды в большинстве случаев представляют собой многокомпонентные системы. Количественные соотношения между минеральными и органическими загрязнителями изменяются в широких пределах и зависят от типа и системы обработки буровых растворов, системы водопотребления и др. Основные загрязнители — химические реагенты, нефтепродукты и растворимые минеральные соли. Содержание химических реагентов изменяется от 2 до 50 тыс. мг/л.

По степени загрязненности буровые сточные воды разделяют на загрязненные и условно чистые. Загрязненные сточные воды образуются в процессах, непосредственно связанных с бурением и освоением скважин (объем производственных площадей и бурового оборудования, охлаждение штоков буровых насосов), а также при утечках технической воды на узлах приготовления буровых растворов и химических реагентов, при освоении скважин, ликвидации осложнений и др. Условно чистые воды образуются в системах энергетического привода бурового оборудования и при работе гидромониторного тормоза лебедки. Эти воды содержат незначительное количество нефтепродуктов, смазок и взвешенных веществ. Как правило, их используют в оборотном водоснабжении для эксплуатационных нужд перечисленных агрегатов.

Загрязняющее воздействие веществ в различных средах обычно оценивают по ПДК. Однако для значительного числа химических реагентов пока не установлены ПДК. Это не позволяет оценить их загрязняющее влияние на окружающую среду. Кроме того, отдельные химические реагенты, на которые утверждены ПДК, в процессе бурения претерпевают физико-химические изменения (термическая, окислительная, механическая деструкция и т. п.). В сочетании друг с другом химические реагенты могут проявлять эффект синергизма или антагонизма, т. е. усиливать или ослаблять токсическое воздействие на окружающую среду.

В настоящее время нет методик определения содержания в сточных водах каждого химического реагента в отдельности. Поэтому их содержание характеризуют такими интегральными показателями, как химическое потребление кислорода (ХПК) и биологическое потребление кислорода (БПК), а также наличием нефтепродуктов в растворенном, эмульгированном и пленочном состояниях, зависящих в основном от количества вводимой в буровой раствор нефти.

Для определения степени загрязнения буровых вод для ряда химических реагентов рассчитывают окисляемость, вызываемую 1 г вещества в 1 л воды. Для этого готовят модель загрязненной воды из 1 л дистиллированной воды и 1 г товарного химического реагента, применяемого для обработки бурового раствора. После перемешивания отбирают пробу для определения бихроматной окисляемости.

Ниже приведена удельная окисляемость химических реагентов, применяемых для обработки буровых растворов (в мг  $O_2/л$ ):

Химический реагент	Удельная окисляемость	Классификационная группа
Фенолы эстонских сланцев	1560	1
Конденсированная сульфит-спиртовая барда	300	1
Гидролизированный полиакрилонитрил	145	2
Феррохромлигносульфонат	140	2
Окисленный и замещенный лигносульфонат (оксил)	120	2
Высшие жирные спирты	120	2
Крахмал	85	3
Карбоксиметилцеллюлоза	65	3
Метакриловый сополимер	60	3
Углекислотный реагент	30	3

Химические реагенты, применяемые для обработки буровых растворов, в зависимости от степени загрязнения сточных вод органическими веществами условно разделяют на три основные группы:

1 — загрязнитель очень жесткий (удельная окисляемость 250 мг  $O_2/л$  и более);

2 — загрязнитель жесткий (100—250 мг  $O_2/л$ );

3 — загрязнитель мягкий (до 100 мг  $O_2/л$ ).

Наибольшую степень загрязнения сточных вод, как видно из приведенных данных, вызывают фенолы эстонских сланцев и конденсированная сульфатспиртовая барда. Фенолсодержащий реагент представляет собой вещество коричневого цвета с характерным трудноустранимым запахом. Фенолы, как известно, ядовиты, вызывают отравление при попадании в желудок и вдыхании их паров.

Жидкая конденсированная сульфат-спиртовая барда представляет собой черную довольно подвижную жидкость с кислым запахом. Ее широко применяют для обработки буровых растворов. Сточные воды, содержащие барду, имеют устойчивую ко-

ричную окраску и неприятный трудноустраняемый запах. Реагент в воде, с одной стороны, обволакивает частицы взвешенных механических примесей и образует в стоках устойчивые агрегаты, трудно поддающиеся коагуляции; с другой — как пептизатор, способствует диспергированию более крупных частиц взвеси. Вследствие этого буровые сточные воды перед коагуляцией необходимо предварительно очистить от механических примесей.

Для снижения загрязнения окружающей среды отходами бурения, содержащими химические реагенты, проводят следующие мероприятия:

- снижение объемов наработки буровых растворов, связанное прежде всего с совершенствованием их рецептур — широкое использование недиспергирующих полимерных буровых растворов с низким содержанием твердой фазы, существенно уменьшающих диспергирование выбуренной породы;

- разработка безвредных рецептур буровых растворов, активно биодegradируемых нетоксичных или слаботоксичных химических реагентов, замена высокотоксичных химических реагентов нетоксичными и безвредными реагентами;

- разработка методик оценки загрязняющих свойств отходов бурения;

- совершенствование системы сбора и хранения отходов бурения — разработка циркуляционной системы, обеспечивающей полный и раздельный сбор всех видов отходов, их переработку для экологически безвредного захоронения на буровой или на специальных местах захоронения, а также для утилизации;

- создание условий хранения отходов в амбарах, исключающих возможность попадания загрязняющих веществ в гидро- и литосферу даже в экстремальных условиях, разработка технологии и материалов для гидро- и термоизоляции амбаров для хранения отходов бурения;

- утилизация отработанных буровых растворов путем многократного их использования;

- закачка отходов бурения в поглощающие горизонты;

- своевременная ликвидация амбаров и рекультивация земель на территории буровой;

- разработка эффективных методов, техники и технологии утилизации и обезвреживания отходов бурения, в частности физико-химических методов очистки буровых сточных вод и других отходов бурения, загрязненных химическими реагентами, с учетом природно-климатических условий региона и принятой системы водообеспечения буровой.

### **5.2.2. Методы ликвидации и обезвреживания отходов бурения, содержащих химические реагенты**

В настоящее время применяют следующие методы: естественное испарение, термическую обработку, закачку в поглощающие го-



ризонты, «выдавливание» в узкие траншеи, вывоз на поля испарения.

Метод естественного испарения хотя бы части жидких отходов, заполняющих шламовый амбар, прост и доступен, но малопримем из-за чрезмерной длительности. Он может быть рекомендован лишь для предварительной осушки амбаров.

Термическая обработка стоков (выжигание содержимого земляных амбаров с помощью специальных установок) пока экономически невыгодна. Производительность этого метода недостаточно высока (испаряется 8—10 м<sup>3</sup>/ч), а расход топлива большой.

Закачка в поглощающие горизонты — один из надежных методов снижения загрязнения окружающей среды отходами бурения. Особенно рационально его использование при кустовом бурении, когда на одной площадке расположено много скважин. Для закачки пригодны лишь пустоты, образовавшиеся миллионы лет назад. Согласно Положению о порядке использования и охране подземных вод отходы можно закачивать в глубокие поглощающие горизонты, надежно изолированные от поверхности и пресноводных горизонтов. Глубина захоронения отходов — не менее 800 м. Закачка жидких отходов предусматривает специальную систему их сбора и накопления, которая представляет собой двухсекционные котлованы. В первой секции (шламовом амбаре) оседает значительная часть механических примесей. Затем жидкие отходы перетекают во вторую секцию (накопительный амбар), из которой закачиваются в поглощающие пласты. Несмотря на надежность и экономическую целесообразность, этот метод используют в крайне ограниченных масштабах.

«Выдавливание» в узкие траншеи содержимого амбаров используют довольно широко. Вплотную к земляному амбару роют несколько траншей глубиной до 5 м, а затем перемычки между траншеями и амбаром разрушают, после заполнения траншей стоками их засыпают землей. Густой осадок, который не вытекает в траншеи, остается в земляном амбаре. После подсыхания его засыпают землей. Сложности вызывает рекультивация земель и шламовых амбаров. В связи с тиксотропностью отходов бурения после засыпки земля амбаров в течение нескольких лет не затвердевает, и этот участок практически непригоден для сельскохозяйственного использования.

Вывоз на поля испарений предполагает создание специально облицованных или бетонированных амбаров вместимостью 15—20 тыс. м<sup>3</sup>. В течение двух лет сточные воды отстаиваются в них. После отстоя очищенную воду откачивают и используют на различные технологические нужды, а амбар засыпают землей. Затем рекультивируемый участок очищают и перепашивают на такую глубину, чтобы после покрытия плодородным грунтом толщина очищенного слоя составляла 0,7 м. Этот способ экономически целесообразно использовать в том случае, когда рас-

Таблица 20. Показатели очистки буровых сточных вод с использованием различных коагулянтов

Коагулянт	Доза коагулянта, мг/л	Прозрачность по Швеллену, см	Эффективность очистки, %	
			по механическим примесям	по окисляемости
NaAlO <sub>2</sub>	1000	3,5	51	46
Ba — 212	500	6,0	75	71
FeCl <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	400 + 400	7,0	94	82
FeCl <sub>3</sub>	900	5,5	79	58
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	600	12,0	90	85

стояние до полей испарения не превышает 30 км. При этом на поля испарения вывозят лишь жидкую часть отходов, а оставшуюся грязь выдавливают в узкие траншеи.

Физико-химические методы очистки буровых сточных вод (фильтрация, центрифугирование, окисление органических примесей озоном, коагуляция) с последующим использованием вод в оборотном водоснабжении не получили широкого распространения.

Коагуляция — один из наиболее доступных и дешевых методов очистки буровых сточных вод. Цель коагуляции — освобождение воды от нефти, мути, взвешенных веществ, физико-химические свойства которых не позволяют или делают нерациональным удаление их отстаиванием. В качестве коагулянтов опробованы строительная известь, хлорное железо, сернокислое закисное железо, сернокислый алюминий и др. При использовании железного купороса сточную воду перед введением коагулянта подщелачивали известью до  $pH \geq 10$ , при использовании хлорного железа проводили нейтрализацию воды. Высокая эффективность очистки сточных вод достигнута при использовании сернокислого алюминия. В зависимости от степени загрязнения сточных вод 10%-ный раствор коагулянта вводят в количестве 300—800 мг/л (табл. 20).

Очищенные таким методом буровые сточные воды по коррозионной активности соответствуют чистым водам, в большинстве случаев прозрачны. Их можно повторно использовать в технологических процессах бурения скважин.

Использование для очистки железосодержащего коагулянта из отходов производства диоксида титана позволило снизить окисляемость буровых сточных вод с 288,8 до 26,6 мг/л, биохимическое потребление кислорода — с 97,8 до 13,7 мг/л, количество механических примесей — с 4146 до 78 мг/л, нефтепродуктов — с 54 до 8 мг/л, pH сточной воды до и после очистки — соответственно 7,60 и 6,95. Очищенная вода не имела цвета и запаха.

Для улучшения очистки сточную воду перед подачей на коагуляцию необходимо предварительно отстаивать от нефти и взвешенных частиц в шламовых амбарах. В зависимости от спо-

Таблица 21. Кратность разбавления буровых растворов, обеспечивающая ПДК добавок

Добавка	Максимальное содержание добавки, % (масс.)	ПДК, г/л	Необходимая кратность
Барит	60	0,05	12000
Na — КМЦ	3	0,02	1500
Сульфит-спиртовая барда	5	0,025	2000
Каустическая сода	1,5	0,025	530
Гидроксид кальция	1	0,05	200
Хромпик	0,2	0,015	133
ПФЛХ	1	0,005	2000
Нитролигнин	1	0,4	25
Гумат натрия	3	1	30
Нефть	15	0,0005	3000000
Взвеси (глина, шлам и т. д.)	20	0,00025	800000

соба отделения шлама после коагуляции на буровой можно использовать две технологические схемы: коагуляцию с выделением шлама в отстойниках или коагуляцию с флотацией.

Установка УКОС предназначена для очистки буровых сточных вод коагуляцией и напорной флотацией. Буровые сточные воды после отстоя от крупных взвешенных частиц в амбаре-усреднителе насосом перекачивают в смеситель, в который дозаторным насосом подается 10%-ный водный раствор коагулянта — сернокислого алюминия. Одновременно в верхнюю часть смесителя самотеком поступает нейтрализатор — известковое молоко. После интенсивного перемешивания смесь поступает в водоворотную камеру, где образуются, укрупняются и оседают коагулированные хлопья. Более мелкие примеси всплывают и удаляются скребковым механизмом в карман для пены. Из коагулятора предварительно очищенная вода поступает в двухкамерный флотатор, куда при помощи насосноэжекторной обвязки и напорного бака подают в течение 1 мин водовоздушную смесь. Образовавшиеся при этом осадок и пену направляют в бак приема осадка, откуда давлением воздуха они передавливаются в отстойник осадка, где он обезвоживается до 95%. Отстой можно использовать для приготовления промывочной жидкости. Очищенная вода из кармана флотатора поступает в сборник для повторного использования.

Важной проблемой является утилизация и обезвреживание отработанных буровых растворов и бурого шлама.

Из-за присутствия химических реагентов буровые растворы токсичны. Попадание их в водоемы даже в небольших количествах опасно. В табл. 21 показана кратность разбавления буровых растворов, обеспечивающая ПДК химических реагентов, нефти, взвесей глины и утяжителя.

Для очистки неутяжеленных буровых растворов используют вибрационные сита, гидроциклонные пескоотделители и шламо-

отделители; утяжеленных — вибрационные сита, гидроциклонные установки и центрифуги. Высокая эффективность достигается при использовании трехступенчатой системы очистки буровых растворов: вибрационные сита — пескоотделитель — илоотделитель. Применение в качестве третьей ступени илоотделителя приводит к значительному (в 3,5 раза) уменьшению избыточного объема раствора.

Наиболее рационально многократное использование отработанных буровых растворов в технологическом цикле бурения скважин, особенно при небольших расстояниях между скважинами. Это не всегда оправдано при больших расстояниях из-за определенных трудностей перевозки буровых растворов.

Перспективно использование бурового раствора и отработанного шлама для приготовления стройматериалов — керамзита и литопона. Керамзит — легкий пористый материал, получаемый скоростной термообработкой различных глинистых пород. Добавка минерализованного бурового раствора с содержанием  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и других солей снижает расход топлива на обжиг глины, приводит к более сильному ее вспучиванию и возрастанию производительности печей, а также снижает температуру заморзания глины, что облегчает трудоемкую загрузку сырья в зимнее время. Предложено готовить керамзит на основе карьерной глины с добавкой 20—30% бурового шлама в присутствии 5—10% гумбина — отхода нефтеперерабатывающих заводов, содержащего большое количество органических масел.

В производстве литопона — белого пигмента — применяют барит. Поэтому в качестве сырья можно использовать обезвоженный буровой раствор, содержащий большое количество барита, который применяют как утяжелитель буровых растворов. Полученный из бурового раствора литопон и приготовленная на его основе краска полностью отвечает требованиям ГОСТа.

Перспективно приготовление на основе отработанных буровых растворов отвержденных смесей, которые можно использовать для крепления и изоляции зон поглощения. В качестве отверждающего компонента применяют синтетические смолы, цемент, гипс и др. Зарубежные фирмы вводят специальные активизирующие добавки, значительно ускоряющие сроки отверждения отходов. В СССР получена фенолальдегидноглинистая пластмасса отверждением смеси, состоящей из глинистого раствора, фенолформальдегидной сланцевой смолы ТС-10, формалина или уротропина. Пластмасса нерастворима в пластовых флюидах, непроницаема и устойчива к коррозии в водных растворах солей одновалентных металлов.

### **5.2.3. Предупреждение загрязнения морской среды отходами бурения, содержащими химические реагенты**

Основные загрязнители морской среды при бурении скважин — буровой шлам, обработанная химическими реагентами промысловая жидкость, буровые сточные воды.

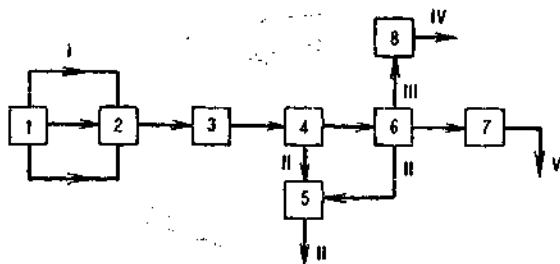


Рис. 66. Схема сбора, очистки и повторного использования буровых сточных вод:

1 — коммуникация сбора сточных вод; 2 — блок сбора сточных вод; 3 — шламовый насос; 4 — блок очистки сточных вод или гидроциклоны; 5 — контейнер или блок сушки; 6 — блок доочистки и хранения сточных вод; 7 — центробежный насос; 8 — приемная емкость буровых насосов; I — буровые сточные воды; II — твердые отходы; III — нефть; IV — нефть на обработку бурового раствора; V — очищенная вода

В СССР и за рубежом накоплен определенный опыт по обезвреживанию этих отходов плавучих буровых установок.

По одной из схем стоки установки, загрязненные химическими реагентами, нефтью, дизельным топливом, смазочными веществами, по системе трубчатых лотков направляют в основной желоб, где загрязнители задерживают специальным затвором и подают в сепаратор. Очищенная от нефтепродуктов сточная вода через решетчатый фильтр, задерживающий крупные твердые частицы, поступает в аэрационную камеру. Находящиеся здесь микроорганизмы под действием кислорода воздуха разлагают твердые органические вещества до диоксида углерода, воды и др. Затем сточную воду через дроссельную систему направляют в камеру для очистки от твердых частиц, а грязь системой эрлифта возвращают в аэрационную камеру. Туда же с помощью пеноснимающего устройства направляют и частицы, плавающие на поверхности в очистной камере. Из очистной камеры сточную воду подают в камеру для обработки раствором гиперхлорида. Чистую воду сбрасывают в море или используют на технические нужды. Осадки сжигают непосредственно на плавучих буровых установках в двух печах для жидкой грязи и твердых неорганических примесей. Несгоревшие остатки собирают в контейнер для транспортирования на берег. ПДК буровых сточных вод 18—21,4 мг/л. Безвредная концентрация для рыбохозяйственных объектов — 12,1 мг/л.

По другой схеме (рис. 66) буровые сточные воды по коммуникациям направляют в блок сбора, откуда шламовым насосом подают в блок очистки, где при помощи гидроциклонов отделяют твердую фазу, которую сбрасывают в контейнер или блок сушки. Предварительно очищенная сточная вода поступает в блок доочистки и хранения, где посредством фильтров тонкой очистки отделяют илистые частицы, а с помощью аппарата электрокоагуляции очищают от нефтяной пленки. Полностью очищенную воду насосом подают в общую систему водоснабже-

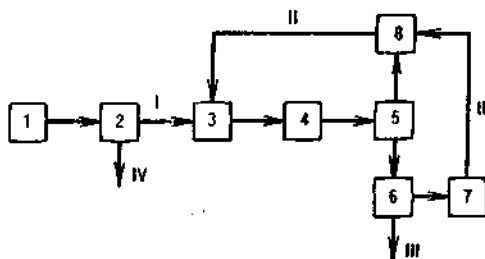


Рис. 67. Схема сбора бурового шлама с обезвреживанием химическими растворителями:

1 — циркуляционная система; 2 — очистная установка; 3 — блок химической обработки; 4 — шламовый насос; 5 — гидроциклонная установка; 6 — свая-ловушка; 7 — электроловушка; 8 — блок доочистки и хранения растворителя; I — шлам; II — растворитель; III — обезвреженный шлам; IV — очищенный от шлама буровой раствор

ния, а отделенную нефть сливают в приемную емкость буровых насосов и используют для обработки бурового раствора.

Промывочные жидкости после окончания буровых работ отделяют от нефтяных добавок в сепараторе, затем проверяют на ПДК отдельных химических реагентов. Пороговые концентрации токсичных веществ для рыб и других водных обитателей следующие (в г/л): кальцинированная сода — 0,2—0,55; поваренная соль — 4,0—11,0; хлористый кальций — 7,0—12,0; силикат натрия — 0,1—0,2; метанол — до 8,0. В случае превышения этих значений сброс промывочных жидкостей запрещается. При небольших объемах загрязненной промывочной жидкости ее сжигают вместе со шламом.

При бурении скважин глубиной 3000 м выбрасывается около 489 т шлама. Твердые отходы бурения, попадающие в море, сразу же разбавляют водой примерно в 1000 раз. ПДК бурового шлама — 0,8—1,25 г/л, безвредные концентрации для рыбохозяйственных объектов — 0,4—0,45 г/л. В рыбохозяйственных районах буровой шлам плавучей буровой установки вывозят в специальных контейнерах на береговые шламонакопители, в некоторых случаях шлам дробят в порошок и в смеси с морской водой транспортируют на берег по трубам. Наиболее распространенные методы обезвреживания шлама следующие:

гидрофобизированный, заключающийся в обработке шлама водонерастворимыми высокомолекулярными веществами, которые резко уменьшают диффузию из шлама органических соединений в воду и препятствуют образованию мути, токсичность шлама снижается в 20 раз;

экстракционный — многоступенчатый процесс извлечения органических веществ из шлама с помощью растворителя. Разработаны различные схемы, включающие вибрационные сита и промывочные устройства, в ряде случаев — сепараторы, центрифуги, гидроциклонные установки. По одной из них (рис. 67) буровой раствор через циркуляционную систему направляют на очистную установку. Шлам собирают и интенсивно перемещи-

вают с химическим растворителем в специальном блоке. Шламовым насосом пульпу из бурового шлама и растворителя подают на блочную гидроциклонную установку, где буровой шлам отделяется от растворителя и сбрасывается в сваю-ловушку. Здесь его отмывают от растворителя, который по мере накопления электропогружным насосом откачивают в блок доочистки и хранения. Сюда же поступает растворитель после гидроциклонной установки. В блоке растворитель посредством фильтров тонкой очистки полностью освобождают от механических примесей и направляют для повторного использования. Обезвреженный шлам из сваи-ловушки сбрасывают в море;

термический, заключающийся в термической обработке и обезвоживании шлама; после сепарации образуется твердый сухой продукт, который можно использовать в качестве топлива, удобрения, грунта. Токсичность шлама после обжига значительно снижается или полностью ликвидируется, поэтому после тепловой обработки остатки шлама можно сбрасывать в море. Безвредная концентрация очищенного бурового шлама для рыбохозяйственных объектов — 0,45 г/л.

### **5.3. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ**

Основной источник загрязнения окружающей среды при добыче нефти — высокоминерализованные сточные воды нефтепромыслов, включающие пластовые, промливневые, продтоварные, производственные и другие воды. Пластовые воды составляют до 80—95% общего объема сточных вод. С помощью заводнения добывают более 86% всей нефти. Для поддержания пластового давления в пласт закачивают более 1 млрд. м<sup>3</sup> воды.

На промыслах вместе с нефтью во все больших количествах добывается высокоминерализованная вода, которая после отделения от нефти содержит различные механические примеси, нефть, а также различные химические реагенты, используемые при заводнении. Многие из них токсичны. Продукты разложения токсичных веществ иногда так же или даже более токсичны. Адсорбированные соединения могут быть вынесены на поверхность пластовыми водами, употребляемыми для питья или в лечебных целях (минеральные источники).

Поэтому важное значение имеет гигиеническая оценка используемых при бурении химических реагентов. Такая оценка включает:

изучение влияния химических реагентов на органолептические свойства контактирующих с ними пластовых вод;

исследование закономерностей их миграции в зависимости от характера контактирующих с ними сред и условий контакта, определение веществ, образующихся при этих контактах;

изучение биологической активности водных вытяжек, содержащих химические реагенты, и определение степени опасности их для здоровья людей;

исследование возможности замены применяемых химических реагентов менее токсичными при одинаковой или большей эффективности действия;

разработку рекомендаций по предотвращению или уменьшению загрязнения пластовых вод химическими реагентами.

Сброс загрязненных пластовых вод в открытые водоемы недопустим по санитарным нормам, а для строительства прудов-накопителей и прудов-испарителей для их сбора и хранения требуются большие затраты. При сбросе в водоемы такие воды подлежат обязательной очистке. Утилизация нефтепромысловых сточных вод для поддержания пластовых давлений на разрабатываемых нефтяных месторождениях позволит иметь постоянный источник воды и одновременно решить проблему защиты водоемов от загрязнения сточными водами. Наиболее широко в нефтяной и газовой промышленности применяют самый простой и дешевый способ — отстой в резервуарах-отстойниках. Однако такой способ не обеспечивает необходимой степени очистки.

Для очистки пластовых и в целом промышленных сточных вод используют различные методы: механические, физико-химические, химические и биологические. Эти методы описаны ранее. Ниже рассмотрены некоторые методы очистки нефтепромысловых сточных вод, разработанные в отрасли.

Флотация — один из распространенных методов очистки сточных вод в нефтяной и газовой промышленности. С помощью флотации из сточных вод удаляют эмульгированные нефтепродукты и твердые частицы, которые не задерживаются в нефтеловушках. Флотация основана на молекулярном слипании в воде частиц загрязнений и тонкодиспергированных пузырьков воздуха, для образования которых используют компрессионный, пневматический, пенный, химический, вибрационный методы.

При очистке сточных вод широко применяют компрессионную (напорную) флотацию. Для повышения эффективности флотационной очистки тонкодиспергированные примеси удаляют из воды с помощью различных коагулянтов (водные растворы глинозема, хлорного железа и др.). Продолжительность нахождения сточной воды во флотаторах 10—20 мин. Содержание нефтепродуктов после флотации не должно превышать 20—50 мг/л, а после флотации с коагуляцией — 15—20 мг/л. Для очистки сильно эмульгированных стоков с содержанием нефтепродуктов до 100—150 тыс. мг/л применяют электрофлотаторы — радиальные отстойники с встроенной внутри подвесной электрофлотационной камерой. В центре камеры проходит вал для привода вращающегося водораспределителя и донных скребков. В нижней части камеры расположены два электрода из листового алюминия, к которым подведен постоянный электрический ток. В результате электролиза сточной воды под действием постоянного электрического тока очищаемая вода насыщается микропузырьками.



Отстаивание в коалесцирующем фильтре-отстойнике также эффективный метод очистки сточных вод. Фильтр выполнен в виде емкости, разделенной поперечными перегородками на отсеки, в каждом из которых встроены по два вертикальных фильтра, образующих между собой камеры предварительного отстоя. Жидкость по слускной трубе попадает в камеру предварительного отстоя, откуда направляется в фильтр. При ее прохождении сквозь фильтр происходит механическое разрушение пленки, слияние отдельных частиц нефтепродуктов и их прилипание к твердой поверхности загрузочного материала (полиэтилен, полистирол и др.). При этом задерживаются и механические примеси.

Перспективен метод очистки сточных вод от нефтепродуктов и механических примесей с применением мультигидроциклона НУР-5000, по которому предварительно отстоянные воды, отстаивают в поле центробежных гидроциклонов. Под действием центробежных сил воды очищаются от механических примесей, которые оседают и сбрасываются в шламосборник. Нефтепродукты и газ концентрируются у оси вращения и отводятся через верхнюю сливную трубу, а механические примеси под действием центробежных сил оседают и сбрасываются в шламосборник.

Для очистки нефтепромысловых сточных вод применяют также отстойники, оснащенные жидкостными, патронными фильтрами, распределительными устройствами.

При очистке нефтепромысловых сточных вод адсорбцией высокоэффективны активный уголь КАД и анионит АН-2ф.Н. С увеличением концентрации активного угля КАД с 0,2 до 1,0 г/л остаточное содержание нефти в сточной воде резко снижается от 35 до 2 мг/л, т. е. на 94,3%.

При очистке сточных вод нейтрализацией могут быть использованы стоки производства алюмосиликатного катализатора. Добавка 20 мл/г стоков способствует снижению содержания нефти в сточной воде со 104 мг/л почти до нулевого значения.

Метод микродугового разряда основан на деструкции органических соединений озоном, выделяющимся при обработке сточных вод в электрическом поле микродуговыми разрядами.

Высокоэффективно сочетание различных методов очистки промышленных сточных вод, например метода микродугового разряда и электрофлотации или отстаивания, электрофлотации и флотационного отстаивания, физико-химических и биологических методов.

С целью сокращения сброса загрязнений широко используют сооружения, включающие каскады биологической и механической очистки сточных вод. Однако использование на нефте- и газодобывающих предприятиях этих сооружений малоэффективно из-за их громоздкости и большой стоимости. Капитальные затраты на их строительство достигают 30% от стоимости предприятий.

На ряде месторождений добываемые вместе с нефтью пластовые воды высокоагрессивны и вызывают интенсивную коррозию нефтепромыслового оборудования из-за наличия остаточного газа, механических примесей, растворенных солей, кислорода, химических реагентов, продуктов коррозии, а также появления в них на поздней стадии разработки месторождения сероводорода в результате жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. Коррозия приводит к нарушению герметичности колонн, а попадающие в почву сточные воды вызывают засоление почвы и грунтовых источников питьевой воды. В связи с этим пластовые воды обрабатывают ингибиторами коррозии, на внутреннюю поверхность трубопроводов и рабочих органов насосов, предназначенных для перекачки сточных вод, наносят защитные полимерные покрытия, проводят мероприятия по предотвращению попадания в них кислорода, кислотных и щелочных стоков, отделению газа и песка.

В качестве ингибиторов коррозии в агрессивных пластовых водах используют реагенты ИКБ-4В — смесь оксизтилалкилимидазолинов на основе кубовых остатков синтетических жирных кислот фракции  $C_{20}$  и выше, а также реагенты И-1В и КИ-1, Север-1. Эти реагенты обеспечивают защитный эффект 60—75%, а «Север-1» — до 98% и более.

Для борьбы с бактериальным заражением в пласты закачивают сильноминерализованные воды с добавлением в них бактерицидов — химических реагентов, ядовитых для сульфатвосстанавливающих бактерий, или используют для заводнения пластов воды, не благоприятные для жизнедеятельности бактерий и не содержащие их.

В целом для защиты окружающей среды от загрязнения пластовыми водами, содержащими токсичные химические реагенты, необходимо проведение следующих мероприятий:

- обеспечение глубокой очистки промышленных сточных вод;
- широкое применение антикоррозийных покрытий и химических реагентов для защиты от коррозии нефтедобывающего оборудования и инженерно-коммуникационных сооружений;
- обезвреживание загрязненной почвы и грунта в случае аварий нефте- и водопроводов;
- систематическое проведение рекультивации временно отторженных от сельского хозяйства земель;
- полное использование получаемых на промыслах сточных вод в системе поддержания пластового давления;
- действенный контроль за состоянием поверхностных вод, качеством сточных вод, используемых в системе поддержания пластового давления и для закачки в поглощающие горизонты;
- установление специальных наблюдательных скважин на пресноводные горизонты при закачке в пласт воды и химических реагентов.

## **5.4. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА**

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли наибольшее применение в нефтяной промышленности по сравнению со всеми химическими реагентами, рекомендованными для использования в процессах добычи нефти. ПАВ используют для повышения эффективности добычи нефти, снижения гидравлических сопротивлений при транспортировании высоковязких нефтей и водонефтяных эмульсий, сохранения коллекторских свойств продуктивных горизонтов при проведении текущих и капитальных ремонтов скважин.

Потребление в нефтяной промышленности ПАВ в качестве гидрофобизаторов, ингибиторов коррозии, деэмульгаторов, моющих веществ и т. д. постоянно возрастает.

### **5.4.1. Экологические последствия загрязнения водных ресурсов ПАВ**

Загрязнение водных ресурсов ПАВ отрицательно влияет на качество подземных питьевых вод, самоочищающую способность водоемов, на использующие эту воду теплокровные организмы, флору и фауну природных вод. При попадании ПАВ в водоемы уменьшается количество растворенного в воде кислорода (вследствие расщепления его на окисление ПАВ), повышается концентрация нефтепродуктов (в результате эмульгирования в поверхностных пленках ПАВ), наблюдается образование значительного количества стойкой пены (из-за высокой пенообразующей способности ПАВ). Это затрудняет доступ кислорода в толщу природных вод и ухудшает процессы самоочищения. В пене концентрируются органические загрязнения, болезнетворные микроорганизмы, ПАВ.

Наибольшей пенообразующей способностью обладают неионогенные ПАВ, в частности ОП-10, при концентрации в воде более 10 мг/л. Разносимая ветром пена, содержащая ПАВ, пагубно влияет на посевы, пастбища и растительный мир. Кроме того, образование пены портит внешний вид водоема и препятствует использованию его для отдыха и других целей. Установлено высокое токсическое действие ПАВ на рыб и другие организмы, обитающие в водоемах. Особенно сильно они влияют на ценные породы рыб. Наиболее вредное влияние на рыб и донную фауну оказывают алкиларилсульфонаты. Неионогенные ПАВ менее токсичны.

Для многих ПАВ характерен узкий интервал между токсической и нетоксической для водных организмов концентрациями. Поэтому достаточно небольшого повышения содержания ПАВ в водоеме, чтобы нанести ощутимый ущерб рыбному хозяйству. При совместном присутствии в воде ПАВ (0,5 мг/л) пестицидов,

фосфатов и других высокотоксичных веществ, последние всасываются в кровь быстрее и в больших количествах, чем в отсутствие ПАВ. ПАВ способствуют эмульгированию и стабилизации в воде других химических веществ и тем самым повышают опасность воздействия их на окружающую среду. Так, при концентрации 0,5 мг/л ПАВ способствует росту количества эмульгированной нефти, что затрудняет очистку воды на очистных сооружениях и увеличивает вероятность попадания в питьевую воду нефти после очистных сооружений.

Поверхностно-активные вещества неблагоприятно влияют, а иногда делают невозможной очистку сточных вод общепринятыми методами. Так, сточные воды, содержащие соли нефтяных сульфокислот, неионогенные поверхностно-активные вещества и др. нельзя очистить биохимическим методом. Это связано с тем, что поверхностно-активные вещества являются ядами для биоценоза, практически не окисляются, снижают соотношение биологической потребности кислорода и окисляемости, замедляют рост активного ила и тормозят процесс нитрификации, вызывают образование обильной устойчивой пены. Аэротенки могут работать в устойчивом режиме при содержании ОП-7, ОП-10, алкиларилсульфатов и сульфонатов не более 10 мг/л. Очистка жидких отходов упариванием также затруднена в присутствии ПАВ из-за обильного пенообразования, что затрудняет работу дистилляционных установок, а при переходе пены в конденсат приводит к уносу загрязнений. Эффективность этого метода очистки увеличивается в 100 и более раз после предварительного удаления ПАВ.

Пептизирующее солибилизирующее воздействие ПАВ и их химическое сродство к осадкам снижают эффективность очистки сточных вод коагуляцией и химическим осаждением и вызывают появление дополнительной трудноосаждаемой взвеси. Так, в присутствии в сточных водах 100 мг/л алкиларилсульфонатов или алкиларилсульфатов содержание взвешенных частиц увеличивается на 22—40 мг/л. Они практически не осаждаются и не отфильтровываются. ПАВ способны образовывать, кроме того, комплексные соединения, способствуют образованию объемистых и труднообезвоживаемых осадков, что дополнительно вызывает снижение эффективности химических методов очистки, увеличение стоимости захоронения твердых и шламовых отходов.

ПАВ препятствуют обессоливанию сточных вод методом ионного обмена и электролиза. В результате экранирования пор ионообменных смол большими по размерам гидрофобными частями ПАВ уменьшается обменная емкость ионообменных смол. Из-за солибилизирующего воздействия ПАВ уменьшается механическая прочность ионитов. Это приводит к их безвозвратным потерям, особенно при регенерации.

Попадая в водоемы, ПАВ придают воде неприятный запах и привкус, причем хлорирование воды усиливает его.

Загрязнение воды ПАВ вызывает существенное усиление коррозии. На территории нефтепромысла растворы ПАВ, благодаря смачивающей и моющей способности, вымывают нефть и нефтепродукты из почвы, что приводит к дополнительному загрязнению водоемов.

Легко проникая через почву, различные ПАВ загрязняют грунтовые воды и распространяются с ними на довольно большие расстояния — до 3 км. При этом ПАВ увлекают за собой, переводя в растворенное состояние, жидкие и твердые загрязнения, содержащиеся в сточных водах (нефть и нефтепродукты, углеводороды, канцерогенные вещества, микроорганизмы). ПАВ, благодаря высокой проникающей способности, могут пройти через очистные сооружения водопроводов, попасть в питьевую воду и оказать отрицательное влияние на организм человека.

Причины попадания ПАВ в источники питьевого, хозяйственного и рыбопромыслового водопользования при закачке их в нефтяные пласты — негерметичность систем и оборудования; отсутствие предохранительных устройств, сборников, исключающих попадание ПАВ в окружающую среду при авариях и нарушениях технологического режима; отсутствие автоматических систем отключения установки закачки ПАВ в случаях остановки КНС и аварий на нагнетательных линиях; отсутствие горячей промывки водой систем и оборудования перед технологическими остановками с последующей закачкой промывочных вод в нагнетательные водоводы КНС, неправильное хранение тары с ПАВ и отсутствие механизации слива ПАВ из бочек, поставляемых заводом; разливы на дозаторных установках; нарушение правил техники безопасности и санитарной гигиены, обусловленное в значительной степени незнанием обслуживающим персоналом экологических последствий загрязнения окружающей среды ПАВ.

Учитывая отрицательное влияние ПАВ на органолептические свойства воды, ее самоочищающую способность, на теплокровные организмы, использующие эту воду, флору и фауну природных вод и т. д., необходимо строго нормировать сброс сточных вод в рыбопромысловые и хозяйственно-питьевые водоемы, а также установить ПДК ПАВ в воде.

В разных странах установлены различные ПДК ПАВ в водоемах: США — 0,5—0,8 мг/л в поверхностных водах, 0,5 мг/л — в питьевой воде; Чехословакия 0,5 мг/л в природных водах, 0,2—0,3 мг/л в воде, предназначенной для промышленного водоснабжения, 0,2 мг/л в питьевой воде; Польша — 3 мг/л в природных водах.

Минздравом СССР установлены и утверждены ПДК практически для всех применяемых ПАВ.

В нефтедобывающей промышленности при использовании ПАВ учитывают их способность к биологической окислительной деструкции, оцениваемой по количеству и характеру потре-

Таблица 22. Характеристика ПАВ по степени их биораспада

ПАВ		
биологически мягкие	промежуточные	биологические мягкие

## Анионоактивные ПАВ

Алкилсульфаты — первичные, вторичные, из вторичных неомыляемых, из нормальных парафинов, сульфонол НП-3	Алкилсульфонат из ке-росиновых фракций гроз-невской нефти, хлорный сульфонол	Сульфонол НП-1, ДС-РАС, Азолят-А
---------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------

## Неионогенные ПАВ

Синтанолы ДТ-7, МЦ-10, ВН-7 из нормальных парафинов, оксанолы КШ-9, Л-7	Синтанолы ДС-10, ВН-7. Синтаמיד-5, алфонол-8	ОП-7, ОП-10 Проксанол-186 Проксамин-385
-------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------	-----------------------------------------------

ния кислорода микроорганизмами, развивающимися в среде, содержащей ПАВ, т. е. по БПК.

Биологически мягкими считают вещества, в присутствии которых быстро протекают процессы окисления, т. е. адаптированный к данному веществу активный ил поглощает кислород, в количестве, пропорциональном содержанию ПАВ в воде. Биологически жесткими считают вещества, в присутствии которых активный ил практически не поглощает кислорода. Для распада таких ПАВ в водоемах требуется более двух — трех месяцев.

Промежуточными ПАВ считают вещества, когда с ростом концентрации ПАВ потребление кислорода увеличивается, но нарушается пропорциональность между биологическим потреблением кислорода и концентрацией ПАВ (табл. 22). Как видно из приведенных данных, применяемые для повышения нефтеотдачи пластов неионогенные ПАВ ОП-10 и ОП-7 относятся к биологически жестким. Продолжительность их распада на 80% в водоемах при концентрации 1—5 мг/л составляет 268 сут.

Естественное самоочищение водоемов от ПАВ протекает медленно, особенно в холодный период года или в водоемах с недостаточным разбавлением сточных вод (например, в небольших реках), даже если воды содержат биологически мягкие ПАВ.

Наиболее легко биохимически разлагаются анионоактивные ПАВ типа алкилсульфатов. Степень биохимического окисления алкилбензолсульфонатов зависит от длины и степени разветвленности алкильного радикала, а также места присоединения его к бензольному кольцу. Первичные алкилбензолсульфонаты с неразветвленной алкильной цепью биохимически окисляются быстро, вторичные алкилбензолсульфонаты — медленнее, третичные — практически не подвергаются биохимическому окислению. Биологическое окисление протекает тем медленнее, чем больше разветвлен алкильный радикал. С увеличением длины

Таблица 23. БПК аминоктивных ПАВ при биохимическом окислении

ПАВ	Теоретическая (химическая) потребность в кислороде, мг О <sub>2</sub> на 100 мг вещества	Потребление О <sub>2</sub> за 6 ч в аппарате Варбурга в присутствии акклиматизированного активного ила	
		мг О <sub>2</sub> на 100 мг вещества	% от теоретического
Алкилсульфат	226	62,0	27,6
<i>n</i> -Додецилсульфат	228	93,0	45,0
Алкилсульфонат	230	35,4	15,4
ДНС	189	30,3	16,0
Алкилбензолсульфонаты			
сульфонол НП-1	237	6,0	2,5
сульфонол НП-3	237	42,1	17,7
хлорный сульфонол	242	34,4	14,2
сланцевый сульфонол	230	24,0	10,4
ЭС-1			
сланцевый сульфонол	235	29,6	12,6
ЭС-2			
азолят А	239	10,0	4,2
<i>n</i> -додecilбензолсульфонат	237	30,0	12,7
керилбензолсульфонат	237	24,0	10,1
тетрапропиленбензолсульфонат	237	4,0	1,7

алкильного радикала ускоряется биологическое окисление алкилбензолсульфонатов, содержащих как прямые, так и разветвленные алкильные цепи. Эта закономерность соблюдается до длины алкильной цепи С<sub>14</sub>, при дальнейшем увеличении длины — нарушается. Снижение способности ПАВ к биологическому окислению с увеличением разветвленности алкильных радикалов характерно не только для алкилбензолсульфонатов, но и для других групп аминоктивных ПАВ (табл. 23).

Из приведенных данных видно, что к биологически мягким ПАВ можно отнести алкилсульфат и особенно *n*-додecilсульфат. Алкилсульфонаты, полученные из керосиновых фракций, динатриевая соль моноалкилсульфоянтарной кислоты (ДНС), сульфонол НП-3, хлорный сульфонол биохимически окисляются довольно быстро, хотя и медленнее, чем алкилсульфат. Сланцевый сульфонол ЭС-2 биологически несколько мягче, чем ЭС-1, — при концентрации ЭС-2 200 мг/л в сточных водах в процессе ее аэрации не происходит торможения окисления или ухудшения состояния активного ила. Однако при аэрации сточных вод, содержащих сланцевые сульфонолы, наблюдается интенсивное пенообразование. Биологически наиболее жесткими являются аминоктивные ПАВ — НП-1, азолят А, тетрапропиленбензолсульфонат.

Основное направление решения экологических вопросов, связанных с производством и применением ПАВ, — увеличение выпуска ПАВ с высокой степенью биологического разложения. Однако это не снимает проблемы очистки сточных вод от ПАВ.

К настоящему времени опробованы практически все известные методы удаления и разрушения ПАВ в сточных водах.

Биохимическая очистка сточных вод, содержащих значительные количества ПАВ, особенно биологически жестких, невозможна из-за ряда осложнений в работе биологических очистных сооружений: сильное пенообразование при аэрации сточных вод в аэротенках, приводящее к выносу активного ила, снижению его концентрации и вследствие этого ухудшению очистки сточных вод от загрязнений; сорбция значительных количеств медленно окисляющихся ПАВ на хлопьях активного ила в аэротенках и на пленке биофильтров, что приводит к значительному превышению концентрации ПАВ в этих сооружениях, подавлению развития некоторых микроорганизмов и тем самым к менее полной очистке сточных вод; заметное торможение процессов нитрификации в ряде случаев. Поэтому в зависимости от степени отрицательного воздействия на эти показатели для каждого ПАВ устанавливают его ПДК в сточных водах, поступающих на очистные биологические сооружения (табл. 24).

В тех случаях, когда исходная концентрация ПАВ превышает допустимую для биологической очистки сточные воды предварительно очищают физико-химическими методами, эти методы иногда используют для доочистки сточных вод от ПАВ после их биологического разложения.

#### 5.4.2. Физико-химические методы очистки сточных вод от ПАВ

Эти методы включают: ионный обмен, адсорбцию на инертных материалах и природных сорбентах, коагуляцию с добавлением различных коагулянтов, экстракцию, пенную сепарацию, химическое осаждение в виде нерастворимых соединений, деструктивное разрушение.

Степень очистки сточных вод от ПАВ различными физико-химическими методами приведена ниже:

Ионный обмен (при засоленности сточных вод не более 16 мг-экв/л), %	100
Адсорбция	
на инертных материалах, %	20
на каменных активных углях, г/кг	70
на березовом активном угле, г/кг	30
Экстракция с добавлением к сточной воде серной кислоты, %	~80
Осаждение анионных ПАВ с веществами катионоактивного типа, %	100
Коагуляция с применением $Al_2(SO_4)_3$ , $Ca(OH)_2$ , $Fe_2(SO_4)_3$ , %	~80

Выбор и эффективность метода очистки сточных вод от ПАВ зависят от типа и концентрации ПАВ, состава других загрязнений, требований к степени очистки.

*Сорбционные методы очистки сточных вод от ПАВ* обеспечивают высокую степень извлечения растворенных органических загрязнений при подборе подходящих сорбентов, оптимальных



Таблица 24. ПДК ПАВ в сточных водах, подаваемых на биологическую очистку\*

ПАВ	ПДК, мг/л	Влияние на биохимическую очистку
<i>Анионные</i>		
Сульфенол НП-1	10	Вызывает торможение биохимических процессов в аэротенках; содержание НП-1 в среднем на 40% снижается
Препарат БМС-8	40	При концентрации 20 мг/л — практически инертный балласт для активного ила, тормозит процессы нитрификации
Диспергатор НФ	20	
<i>Катионные</i>		
Аламин М	10	При концентрации выше 10 мг/л — бактерицид, увеличивает иловой индекс
Карбазон О	10	При концентрации выше 10 мг/л оказывает токсическое действие на микроорганизмы активного ила
Выравниватель А	20	Степень окисления 60%, при концентрации выше 20 мг/л нарушает процесс потребления кислорода
<i>Неионогенные</i>		
Стеарокс 6	20	Степень разрушения 41—49%, наблюдается обильное пенообразование
Препарат ОС-20	20	Степень распада в среднем 65%, образует интенсивную пену в аэротенке
ОП-10	20	Степень распада в среднем 55%, наблюдается интенсивное пенообразование в аэротенке
ОП-7	20	То же
Проксанол 186	20	Концентрация снижается на 80%. Не обладает пенообразующими свойствами
Нафтенокс 10	20	Устойчив к биологическому окислению, обильное пенообразование
Нафтенокс 16	20	То же
Проксамин 385	20	Количество удаленного вещества 86%, при концентрации выше 20 мг/л увеличивается иловой индекс
Синтанол ДС-10 Ш марки А	10	Интенсивное пенообразование
Синтанол ДС-10 «Волго-Дон»	10	Степень окисления 62%
Дисольван 4411	10	Степень окисления 60%
Проксанол 305	20	Концентрация снижается на 20%
Дипроксамин 157	10	Удаляется в аэротенке на 77%

\* По данным МИСИ им. В. В. Куйбышева.

условиях сорбции и регенерации сорбента. Сорбция ПАВ нерастворимыми веществами имеет ряд особенностей: молекулы ассоциируют в коллоидные агрегаты, мицеллообразование влияет на сорбцию ПАВ и обуславливает сложный вид изотерм сорбции ПАВ различными сорбентами, способствует пептизации и солюбилизации сорбентов.

При мицеллообразовании в растворах ПАВ увеличивается энергия адсорбции. Поэтому при концентрации раствора, рав-

ной критической концентрации мицеллообразования, резко усиливается адсорбция, вследствие чего кривая изотермы адсорбционного равновесия приобретает ступенчатую форму. Перегибы на кривых изотерм адсорбции появляются даже при относительно небольшой ассоциации растворенных веществ.

Для очистки сточных вод используют материалы, у которых энергия взаимодействия с молекулами воды как можно меньше. С этой точки зрения гидрофильные неорганические адсорбенты (силикагель, алюмогель, алюмосиликаты), на поверхности которых есть гидроксильные группы, практически непригодны для адсорбции большинства органических веществ из водных растворов. ПАВ, имеющие длинные углеводородные радикалы, обладают большей энергией ван-дер-ваальсовского взаимодействия и поэтому могут адсорбироваться на гидрофильных материалах.

*Адсорбция ПАВ природными сорбентами* целесообразна из-за широкой распространенности и дешевизны последних. К ним относятся глины (гидроалюмосиликаты), активные земли (сиколиты), природные неорганические продукты реакций осаждения (бокситы, латериты, ферролиты и др.), а также осадки органического происхождения и продукты превращения органических веществ растительного и животного происхождения (илы озер и морей, гумус, торф, лигнит и т. п.). Сорбционная способность природных сорбентов обусловлена физической адсорбцией (на развитой пористой или слоистой поверхности адсорбента) или ионным обменом либо тем и другим вместе. Ниже показана эффективность адсорбции алкилбензолсульфоната при исходной концентрации 5 мг/л различными суспендированными минеральными порошками:

Сорбент	Концентрация суспендированных сорбентов, мг/л	Степень очистки, %
Силикагель	1,00	13,0
CaCO <sub>3</sub>	0,25	12,8
Диатомит	1,00	13,4
Глина	0,80	19,2
Тальк	1,00	54,3

Для очистки сточных вод от неионогенных ПАВ применяют глины различных месторождений, например бурые и красные глины, используемые для производства строительного кирпича, торфы, бентониты. Особенно эффективен по сравнению с другими глинистыми минералами бентонит Черкасского месторождения. Для очистки сточных вод от анионных ПАВ представляет интерес использование доломита природного и особенно обожженного. Для очистки сточных вод от ПАВ, в основном анионоактивных, эффективно применение различных производственных отходов, прежде всего шлака и золы котелен и тепловых электростанций.

Наиболее эффективными адсорбентами ПАВ из водных растворов являются гидрофобные адсорбенты — активные угли. Угли обладают достаточно жесткой пористой структурой, меха-

нической прочностью, высокой химической и термической стойкостью.

Для очистки промышленных сточных вод от ПАВ требуются возможно более крупнопористые активные угли, внутренняя поверхность которых доступна для больших ионов и ионных ассоциатов ПАВ. При любых концентрациях неорганических солей в растворе изотерма адсорбции ПАВ на углеродных материалах имеет выпуклую по отношению к оси концентраций форму. Следовательно, минерализованные сточные воды можно очищать от ПАВ практически до любой минимальной остаточной их концентрации, что очень важно при использовании ПАВ в процессах добычи нефти. Но учитывая небольшую адсорбционную емкость активных углей по отношению к ПАВ, целесообразно использовать их для доочистки сточных вод после извлечения основной части ПАВ каким-либо иным способом, когда содержание ПАВ в воде не превышает 80—100 мг/л. Для успешного применения углей необходимо подобрать условия сорбционных процессов и разработать оптимальные режимы регенерации углей.

Сорбция ионов сильных электролитов на угле обусловлена наличием на его поверхности химически активных адсорбированных газов. Ионообменные свойства углей имеют важное значение для правильного установления технологического режима очистки сточных вод от ПАВ, поскольку катионоактивные и анионоактивные ПАВ в определенных условиях ведут себя как электролиты. Степень извлечения ПАВ, проявляющих свойства электролитов, тем больше, чем меньше их степень диссоциации. Последнюю можно регулировать изменением pH среды или содержанием, а также добавлением неорганических электролитов.

Неионогенные ПАВ сорбируются из сточных вод активными углями или другими углеродными материалами, но не ионообменными смолами, так как их молекулы не имеют заряженных функциональных групп. Вследствие пространственных затруднений проникновения мицелл в систему адсорбционных пор угля, активные угли целесообразно использовать при очень низких концентрациях неионогенных ПАВ в воде.

Ниже показана динамическая емкость промышленных активных углей по неионогенному ПАВ ОП-10;

Марка угля	Исходная концентрация ОП-10 в растворе, мг/л	Динамическая емкость угля до проскока, %
АГН	21,0	0,02
СКТ	9,5	0,11
КАД	22,0	0,12
АР-3	24,0	0,07
БАУ	11,0	0,22
АГ-5	21,7	1,57
Активный антрацит	50,0	1,96

Как следует из приведенных данных, лишь уголь АГ-5 и активный антрацит обладают динамической емкостью до проскока ПАВ более 1,5%. Динамическая емкость остальных углей не превышает 0,2% от собственной массы, т. е. их практически нельзя использовать.

Наиболее проста очистка сточных вод от ПАВ пропусканием их снизу вверх через слой активного угля, загруженного в колонну. Оптимальная скорость фильтрования 2—6 м/ч. Необходимое условие — предварительное тщательное удаление из сточных вод взвешенных частиц отстаиванием, так как даже небольшое содержание взвесей (10 мг/л) приводит к забивке сорбента и заметному снижению эффективности работы сорбционных колонн.

Разработана эффективная сорбционная пульсационная аппаратура, которая характеризуется большей (в 2—5 раз) производительностью, чем другие аппараты, позволяет снизить капитальные затраты на строительство очистных сооружений и упростить их обслуживание.

В некоторых технологических схемах очистки сточных вод от небольших количеств ПАВ используют порошкообразные активные угли. Адсорбцию проводят в аппаратах с перемешиванием. Степень использования емкости адсорбента в таких аппаратах обычно низкая, уголь после адсорбции ПАВ не регенерируют.

Угли можно регенерировать различными методами. При регенеративном методе применяют экстракцию ПАВ органическими растворителями, обычно низкокипящими: метанолом и другими низкомолекулярными спиртами, ацетоном, диоксаном, хлороформом, четыреххлористым углеродом и др. Поглощенные ПАВ извлекают из сорбента переводом их молекул в диссоциированную форму, изменяя рН раствора. Ионы катионоактивных ПАВ могут быть вымыты растворами кислот (например, серной), анионоактивных — растворами щелочей. Активный уголь, насыщенный алкилбензолсульфонатом, также можно полностью отрегенерировать разбавленной серной кислотой. Ионы ПАВ могут быть вымыты из пор углей горячей водой.

Деструктивный метод регенерации адсорбентов целесообразно применять в тех случаях, когда повторное использование ПАВ, выделенных из сточных вод, затруднено. Термическую регенерацию осуществляют смесью продуктов горения газа с водяным паром при 700—800 °С в отсутствие кислорода в течение 10—40 мин. Особенно быстро (за 10—20 мин) регенерация протекает в псевдооживленном слое регенерируемого адсорбента. Для регенерации порошкообразных углей применяют метод каталитического окисления адсорбированных ПАВ при барботаже кислорода через суспензию активного угля в водном растворе сульфата меди.

Адсорбция ПАВ на свежесажженных хлопьях гидроксидов алюминия и железа при очистке воды коагулянтами — один из

Таблица 25. Результаты очистки сточных вод от анионных ПАВ алюминатом кальция

Показатели	Азолят А				Хлорный сульфатол			
	2000	1000	1000	2000	2000	1000	2000	2000
Концентрация ПАВ, мг/л	2000	1000	1000	2000	2000	1000	2000	2000
Доза алюмината кальция, приготовленного из $AlCl_3$ , мг Al/л	100	100	200	100	200	100	120	200
Известковое молоко, мг активного CaO на 1 л воды	2000	1000	2000	1000	2000	—	—	—
pH после очистки	12,7	12,1	12,0	12,2	12,3	—	—	—
Содержание ПАВ в воде после очистки, мг/л	237	150	40	820	180	137	157	55
Степень очистки, %	88,2	85,0	96,0	59,0	91,0	93,3	92,2	97,2

распространенных методов. Крупнопористые хлопья гидрогелей гидроксидов алюминия и железа, обладающих значительной удельной поверхностью (100—400 м<sup>2</sup>/г), выпадают при осветлении сточных вод с помощью коагулянтов — сульфатов алюминия и двухвалентного железа, хлорного железа. Эти соли гидролизуются в условиях нейтрализации образующихся ионов водорода бикарбонатными ионами солей, растворенных в природных водах, или известью. Свежеобразованные хлопья гидроксидов алюминия и железа обладают доступной крупнопористой поверхностью, почти не изменяющейся в течение многих часов. Это позволяет достаточно полно использовать их удельную поверхность при сорбции мицелл ПАВ. Однако применение коагулянтов для очистки сточных вод от ПАВ целесообразно, если их содержание в сточных водах невелико (до 20 кг/л) или когда не требуется высокая степень очистки.

Адсорбция ПАВ усиливается в результате образования ионных или молекулярных ассоциатов в адсорбционном слое, а также в присутствии минеральных солей в растворе вследствие уменьшения ККМ, снижается с увеличением pH раствора.

Применение коагулянтов для очистки сточных вод от ПАВ в ряде случаев целесообразно сочетать с последующей обработкой пылевидного активного угля.

Более эффективным сорбентом для анионных ПАВ, чем гидроксид алюминия, является алюминат кальция. Его можно получить из хлорида алюминия и известкового молока либо непосредственно в очищаемой сточной воде добавлением коагулянта (сульфата или хлорида алюминия) и доведением pH раствора до 12—12,4. Приведенные в табл. 25 данные свидетельствуют о высокой степени очистки алюминатом кальция, полученным из хлорида алюминия и известкового молока.

Использование хлорида алюминия для приготовления алюмината кальция вместо сульфата алюминия улучшает очистку сточных вод от ПАВ. Но применение хлорида алюминия затруд-

нено из-за его дороговизны и сильного разогрева и разбрызгивания растворов при смешении воды с безводной солью.

Сорбционную очистку сточных вод от ПАВ с помощью ионообменных смол широко применяют для очистки промышленных сточных вод. Ионообменные материалы — твердые, не растворимые в воде вещества, в структуру которых входят группы атомов, несущие электрический заряд, скомпенсированный подвижными ионами противоположного знака. Эти «противоионы» способны замещаться ионами того же знака, находящимися в растворе. Ионообменные процессы с участием ПАВ отличаются рядом специфических свойств, не характерных для ионного обмена неорганических веществ:

высокая избирательность поглощения ионитом крупных органических ионов, обусловленная не только кулоновским, но и дополнительным взаимодействием функциональных групп или матрицы сорбента с органическими веществами;

дегидратация ионита при поглощении ионов органических веществ набухающими сорбентами, особенно в случае молекулярной сорбции ПАВ;

метастабильное или «ложное» равновесие, наблюдаемое вследствие больших размеров ионов в результате чего скорость сорбции снижается практически до нуля;

отклонения от закона действующих масс, в некоторых случаях — закона эквивалентности обмена;

увеличение периода установления ионообменного равновесия при достижении ККМ, обусловленное тем, что требуется некоторое время для разрушения мицелл ПАВ и перехода их в ионы и молекулы;

влияние ПАВ на обменную емкость ПАВ, как правило, в сторону уменьшения, зависящее от основности ионита;

влияние ПАВ на физико-химические свойства ионитов, например увеличение или снижение механической прочности.

Минерализация сточных вод отрицательно влияет на ионообменное поглощение ПАВ. Например, при постепенном повышении содержания минеральных солей в растворе до 16 мг экв/л наблюдается резкое падение динамической емкости анионита ЭДЭ-10П. При дальнейшем повышении концентрации минеральных солей в растворе снижение емкости анионита замедляется и в области концентраций 20—40 мг экв/л динамическая емкость становится практически постоянной.

Промышленные сточные воды, загрязненные поверхностно-активными веществами, характеризуются высоким содержанием взвешенных частиц, заиливающих фильтрующий слой. Предварительное осветление стоков делает технологическую схему громоздкой из-за больших размеров отстойников и фильтров. Вредное влияние взвешенных частиц на ионообменную очистку вод от ПАВ можно устранить созданием псевдооживленного слоя ионообменных материалов. Применение ионообменных смол в псевдооживленном слое достаточно перспективно для

очистки стоков, содержащих более 500—600 мг/л ПАВ, особенно если можно повторно использовать извлеченные ПАВ.

Регенерация ионитов после насыщения их ПАВ возможна только с помощью органических растворителей или их смесей и небольшими количествами насыщенных водных растворов электролитов, поскольку ПАВ не вытесняются из ионообменных смол водными растворами электролитов — щелочей, кислот или солей. Для этой цели можно использовать метиловый или этиловый спирты, ацетон, этилацетат, содержащие водные растворы электролитов, например  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ .

*Метод пенного фракционирования* заключается в адсорбции ПАВ на границе раздела фаз вода — воздух и непрерывном снятии поверхностного слоя. При барботировании мелких пузырьков газа через водный раствор ПАВ последние концентрируются на стенках пузырьков и с ними уносятся к поверхности воды, увлекая за собой сопутствующие им загрязнения.

Концентрирование ПАВ на поверхности раздела жидкость — газ характеризуется изотермой адсорбции Гиббса — выражением, связывающим избыточное содержание ПАВ на границе раздела жидкость — газ (по отношению к содержанию его в объеме раствора) и уменьшение поверхностного натяжения на границе раздела раствор — газ:

$$\Gamma = - (c/RT) (d\sigma/dc),$$

где  $\Gamma$  — избыточное содержание ПАВ на границе раздела фаз раствор — воздух;  $c$  — равновесная (остаточная) концентрация ПАВ в растворе;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\sigma$  — поверхностное натяжение.

Как следует из уравнения изотермы адсорбции Гиббса, избыточная адсорбция ПАВ положительна ( $\Gamma > 0$ ), если с повышением концентрации раствора его поверхностное натяжение уменьшается ( $d\sigma/dc < 0$ ), что характерно для всех ПАВ.

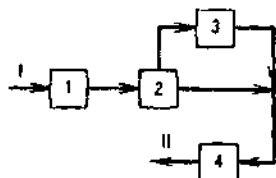
Методы диспергирования газа в жидкости следующие: флотация с подачей воздуха через мелкопористые материалы; выделение газа из пересыщенного раствора резким снижением парциального давления над жидкостью; механическое диспергирование воздуха; электролиз воды в условиях образования мелких газовых пузырьков; биологическая флотация.

Для флотационной очистки сточных вод преимущественно применяют аппараты, в которых высокодисперсные пузырьки воздуха выделяются из растворов при снижении давления. К таким аппаратам относятся вакуумные, напорные и эрлифтные. Напорная флотация наиболее перспективна для очистки сточных вод, так как позволяет регулировать степень пересыщения жидкости газом в соответствии с концентрацией ПАВ в сточной воде и требуемой степенью очистки.

Степень извлечения ПАВ из сточных вод методом пенного фракционирования зависит от ряда факторов:

Рис. 68. Схема очистки сточных вод методом пенного фракционирования и радиационной обработки:

I — первичная обработка; 2 — пенное фракционирование; 3 — радиационная обработка; 4 — биохимическая очистка; I — сточные воды; II — очищенные сточные воды



интенсивности барботажа газа через жидкость: при интенсификации барботажа степень извлечения растет до некоторого критического значения скорости продувания газа, за пределами которого эффективность пенного фракционирования резко падает;

концентрации ПАВ в растворе: с повышением концентрации увеличивается равновесная удельная адсорбция ПАВ на границе раздела газ — жидкость в соответствии с изотермой Гиббса, но до известного предела, так как при увеличении концентрации ПАВ усиливается мицеллообразование и уменьшается коэффициент диффузии, что приводит к снижению скорости пенного концентрирования;

минерализации сточных вод: при небольших концентрациях соли уменьшением ККМ ПАВ в растворе замедляют кинетику пенного фракционирования, при более высоких концентрациях кинетическая кривая пенного фракционирования проходит через максимум;

pH среды: наиболее эффективно и полно ПАВ извлекаются в кислых и щелочных средах, оптимальные значения pH зависят от структуры ПАВ;

- температуры: как правило, увеличение температуры снижает стабильность пен ПАВ.

Перспективно применение пенного фракционирования и радиационной обработки сточных вод (рис. 68). Исследования радиационной очистки сточных вод во вспененном состоянии от алкилбензолсульфата, алкилнафталинсульфоната и оксиэтилированных спиртов ОС-20 показали высокую эффективность одновременного использования обоих методов и независимость радиационного окисления от строения ПАВ. При последующей биохимической очистке степень разложения ПАВ достигает 95%.

Радиационная очистка имеет ряд важных достоинств: универсальность, одностадийность, малая чувствительность к изменению состояния сточных вод, отсутствие химических реактивов и отходов, нуждающихся в дополнительной переработке. Однако этот метод дорог из-за высокой стоимости ионизирующего излучения. Стоимость обработки 1 м<sup>3</sup> сточных вод составляет 15—20 руб. Кроме того, степень разложения загрязнений радиационным методом еще очень низка.

Другие методы очистки сточных вод от ПАВ — обратный осмос, или гиперфильтрация, экстракция, разрушение ПАВ окислителями (в частности, озонирование), осаждение ПАВ в виде нерастворимых соединений, упаривание.



*Обратный осмос* применен для очистки сточных вод, содержащих биологически жесткие ПАВ ОП-7 и ОП-10, для которых нет надежных методов очистки. При гиперфльтрации с соответствующим подбором мембран воду можно очистить от указанных ПАВ до концентраций, допустимых для сброса воды в водоем. Были проведены эксперименты по удалению обратным осмосом из водных растворов анионоактивных ПАВ типа алкилсульфатов натрия. В случае использования плотных мембран при одной ступени очистки степень задержания ПАВ из дистиллированной воды ( $pH=6,0$ ) составила 93—98% при 18—20 °С.

*Экстракция* как метод очистки сточных вод от ПАВ изучена пока недостаточно. Удаление анионоактивных ПАВ из сточных вод экстракцией предусматривает подкисление сточных вод и затем добавление алифатических аминов (триоктиламина или диолеиламина) либо высокомолекулярного амина ( $\geq C_{10}$ ) в органическом растворителе. В органический слой переходят анионные ПАВ, взаимодействующие с аминами. Для повышения эффективности процесса через сточную воду барботируют воздух. Воду после экстрактора нейтрализуют известью и осветляют. После экстракции ПАВ можно выделить из органического слоя щелочами или кислотами.

*Разрушение ПАВ окислителями* — один из перспективных методов очистки сточных вод. При окислении ПАВ озоном не требуется концентрирование ПАВ на границах раздела фаз, на чем основано большинство применяемых методов. В процессе озонирования возможны окисление до полной минерализации или неполное деструктивное окисление, при котором из устойчивых биохимических ПАВ могут образовываться продукты, значительно быстрее окисляющиеся в биологических очистных сооружениях.

ПАВ могут разрушаться также пероксидом водорода в присутствии  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в качестве катализаторов, растворенным в воде кислородом при избыточном давлении около 10—15 МПа и температуре 250—350 °С.

*Осаждение ПАВ в виде нерастворимых соединений* экономически целесообразно при относительно небольшом объеме сточных вод. Этот метод не нашел широкого применения из-за необходимости подбирать для каждой группы ПАВ специфические реагенты — осадители. В качестве осадителей можно использовать катионные высокомолекулярные флокулянты типа ВА-2 (аминопроизводное полистирола), четвертичных азотистых и пиридиновых оснований для осаждения анионных ПАВ.

Отечественный препарат катапин для осаждения анионных ПАВ представляет собой смесь 42% раствора алкилдиметилбензолхлорида аммония, 8% раствора диалкилбензолхлорида аммония и 50% инертных добавок. Этот препарат аналогичен по своему составу осадителю, известному под коммерческим названием ВТС-776. Для повышения экономичности метода очистки

сточных вод от ПАВ осаждением в качестве осадителя анионных ПАВ предложен цинкаммиачный комплекс. Из осадка ПАВ легко регенерируется разложением комплекса 15—20%-ной хлорной кислотой при 20—100 °С.

Таким образом, широкое применение ПАВ в нефтяной промышленности должно сопровождаться внедрением новых методов синтеза биологически разлагаемых ПАВ, новых биореагентных методов очистки сточных вод. Во всех случаях применения биологически жестких ПАВ типа ОП-10 должны быть приняты меры по исключению загрязнения окружающей среды. Применение растворов ОП-10 и других биологически «жестких» ПАВ для заводнения пластов на морских месторождениях запрещается. Запрещается также использование этих веществ для заводнения нефтяных залежей, пластовые воды которых служат сырьем для химической промышленности или потенциальным источником водоснабжения населения без согласования с соответствующими органами. При разливе ПАВ на нефтепромыслах на почву их следует сжигать или обезвреживать.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### *ВАЖНЕЙШИЕ ПОСТАНОВЛЕНИЯ ПО ВОПРОСАМ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ В СССР (ИЗВЛЕЧЕНИЯ)*

### **ОБ УСИЛЕНИИ РОЛИ ЭКСПЕРТИЗЫ ПРОЕКТОВ НА СТРОИТЕЛЬСТВО КРУПНЫХ НАРОДНОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ В ЦЕЛЯХ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОСЛЕДСТВИЙ**

**Из постановления Совета Министров СССР  
от 26 мая 1987 г.**

...Совет Министров СССР постановляет:

#### **1. Госплану СССР:**

при проведении экспертизы и согласовании схем развития и размещения отраслей народного хозяйства и отраслей промышленности, схем развития и размещения производительных сил по экономическим районам и союзным республикам, технико-экономических обоснований, нормативных и других материалов обеспечивать комплексный анализ возможных негативных экологических и экономических последствий от эксплуатации намечаемых к строительству крупных народнохозяйственных объектов и комплексов;

обеспечить более полную проработку в схемах развития и размещения отраслей народного хозяйства и отраслей промышленности вопросов охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, а также предупреждения возможных аварийных ситуаций и ликвидации последствий их воздействия на окружающую среду.

2. Министрствам и ведомствам СССР и Советам Министров союзных республик:

предусматривать в схемах развития и размещения отраслей народного хозяйства и отраслей промышленности комплексное решение вопросов охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, обратив особое внимание на внедрение безотходных и малоотходных технологических процессов и производств;

при разработке и экспертизе предпроектных материалов и проектов на строительство объектов предусматривать технические решения и мероприятия, обеспечивающие предотвращение загрязнения окружающей среды, а также предупреждение аварийных ситуаций и ликвидацию последствий их воздействия на окружающую среду;

не допускать утверждения предпроектных и проектных материалов, не обеспечивающих соблюдения природоохранных требований и не содержащих в полном объеме технических решений и мероприятий по предупреждению возможных аварийных ситуаций и ликвидации последствий их воздействия на окружающую среду;

укрепить экспертные подразделения высококвалифицированными специалистами в области охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов в целях повышения качества экспертизы предпроектных и проектных материалов.

3. Государственному комитету СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды, Госгортехнадзору СССР, Государственному комитету СССР по надзору за безопасным ведением работ в атомной энергетике, Госагропрому СССР, Министерству здравоохранения СССР, Министерству внутренних дел СССР, Министерству рыбного хозяйства СССР, Министерству мелиорации и водного хозяйства СССР и Государственному комитету СССР по лесному хозяйству с участием Госстроя СССР и других заинтересованных министерств и ведомств СССР уточнить действующие нормативные документы, регламентирующие соблюдение требований по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов при проектировании, строительстве и эксплуатации народнохозяйственных объектов, с учетом возросших требований по охране природы.

4. Государственному комитету СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды, Академии наук СССР, Министерству здравоохранения СССР, Министерству мелиорации и водного хозяйства СССР, Министерству геологии СССР, Государственному комитету СССР по лесному хозяйству, Госгортехнадзору СССР, Госагропрому СССР и другим заинтересованным министерствам и ведомствам СССР разработать и по согласованию с Госпланом СССР, Госстроем СССР и Государственным комитетом СССР по науке и технике утвердить в 1988 году нормативные материалы по комплексной оценке экологических последствий влияния эксплуатации предприятий и других объектов на окружающую среду для использования их при планировании, проектировании и принятии решений по хозяйственным вопросам.

5. Госгортехнадзору СССР и Государственному комитету СССР по надзору за безопасным ведением работ в атомной энергетике подготовить совместно с заинтересованными министерствами и ведомствами СССР и утвердить в 1987 году перечень видов производств, при проектировании которых должны разрабатываться специальные меры по предупреждению возможных аварийных ситуаций и ликвидации последствий их воздействия на окружающую среду.

6. Государственному комитету СССР по науке и технике и Академии наук СССР с участием Советов Министров союзных республик и заинтересованных министерств и ведомств СССР разработать и утвердить в 1987 году по согласованию с Госпланом СССР порядок проведения экологической экс-

партнеры новой техники, технологи и материалов, предусмотрев в необходимых случаях комплексную вневедомственную экспертизу.

7. Госстрою СССР и Государственному комитету СССР по науке и технике с участием Государственного комитета СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды, Государственного комитета СССР по лесному хозяйству, Министерства мелиорации и водного хозяйства СССР и Министерства здравоохранения СССР провести в 1987—1988 годах выборочную проверку качества проектов на строительство предприятий, утвержденных Министерством химической промышленности СССР, Министерством по производству минеральных удобрений СССР, Министерством черной металлургии СССР, Министерством цветной металлургии СССР, Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР, Министерством энергетики и электрификации СССР, Министерством нефтяной промышленности СССР, Министерством газовой промышленности СССР, Министерством медицинской и микробиологической промышленности СССР и Министерством лесной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности СССР, имея в виду проверить наличие в них технических решений и мероприятий по предупреждению возможных аварийных ситуаций и ликвидации последствий их воздействия на окружающую среду.

8. Госстрою СССР при осуществлении экспертизы технико-экономических обоснований и проектов на строительство крупных и сложных объектов обеспечивать проверку достаточности технических решений по охране окружающей среды, применению малоотходных и безотходных технологических процессов и вовлечению в производство вторичных ресурсов.

9. В целях комплексной переработки природных ресурсов и сырья, снижения выбросов вредных веществ в окружающую среду до установленных норм и обеспечения перехода в основном к 1995 году на безотходное производство возложить функции базовых предприятий по отработке, ускоренному внедрению и совершенствованию малоотходных и безотходных технологических процессов и производств на предприятия согласно приложению.

Государственному комитету СССР по науке и технике, Госнабу СССР и Госплану СССР разработать с участием Государственного Госкомитета СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды, Министерства мелиорации и водного хозяйства СССР и других заинтересованных министерств и ведомств СССР и Советов Министров союзных республик и утвердить в 1987 году типовое положение о базовом предприятии по отработке, ускоренному внедрению и совершенствованию малоотходных и безотходных технологических процессов и производств.

Госстрою СССР и Государственному комитету СССР по науке и технике совместно с заинтересованными министерствами и ведомствами СССР обеспечить обобщение и использование опыта работы указанных базовых предприятий при проектировании и строительстве новых производств.

10. Государственному комитету СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды совместно с Министерством мелиорации и водного хозяйства СССР, Министерством геологии СССР, Государственным комитетом СССР по лесному хозяйству и Госагропромом СССР завершить в 1987 году формирование фонда данных о состоянии окружающей среды и с 1 января 1988 г. предоставлять министерствам и ведомствам СССР и Советам Министров союзных республик необходимую для планирования, проектирования и решения хозяйственных вопросов информацию о состоянии окружающей среды в различных регионах и городах страны.

11. Государственному комитету СССР по науке и технике обеспечить широкое привлечение общественности к обсуждению проектов на строительство крупных народнохозяйственных объектов и комплексов, которые могут оказывать существенное влияние на состояние окружающей среды, в целях подготовки рекомендаций для принятия оптимальных решений по этим проектам.

## **О НЕОТЛОЖНЫХ МЕРАХ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ОЗДОРОВЛЕНИЯ СТРАНЫ**

**Из постановления Верховного Совета СССР  
от 27 ноября 1989 г.**

Верховный Совет СССР отмечает, что в стране сложилась тревожная, а местами кризисная экологическая обстановка. Несмотря на принимаемые меры, работа по экологическому оздоровлению страны ведется неудовлетворительно.

Ситуация в регионе Аральского моря практически вышла из-под контроля человека. Приаралье стало зоной экологического бедствия. Напряженное положение сохраняется в районах, пострадавших от аварии Чернобыльской АЭС. Усиливается беспокойство населения в регионе Семипалатинского полигона испытания ядерного оружия. На грани экологического кризиса Калмыкия, Приднестровье, Приднестровье, Донбасс, Урал, Кузбасс, бассейны Волги, Севана, Иссык-Куля, Балхаша и Ладожского озер, Черного, Азовского, Каспийского и Балтийского морей и ряд других регионов. Требуется ускорить проведение природоохранных мероприятий в бассейнах Байкала, Оби и Амура.

В 103 городах с общим населением около 50 миллионов человек предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе превышаются в десять и более раз. Растут объемы токсичных промышленных отходов, большая часть которых вывозится на свалки твердых бытовых отходов. Состояние двух третей водных источников не отвечает нормативам, идет опасное загрязнение подземных вод. В 600 городах не обеспечивается качественная очистка сточных вод. Низка доля продукции, выпускаемой по малоотходным технологиям. Миллионы гектаров некогда плодородных земель выведены из сельскохозяйственного оборота вследствие горных работ, эрозии, подтопления, засоления и опустынивания. Часть продуктов питания опасно использовать в пищу из-за насыщения их пестицидами, нитратами, гормонами и радионуклидами. Растет заболеваемость аллергическими, онкологическими и другими болезнями. Нет достаточной и оперативной информации населения по экологическим вопросам.

Положение усугубляется безответственным отношением руководителей многих министерств и ведомств СССР, Советов Министров союзных и автономных республик, исполнительных комитетов местных Советов народных депутатов к выполнению природоохранных мероприятий, недостаточной эффективностью Государственного управления и контроля качества окружающей среды, серьезными промахами в организации рационального использования природных ресурсов, отсутствием действенных экономических рычагов для ресурсо- и энергосбережения, реальных полномочий у местных Советов по контролю за использованием природных ресурсов, просчетами в размещении производительных сил страны.

Верховный Совет СССР постановляет:

1. Совету Министров СССР, Советам Министров союзных и автономных республик, министерствам и ведомствам СССР определить меры оказания неотложной помощи регионам экологического бедствия и включить их в государственные планы социально-экономического развития страны, союзных и автономных республик на предстоящую пятилетку.

Разработать и представить Верховному Совету СССР на весеннюю сессию 1990 года после всенародного обсуждения проект Долгосрочной государственной программы по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов СССР на тринадцатую пятилетку и на период до 2005 года, имея в виду в частности:

предусмотреть в 1990—1995 годах улучшение состояния окружающей среды в городах и населенных пунктах, где уровень загрязнения воздушного бассейна многократно превышает предельно допустимые концентрации, до нормативных требований, решить вопросы, связанные с проживанием населения в пределах санитарно-защитных зон вокруг экологически опасных предприятий и производств;

довести в 1991—1995 годах качество питьевой воды и продуктов питания до санитарно-гигиенических нормативов;

существенно расширить объем научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по созданию экологически чистых, малоотходных технологий и продукции, а также решению других природоохранных проблем. Обеспечить их необходимыми финансовыми и материальными ресурсами;

в 1990 году приступить к реализации программы создания автоматизированных систем контроля за состоянием окружающей среды, в том числе с использованием авиакосмических средств. Организовать производство измерительной аппаратуры для этих целей;

широко использовать интеллектуальный и производственный потенциал оборонных отраслей для радикального изменения экологической ситуации в стране, для чего предусмотреть в программе раздел «Конверсия — экология».

2. Начиная с 1990 года открывать финансирование работ по всем проектам и программам только при наличии положительного заключения Государственной экологической экспертизы, обеспечить независимость экологической экспертизы. В 1990—1991 годах провести Государственную экологическую экспертизу ранее принятых государственных программ мелиорации и химизации сельского хозяйства, развития атомной энергетики, химической, микробиологической промышленности и других.

В 1990—1991 годах провести экологическую паспортизацию всех действующих предприятий, экологически опасных объектов, а также отдельных территорий, по результатам которой разработать конкретные планы оздоровления экологической обстановки.

Советам Министров союзных и автономных республик, местным Советам и органам Государственного комитета СССР по охране природы принять активное участие в этой работе.

3. В целях изыскания и реализации рациональных мер восстановления экологического равновесия в Приаралье создать постоянно действующую правительственную комиссию. Комиссии совместно с Академией наук СССР с привлечением зарубежных ученых и специалистов обеспечить конкурсную разработку концепции восстановления Аральского моря и в 1990 году представить конкретные предложения по ее реализации на рассмотрение Верховного Совета СССР.

Совету Министров СССР, Совету Министров Узбекской ССР, Совету Министров Казахской ССР, Совету Министров Туркменской ССР, Совету Министров Таджикской ССР, Совету Министров Киргизской ССР усилить контроль за ходом выполнения ранее принятых решений по проблемам Приаралья.

4. Одобрить разработку государственных комплексных программ РСФСР, Украинской ССР и Белорусской ССР по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Совету Министров СССР в I квартале 1990 года рассмотреть указанные программы, по вопросам своей компетенции принять решения и на весеннюю сессию Верховного Совета СССР представить единую союзно-республиканскую программу по этому вопросу, а также информацию о ситуации, связанной с этой аварией. В планах социально-экономического развития Союза ССР и союзных республик на тринадцатую пятилетку предусмотреть выделение на эти цели отдельной строкой финансовых и материально-технических ресурсов.

Министерству атомной энергетики и промышленности СССР совместно с Академией наук СССР разработать и осуществить комплекс дополнительных мер по усилению безопасности эксплуатируемых в СССР атомных реакторов. Государственному комитету СССР по охране природы произвести экологические экспертизы проектов строящихся атомных электрических и тепловых станций и других объектов с атомными энергетическими установками и по их результатам принять решение.

В 1990 году разработать новый вариант Государственной энергетической программы с учетом использования нетрадиционных, экологически безопасных источников энергии, строительства опытно-экспериментальных АЭС с различными типами и схемами расположения атомных реакторов.

5. Министерству обороны СССР и Министерству атомной энергетики и

промышленности СССР рассмотреть вопрос о прекращении ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне и представить в Совет Министров СССР, Совету Министров СССР в I квартале 1990 года утвердить необходимые мероприятия.

Совету Министров СССР рассмотреть вопрос о воздействии ядерных испытаний на Северном полигоне (Новая Земля) на прилегающие территории.

6. Совету Министров СССР в первом полугодии 1990 года внести на рассмотрение Верховного Совета СССР проект закона об охране природы, а до конца 1990 года проекты закона об особо охраняемых природных территориях и закона об охране и рациональном использовании растительного мира, а также закона об использовании атомной энергии и ядерной безопасности. Разработать в 1990 году соответствующие государственные программы, предусмотрев в них, в частности, прекращение с 1991 года производства БВК из парафинов нефти, широкое внедрение биологических методов защиты сельхозкультур, повышение плодородия почв, улучшение использования земель, создание постоянно обновляемых экологических карт СССР и союзных республик.

Совету Министров СССР и ВЦСПС в 1990 году принять положение о курортах, предусмотреть меры по охране курортных зон, имеющих всеобщее значение.

7. Прокуратуре Союза ССР расширить систему природоохранной прокуратуры, Министерству юстиции СССР и Государственному комитету СССР по охране природы проработать в 1990 году вопрос о введении в законодательство понятия «экологического правонарушения», предусмотрев повышение ответственности виновных вплоть до уголовной и обязательное возмещение ими причиненного вреда.

Усилить правовую ответственность и экономические санкции за природоохранные нарушения, предусмотреть возмещение ущерба, нанесенного деятельностью предприятий, организаций и отдельных граждан, а также ответственность должностных лиц за умышленное сокрытие и искажение информации об авариях с экологическими последствиями, о состоянии здоровья населения и загрязнении среды обитания.

8. Повысить эффективность государственного управления в области охраны природы и использования природных ресурсов.

Четко разграничить функции контроля за качеством среды обитания. Расширить сферу влияния Государственного комитета СССР по охране природы и по контролю за рациональным использованием природных ресурсов. Просить Съезд народных депутатов СССР в 1990 году рассмотреть вопрос о внесении должности председателя Государственного комитета СССР по охране природы в перечень должностей, в соответствии с Конституцией СССР, утвержденных Съездом.

9. Совету Министров СССР рассмотреть вопрос о дополнительных мерах по экономии электроэнергии и природных ресурсов, в первую очередь невозобновляемых. В I квартале 1990 года разработать положение о порядке экономического стимулирования государственных, кооперативных, общественных и смешанных (в том числе и с участием иностранного капитала) предприятий и организаций по переработке промышленных и бытовых отходов, защите воздушной и водной среды, земель, повышению плодородия почв и продуктивности пастбищ, производству экологически чистых продуктов питания, восстановлению и разведению редких видов, занесенных в Красную книгу СССР и красные книги союзных республик. Предусмотреть специальное налогообложение предприятий, объединений и организаций за применение экологически опасных технологий с использованием получаемых средств в основном на природоохранные цели.

10. Государственному комитету СССР по охране природы, Советам Министров союзных республик разработать к 1 июля 1990 года программу создания общесоюзной системы особоохраняемых природных территорий, включая курортные зоны и зоны рекреации. Предусмотреть доведение площади заповедников и природных национальных парков до 2 процентов к 1995 году, 3 процента — к 2000 году от общей площади земель страны,

а также развитие санитарно-оздоровительных зеленых зон и лесоларковых защитных поясов.

Считать целесообразным решение вопроса об изъятии земель, занятых водоохранными, защитными, санитарно-гигиеническими и другими лесами первой группы, отнести к компетенции Верховных Советов союзных и автономных республик. Начиная с 1 января 1991 года запретить перерубы расчетных лесосек и с 1990 года — вырубку кедра. Сосредоточить в ведении Государственного комитета СССР по лесу все леса, за исключением колхозных, для предоставления их в пользование на условиях аренды. Разработать и утвердить в 1990 году Государственную программу лесовосстановления. Осуществить комплекс неотложных мер по улучшению противопожарной защиты лесов.

11. Верховным Советам союзных и автономных республик и местным Советам шире привлекать к решению экологических проблем общественность. Одобрить практику создания на местах депутатских групп по контролю за соблюдением законодательства по охране природы, ходом выполнения мероприятий, направленных на оздоровление окружающей среды.

Рекомендовать осуществить в 1990 году закрепление территорий традиционного природопользования, не подлежащих отчуждению, под промышленное освоение, за коренными малочисленными народами Севера, Сибири и Дальнего Востока.

Местным Советам обеспечить полную гласность, доступность и бесплатность сведений об экологическом состоянии окружающей среды, о всех видах загрязнений, результатах проводимых экологических экспертиз. Оперативно информировать население регионов страны об экологически опасных авариях и ситуациях.

Ускорить создание издательства «Экология» и выпуск всесоюзной экологической еженедельной газеты.

12. Совету Министров СССР разработать и осуществить в тринадцатой пятилетке мероприятия по организации непрерывного экологического образования и воспитания, определить меры по подготовке кадров экологического профиля, проведению экологического всеобуча. Ввести экологическую подготовку в системе повышения квалификации кадров всех отраслей народного хозяйства. Рассмотреть вопрос о создании высших экологических курсов.

13. Расширить международное сотрудничество на многосторонней и двусторонней основе по природоохранному и глобальным экологическим проблемам. Обеспечить выполнение принятых СССР международных обязательств по экологическим проблемам. Активизировать подготовку к проведению в 1992 году Всемирной конференции ООН по окружающей среде.

Контроль за выполнением данного постановления возложить на Комитет Верховного Совета СССР по вопросам экологии и рационального использования природных ресурсов.

## **ОБ ОБЕСПЕЧЕНИИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПОСТАНОВЛЕНИЯ ВЕРХОВНОГО СОВЕТА СССР «О НЕОТЛОЖНЫХ МЕРАХ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ОЗДОРОВЛЕНИЯ СТРАНЫ»**

**Из постановления Совета Министров СССР  
от 14 февраля 1990 г.**

Во исполнение постановления Верховного Совета СССР от 27 ноября 1989 г. «О неотложных мерах экологического оздоровления страны» Совет Министров СССР постановляет:

1. Советам Министров союзных и автономных республик, исполкомам местных Советов народных депутатов совместно с Государственным комитетом СССР по охране природы, Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии, Министерством здравоохранения СССР с участием заинтересованных министерств, ведомств СССР, объединений, предприятий и орга-



низаций с широким привлечением общественности разработать в первом полугодии 1990 г. комплекс мер по оказанию неотложной помощи городам с высоким уровнем загрязнения окружающей среды и экологически неблагоприятным регионам.

Госплану СССР, министерствам и ведомствам СССР и Советам Министров союзных республик предусмотреть в проектах планов социального и экономического развития на тринадцатую пятилетку необходимые задания по осуществлению указанных мер.

2. Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по науке и технике, Госплану СССР, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии и Академии наук СССР безотлагательно доработать проект долгосрочной Государственной программы по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов СССР на тринадцатую пятилетку и на период до 2005 года, руководствуясь постановлением Верховного Совета СССР от 27 ноября 1989 г. «О неотложных мерах экологического оздоровления страны», и представить проект указанной программы в Совет Министров СССР.

3. Министерством и ведомствам СССР, Советам Министров союзных республик принять меры к строгому соблюдению требования статьи 2 постановления Верховного Совета СССР от 27 ноября 1989 г. «О неотложных мерах экологического оздоровления страны» об открытии финансирования работ по всем проектам и программам только при наличии положительного заключения государственной экологической экспертизы.

4. Государственной комиссии Совета Министров СССР по продовольствию и закупкам, Бюро Совета Министров СССР по топливно-энергетическому комплексу, Бюро Совета Министров СССР по химико-лесному комплексу, Госплану СССР и Государственному комитету СССР по охране природы обеспечить проведение в 1990—1991 годах государственных экологических экспертиз ранее принятых государственных программ мелиорации земель, химизации народного хозяйства, развития атомной энергетики, химической, металлургической, микробиологической и других отраслей промышленности.

Представить в I квартале 1991 г. и в I квартале 1992 г. в Совет Министров СССР доклады о результатах проделанной работы.

5. Государственному комитету СССР по охране природы:

совместно с Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии разработать с участием заинтересованных министерств и ведомств и утвердить в I квартале 1990 г. нормативно-методические материалы, необходимые для проведения экологической паспортизации действующих предприятий, экологически опасных объектов и отдельных территорий;

совместно с Госстроем СССР провести в 1990—1991 годах государственную экологическую экспертизу проектов генеральных планов развития городов с населением более миллиона человек;

совместно с Госстроем СССР, министерствами и ведомствами СССР и Советами Министров союзных республик рассмотреть вопрос об улучшении организации работы по проведению государственной экологической экспертизы и принять необходимые меры. По вопросам, требующим решения Правительства СССР, представить к 1 июля 1990 г. предложения в Совет Министров СССР.

6. Министерством, ведомствам СССР, Советам Министров союзных и автономных республик, исполкомам местных Советов народных депутатов обеспечить проведение в 1990—1991 годах экологической паспортизации всех действующих предприятий, экологически опасных объектов и отдельных территорий по согласованному с Государственным комитетом СССР по охране природы графику и в соответствии с ее результатами осуществить необходимые меры по оздоровлению экологической обстановки.

7. Образовать Правительственную комиссию для разработки мер по восстановлению экологического равновесия в Приаралье и контроля за их реализацией в составе согласно приложению\*.

Правительственной комиссии, Государственному комитету СССР по охра-

\* Приложение не приводится.

не природы, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии, Министерству здравоохранения СССР и Академии наук СССР обеспечить разработку на конкурсной основе с привлечением зарубежных ученых и специалистов проекта концепции восстановления Аральского моря и представить к 1 сентября 1990 г. проект указанной концепции в Совет Министров СССР.

8. Государственной комиссии Совета Министров СССР по чрезвычайным ситуациям с участием Госплана СССР, Академии наук СССР и заинтересованных министерств и ведомств рассмотреть государственные комплексные программы РСФСР, Украинской ССР, Белорусской ССР и программу Министерства атомной энергетики и промышленности СССР по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС на территориях этих республик и внести в I квартале 1990 г. в Совет Министров СССР проект единой союзно-республиканской программы по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС и экологическому оздоровлению пострадавших территорий.

Госплану СССР, Госснабу СССР, Министерству финансов СССР, Совету Министров РСФСР, Совету Министров Украинской ССР и Совету Министров Белорусской ССР предусмотреть в проектах планов социального и экономического развития на тринадцатую пятилетку выделение отдельной строкой финансовых и материально-технических ресурсов, необходимых для реализации указанных программ.

9. Министерству атомной энергетики и промышленности СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии, Министерству здравоохранения СССР совместно с Советами Министров союзных республик подготовить и представить в III квартале 1990 г. в Государственную комиссию Совета Министров СССР по чрезвычайным ситуациям предложения, связанные с приведением в надлежащее состояние территорий и объектов промышленных предприятий, подвергшихся радиоактивному загрязнению.

10. Министерству атомной энергетики и промышленности СССР, Государственному комитету СССР по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и атомной энергетике с участием Академии наук СССР на основе анализа работы действующих атомных электростанций и ядерных реакторов разработать и осуществить дополнительно комплекс мер по дальнейшему повышению безопасности указанных станций и реакторов, включая проведение необходимых научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

11. Государственному комитету СССР по охране природы с участием Государственного комитета СССР по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и атомной энергетике, Министерства атомной энергетики и промышленности СССР, Министерства обороны СССР, Министерства судостроительной промышленности СССР, Министерства морского флота СССР, Академии наук СССР и других министерств и ведомств СССР с привлечением ученых и специалистов, представителей местных Советов народных депутатов и общественных организаций провести в 1990 году экологическую экспертизу проектов строящихся атомных электростанций и тепловых станций и других объектов с атомными энергетическими установками.

12. Госплану СССР, Бюро Совета Министров СССР по топливно-энергетическому комплексу, Государственному комитету СССР по науке и технике совместно с Академией наук СССР, Министерством энергетики и электрификации СССР, Министерством атомной энергетики и промышленности СССР, Министерством угольной промышленности СССР, Министерством нефтяной и газовой промышленности СССР, Государственным газовым концерном «Газпром» и другими заинтересованными министерствами и ведомствами СССР разработать в первом полугодии 1990 г. и представить в Совет Министров СССР новый вариант Государственной энергетической программы. Предусмотреть в ней мероприятия, обеспечивающие радикальное улучшение дел в области энергосбережения на базе глубокой структурной перестройки отраслей народного хозяйства, использование нетрадиционных, возобновляе-

мых и экологически безопасных источников энергии, строительство атомных станций по новым проектам с высоким уровнем безопасности, опытно-экспериментальных атомных электростанций с различными типами и схемами расположения атомных реакторов (с учетом затрат на прекращение эксплуатации существующих станций, транспортировку, переработку и захоронение отработанного ядерного топлива).

13. Министерству обороны СССР, Министерству атомной энергетики и промышленности СССР, Министерству здравоохранения СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии и Совету Министров Казахской ССР рассмотреть вопрос о прекращении ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне и представить в месячный срок в Совет Министров СССР предложения о необходимых мероприятиях.

Министерству обороны СССР, Министерству атомной энергетики и промышленности СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии, Совету Министров РСФСР с участием Министерства здравоохранения СССР, Министерства рыбного хозяйства СССР, Министерства иностранных дел СССР и Академии наук СССР рассмотреть весь комплекс вопросов, связанных с проведением подземных ядерных испытаний на северном полигоне (Новая Земля) и их воздействием на окружающие районы Крайнего Севера, и представить в Совет Министров СССР доклад в 1990 году.

14. Государственному комитету СССР по охране природы, Министерству юстиции СССР с участием Государственной комиссии Совета Министров СССР по продовольствию и закупкам, Государственного комитета СССР по лесу, Государственного комитета СССР по гидрометеорологии, Академии наук СССР, ВЦСПС и Советов Министров союзных республик подготовить проекты Закона об охране и рациональном использовании растительного мира и Закона об особо охраняемых природных территориях.

Государственному комитету СССР по науке и технике, Министерству атомной энергетики и промышленности СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и атомной энергетике, Министерству здравоохранения СССР, Министерству юстиции СССР с участием Академии наук СССР подготовить проект Закона об использовании атомной энергии и ядерной безопасности.

Проекты указанных законов представить в Совет Министров СССР до 1 сентября 1990 г.

15. Министерству здравоохранения СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Министерству юстиции СССР с участием Академии наук СССР и Советов Министров союзных республик разработать и представить до 1 октября 1990 г. в Совет Министров СССР проект положения о курортах, предусмотрев в нем меры по охране курортных зон, имеющих всесоюзное значение.

16. Госплану СССР, Государственной комиссии Совета Министров СССР по продовольствию и закупкам, Бюро Совета Министров СССР по химическому комплексу, Государственному комитету СССР по охране природы и Советам Министров союзных республик при подготовке проектов планов социального и экономического развития на тринадцатую пятилетку, а также отраслевых и региональных программ предусмотреть меры по широкому внедрению биологических методов защиты сельскохозяйственных культур, повышению плодородия почв и улучшению использования земель.

Провести с участием представителей общественности дополнительную государственную экологическую экспертизу производства белково-витаминных концентратов из парафинов нефти и в зависимости от ее результатов внести в августе 1990 г. в Совет Министров СССР соответствующие предложения по созданию экологически чистых производств микробиологического белка либо о перепрофилировании заводов по выпуску белково-витаминных концентратов на основе использования других видов сырья или на изготовление иной продукции.

17. Государственному комитету СССР по охране природы, Главному управлению геодезии и картографии при Совете Министров СССР, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии, Советам Министров союзных республик с участием заинтересованных министерств и ведомств СССР обеспечивать создание постоянно обновляемых экологических карт СССР и союзных республик.

18. Министерству юстиции СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и атомной энергетике, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии и Министерству здравоохранения СССР подготовить и представить в Совет Министров к 1 июля 1990 г. предложения об усилении ответственности предприятий, организаций, должностных лиц и отдельных граждан за нарушения природоохранительного законодательства, предусмотренные экономические санкции за такие нарушения, возмещение нанесенного ущерба, а также усиление ответственности должностных лиц за умышленное сокрытие и искажение информации об авариях с экологическими последствиями, уровнях загрязнения окружающей природной среды и о состоянии здоровья населения.

19. Госплану СССР, Госснабу СССР, Государственному комитету СССР по науке и технике, Министерству энергетики и электрификации СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Министерству финансов СССР, Государственному комитету СССР по труду и социальным вопросам с участием заинтересованных министерств и ведомств СССР, ВЦСПС, Академии наук СССР и Советов Министров союзных республик разработать и представить в Совет Министров СССР:

в 1990 году — предложения о дополнительных мерах по экономии электроэнергии и природных ресурсов, особенно невозобновляемых;

в I квартале 1990 г. — предложения о порядке экономического стимулирования природоохранной деятельности предприятий и организаций в соответствии со статьей 9 постановления Верховного Совета СССР от 27 ноября 1989 г. «О неотложных мерах экологического оздоровления страны».

20. Министерству финансов СССР, Госплану СССР, Государственному комитету СССР по ценам и Государственному комитету СССР по охране природы разработать и представить в Совет Министров СССР в III квартале 1990 г. предложения о налогообложении предприятий и организаций за применение экологически опасных технологий и о порядке использования указанных средств на природоохранные цели.

21. Государственному комитету СССР по лесу и Министерству юстиции СССР подготовить совместно с Государственным комитетом СССР по охране природы и Советами Министров союзных республик и представить до 15 мая 1990 г. в Совет Министров СССР предложения о сосредоточении в ведении Государственного комитета СССР по лесу всех лесов, за исключением колхозных, для предоставления их в пользование на условиях аренды и о совершенствовании порядка лесопользования.

22. Министерству лесной промышленности СССР, Министерству внутренних дел СССР и Государственному комитету СССР по лесу определить объемы сокращения мощностей по вывозке древесины в связи с запрещением переруба расчетных лесосек и представить в I квартале 1990 г. в Госплан СССР и Госснаб СССР предложения об объемах производства деловой древесины в 1991—1995 годах с учетом восполнения выбывающих деловой расчетной лесосекой, более полного освоения имеющихся запасов древесины в лиственных лесах и лесах первой группы, а также об изменении структуры потребления и переработки древесного сырья лесоперерабатывающими предприятиями.

23. Государственному комитету СССР по лесу разработать с участием Госплана СССР, Министерства лесной промышленности СССР, Государственного комитета СССР по охране природы и Советов Министров союзных республик и представить в Совет Министров СССР до 1 сентября 1990 г. проект Государственной программы лесовосстановления на тринадцатую пятилетку и на период до 2005 года.

24. Государственному комитету СССР по лесу, Министерству лесной промышленности СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Министерству внутренних дел СССР с участием Госплана СССР, Государственного комитета СССР по науке и технике, Министерства гражданской авиации СССР, Министерства авиационной промышленности СССР, Министерства обороны СССР, Государственного комитета СССР по гидрометеорологии и Советов Министров союзных республик разработать и представить во II квартале 1990 г. в Совет Министров СССР предложения о неотложных мерах по усилению противопожарной защиты лесов.

25. Рекомендовать Совету Министров РСФСР с участием заинтересованных министерств и ведомств осуществить в 1990 году закрепление территорий традиционного природопользования, не подлежащих отчуждению под промышленное освоение, за коренными малочисленными народами Севера, Сибири и Дальнего Востока.

26. Государственному комитету СССР по печати, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по лесу и Мосгорисполкому с участием Госснаба СССР, Госплана СССР и Министерства финансов СССР принять меры к ускорению организации издательства «Экология», имея в виду начать его деятельность не позднее II квартала 1990 г., а выпуск всесоюзной экологической еженедельной газеты с 1 сентября 1990 г.

27. Государственному комитету СССР по народному образованию, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по лесу и Академии наук СССР разработать в первом полугодии 1990 г. мероприятия по организации непрерывного экологического образования и воспитания, проведенный экологического всеобуча на тринадцатую пятилетку. Определить перечень учебных заведений и принять необходимые меры к подготовке специалистов-экологов.

28. Министерством и ведомствам СССР по согласованию с Государственным комитетом СССР по охране природы предусмотреть начиная с 1990/91 учебного года в программах системы повышения квалификации кадров специальный раздел «Охрана природы и рациональное использование природных ресурсов».

29. Государственному комитету СССР по народному образованию и Государственному комитету СССР по охране природы представить к 1 апреля 1990 г. в Совет Министров СССР предложения о создании высших экологических курсов.

30. Государственному комитету СССР по охране природы, Министерству иностранных дел СССР, Государственному комитету СССР по науке и технике, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии, Государственному комитету СССР по лесу, Академии наук СССР и Советам Министров союзных республик активизировать подготовку к участию СССР во Всемирной конференции ООН по окружающей среде 1992 года.

31. Государственному комитету СССР по охране природы, Министерству иностранных дел СССР, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии, Государственному комитету СССР по лесу, Министерству рыбного хозяйства СССР, Госплану СССР, другим заинтересованным министерствам и ведомствам СССР, Советам Министров союзных республик принять меры к обеспечению выполнения обязательств СССР, вытекающих из международных договоров СССР в области охраны окружающей природной среды.

**О НЕОТЛОЖНЫХ МЕРАХ ПО ОЗДОРОВЛЕНИЮ  
ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ В РСФСР В 1990—1995 ГОДАХ  
И ОСНОВНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ ОХРАНЫ ПРИРОДЫ  
В ТРИНАДЦАТОЙ ПЯТИЛЕТКЕ И НА ПЕРИОД ДО 2005 ГОДА**

**Из постановления Совета Министров РСФСР  
от 16 марта 1990 г.**

Во исполнение постановления Совета Министров СССР от 14 февраля 1990 г. № 189 «Об обеспечении выполнения постановления Верховного Совета СССР «О неотложных мерах экологического оздоровления страны» Совет Министров РСФСР постановляет:

1. Считать одной из важнейших социальных и экономических задач Советов Министров автономных республик, исполкомов местных Советов народных депутатов, министерств и ведомств РСФСР, трудовых коллективов предприятий и организаций коренное улучшение состояния окружающей среды, приоритетное создание благоприятных условий для труда и проживания населения, сохранение и эффективное использование природных ресурсов, скорейший переход от административных к экономическим методам управления природопользованием, воспитание у каждого человека сознательного и бережного отношения к природе.

2. Одобрить разработанные Госпланом РСФСР и Государственным комитетом РСФСР по охране природы с участием заинтересованных министерств и ведомств, местных советских органов, научных и проектных организаций, трудовых коллективов предприятий предлагаемые неотложные мероприятия по оздоровлению экологической обстановки в РСФСР на 1990—1995 годы и Основные направления охраны природы на тринадцатую пятилетку и на период до 2005 года, в которых предусматривается обеспечить:

прекращение к 1996 году сброса в водоемы 7 км<sup>3</sup> стоков, а к 2001 году — 20 км<sup>3</sup> сточных вод;

повсеместное доведение в 1991—1995 годах качества питьевой воды и продуктов питания до санитарно-гигиенических нормативов;

стабилизацию к 1996 году забора свежей воды на уровне 1988 года, а к 2001 году сокращение его на 7%, уменьшение удельного водопотребления на производственные нужды соответственно на 15—20 и 30—35 процентов. Повышение уровня оборотного водоснабжения соответственно до 81 и 84 процентов;

снижение к 1996 году выбросов вредных веществ в атмосферный воздух от промышленных предприятий на 21%, в том числе по 43 городам и промышленным центрам с высоким уровнем загрязнения окружающей среды в основном до нормативных объемов, а к 2006 году — в 2 раза по сравнению с 1988 годом, достижение во всех городах и населенных пунктах установленных санитарных норм; решение вопросов, связанных с переселением жителей из санитарно-защитных зон экологически вредных предприятий и производств;

осуществление начиная с 1991 года программы создания автоматизированных систем контроля за состоянием окружающей среды, в том числе с использованием авиакосмических средств, организацию производства измерительной аппаратуры для этих целей;

широкое использование интеллектуального и производственного потенциала оборонных отраслей для радикального изменения экологической ситуации в республике, для чего предусмотреть в региональных программах раздел «Конверсия — экология».

Госплану РСФСР, Государственному комитету РСФСР по охране природы, министерствам и ведомствам РСФСР, Советам Министров автономных республик, крайисполкомам, облисполкомам, Московскому и Ленинградскому горисполкомам, предприятиям и организациям руководствоваться в практической деятельности указанными неотложными мероприятиями и Основными направлениями, положив их в основу разработки проектов планов социального и экономического развития на 1991—1995 годы. Обеспечить выделение

необходимых капитальных вложений и материально-технических ресурсов для выполнения объемов природоохранных работ.

Государственному комитету РСФСР по охране природы, Госплану РСФСР, Министерству финансов РСФСР, Советам Министров автономных республик, исполкомам местных Советов народных депутатов, коллективам предприятий и организаций осуществить с учетом проводимого в 38 автономных республиках, краях и областях РСФСР эксперимента по введению платы за природные ресурсы и выбросы загрязняющих веществ в природную среду повсеместный переход начиная с 1991 года от преимущественно административных к экономическим методам управления природопользованием, используя их как важнейший фактор оздоровления экологической обстановки.

Министерству высшего и среднего специального образования РСФСР, Министерству жилищно-коммунального хозяйства РСФСР, другим министерствам и ведомствам РСФСР, Уральскому, Сибирскому и Дальневосточному отделениям Академии наук СССР, Всероссийскому, Сибирскому и Дальневосточному отделениям ВАСХНИЛа, Отделению ВАСХНИЛа по Нечерноземной зоне РСФСР принять меры к расширению в 1991—1995 годах объема научных исследований по природоохранной тематике в подведомственных им научно-исследовательских организациях, обратив особое внимание на создание малоотходных и безотходных технологий, бессточных систем водоснабжения, эффективных методов улавливания и утилизации окислов азота и серы из отходящих газов, очистки высокоминерализованных стоков, доочистки и обеззараживания коммунальных сточных вод, утилизации их осадков.

Государственному комитету РСФСР по охране природы, Госплану РСФСР и Министерству финансов РСФСР в двухмесячный срок подготовить и внести в установленном порядке в Совет Министров РСФСР предложение о создании Всероссийского научно-исследовательского института охраны природы.

3. Советам Министров автономных республик, исполкомам местных Советов народных депутатов, Госплану РСФСР, Государственному комитету РСФСР по охране природы, Министерству здравоохранения РСФСР, другим министерствам и ведомствам РСФСР с участием широкой общественности разработать в первом полугодии 1990 г. комплекс мер по оказанию неотложной помощи городам с высоким уровнем загрязнения окружающей среды и экологически неблагоприятным регионам.

Госплану РСФСР, министерствам и ведомствам РСФСР, Советам Министров автономных республик, крайисполкомам, облисполкомам предусмотреть в проектах планов социального и экономического развития на тринадцатую пятилетку необходимые задания по осуществлению указанных мер, имея в виду, что постановлением Совета Министров СССР от 14 февраля 1990 г. № 189 поручение по этому вопросу дано также Госплану СССР, министерствам и ведомствам СССР.

Государственному комитету РСФСР по охране природы совместно с Госпланом РСФСР и Министерством финансов РСФСР в двухмесячный срок рассмотреть вопрос о создании специального фонда Совета Министров РСФСР для оперативного решения природоохранных и социальных проблем при возникновении экстремальных экологических ситуаций, оказания помощи районам с особо напряженной экологической обстановкой, а также решения экологических проблем, затрагивающих интересы ряда автономных республик, краев и областей, и при необходимости внести предложения в Совет Министров РСФСР.

4. Советам Министров автономных республик, крайисполкомам, облисполкомам, Московскому и Ленинградскому горисполкомам с учетом одобренных неотложных мероприятий и Основных направлений завершить по подведомственным территориям разработку разделов долгосрочной Государственной программы охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов РСФСР на тринадцатую пятилетку и на перспективу до 2005 года и после их обсуждения с общественностью представить до 1 июня 1990 г. Государственному комитету РСФСР по охране природы.

Считать необходимым, чтобы заинтересованные министерства и ведомст-

за СССР и РСФСР обеспечили участие подведомственных предприятий на соответствующих территориях в разработке разделов указанных программ.

Государственному комитету РСФСР по охране природы обобщить материалы местных советских органов и представить согласованные предложения в Совет Министров РСФСР до 1 июля 1990 года.

5. Министерством и ведомствам РСФСР, Советам Министров автономных республик, крайисполкомам, облисполкомам, Московскому и Ленинградскому горисполкомам принять меры к строгому выполнению требований статьи 2 постановления Верховного Совета СССР от 27 ноября 1989 г. «О неотложных мерах экологического оздоровления страны» об открытии финансирования работ по всем проектам и программам только при наличии положительного заключения государственной экологической экспертизы.

6. Государственному комитету РСФСР по охране природы совместно с Госстроем РСФСР, министерствами и ведомствами РСФСР, Советами Министров автономных республик, крайисполкомами, облисполкомами, Московским и Ленинградским горисполкомами рассмотреть вопрос об улучшении организации работы по проведению государственной экологической экспертизы и принять необходимые меры. По вопросам, требующим решения Правительства, представить к 15 июня 1990 г. предложения в Совет Министров РСФСР.

7. Министерством, ведомствам РСФСР, Советам Министров автономных республик, исполкомам местных Советов народных депутатов обеспечить проведение в 1990—1991 годах экологической паспортизации всех действующих предприятий, экологически опасных объектов и отдельных территорий по согласованному с Государственным комитетом РСФСР по охране природы графику и в соответствии с ее результатами осуществить необходимые меры по оздоровлению экологической обстановки, имея в виду, что Совет Министров СССР постановлением от 14 февраля 1990 г. № 189 поручил также проведение экологической паспортизации министерствам и ведомствам СССР по согласованному с Государственным комитетом СССР по охране природы графику.

8. Довести до сведения, что Совет Министров СССР постановлением от 14 февраля 1990 г. № 189 обязал Государственную комиссию Совета Министров СССР по чрезвычайным ситуациям с участием Госплана СССР, Академии наук СССР и заинтересованных министерств и ведомств рассмотреть государственные программы РСФСР, Украинской ССР, Белорусской ССР и программу Министерства атомной энергетики и промышленности СССР по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС на территориях этих республик и внести в I квартале 1990 г. в Совет Министров СССР проект единой союзно-республиканской программы по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС и экологического оздоровления пострадавших территорий.

Госплану РСФСР, Госнабу РСФСР, Министерству финансов РСФСР, Брянскому и другим заинтересованным облисполкомам предусмотреть в проектах планов социального и экономического развития на тринадцатую пятилетку выделение отдельной строкой финансовых и материально-технических ресурсов, необходимых для реализации этой программы.

9. Государственному комитету РСФСР по охране природы совместно с Министерством здравоохранения РСФСР, другими министерствами и ведомствами РСФСР, Советами Министров автономных республик, крайисполкомами, облисполкомами подготовить и представить до 15 августа 1990 г. в Совет Министров РСФСР предложения, связанные с приведением в надлежащее состояние территорий и объектов промышленных предприятий, подвергшихся радиоактивному загрязнению.

10. Довести до сведения, что Совет Министров СССР постановлением от 14 февраля 1990 г. № 189 поручил Министерству обороны СССР, Министерству атомной энергетики и промышленности СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии, Совету Министров РСФСР с участием Министерства здравоохранения СССР, Министерства рыбного хозяйства СССР, Министерства иностранных дел СССР и Академии наук СССР рассмотреть весь ком-



плекс вопросов, связанных с проведением подземных ядерных испытаний на северном полигоне (Новая Земля) и их воздействием на окружающие районы Крайнего Севера, и представить в Совет Министров СССР доклад в 1990 году.

Государственному комитету РСФСР по охране природы, Министерству здравоохранения РСФСР, Госагропрому Нечерноземной зоны РСФСР и Архангельскому облисполкому принять участие в рассмотрении указанных вопросов и подготовке доклада.

11. Государственному комитету РСФСР по охране природы, Министерству юстиции РСФСР, Госагропрому РСФСР, Госагропрому Нечерноземной зоны РСФСР, Министерству лесного хозяйства РСФСР и Главному управлению охотничьего хозяйства при Совете Министров РСФСР принять участие в подготовке Государственным комитетом СССР по охране природы и Министерством юстиции СССР проектов Закона об охране и рациональном использовании растительного мира и Закона об особо охраняемых природных территориях.

12. Довести до сведения, что Совет Министров СССР постановлением от 14 февраля 1990 г. № 189 поручил Министерству здравоохранения СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Министерству юстиции СССР с участием Академии наук СССР и Советов Министров союзных республик разработать и представить до 1 октября 1990 г. в Совет Министров СССР положение о курортах, предусмотрев в нем меры по охране курортных зон, имеющих всесоюзное значение.

Министерству здравоохранения РСФСР, Государственному комитету РСФСР по охране природы и Министерству юстиции РСФСР принять участие в разработке указанного проекта.

13. Госплану РСФСР, Госагропрому РСФСР, Госагропрому Нечерноземной зоны РСФСР, Советам Министров автономных республик, крайисполкомам, облисполкомам при подготовке проектов планов социального и экономического развития на тринадцатую пятилетку, а также отраслевых и региональных программ предусмотреть меры по широкому внедрению биологических методов защиты сельскохозяйственных культур, повышению плодородия почв и улучшению использования земель.

14. Государственному комитету РСФСР по охране природы совместно с Главным управлением геодезии и картографии при Совете Министров СССР, Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии с участием заинтересованных министерств и ведомств СССР и РСФСР, Советов Министров автономных республик, крайисполкомов и облисполкомов обеспечить создание постоянно обновляемых экологических карт РСФСР, автономных республик, краев и областей.

15. Довести до сведения, что Совет Министров СССР постановлением от 14 февраля 1990 г. № 189 поручил Госплану СССР, Госснабу СССР, Государственному комитету СССР по науке и технике, Министерству энергетики и электрификации СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Министерству финансов СССР, Государственному комитету СССР по труду и социальным вопросам с участием заинтересованных министерств и ведомств СССР, ВЦСПС, Академии наук СССР и Советов Министров союзных республик разработать и представить в Совет Министров СССР:

в 1990 году — предложения о дополнительных мерах по экономии электроэнергии и природных ресурсов, особенно невозобновляемых;

в I квартале 1990 г. — предложения о порядке экономического стимулирования природоохранной деятельности предприятий и организаций в соответствии со статьей 9 постановления Верховного Совета СССР от 27 ноября 1989 г. «О неотложных мерах экологического оздоровления страны».

Госплану РСФСР, Госснабу РСФСР, Государственному комитету РСФСР по охране природы, Министерству финансов РСФСР, Государственному комитету РСФСР по труду и социальным вопросам принять участие в разработке указанных предложений.

16. В целях решения комплекса вопросов, связанных с улучшением охраны и использования лесных ресурсов:

Министерству лесного хозяйства РСФСР, Государственному комитету РСФСР по охране природы и Министерству юстиции РСФСР принять участие в подготовке Государственным комитетом СССР по лесу и Министерством юстиции СССР совместно с Государственным комитетом СССР по охране природы предложений о сосредоточении в ведении Государственного комитета СССР по лесу всех лесов, за исключением колхозных, для предоставления их в пользование на условиях аренды и о совершенствовании порядка лесопользования. При этом исходить из приоритета экономической самостоятельности Российской Федерации и осуществления республикой права собственности на землю и другие природные ресурсы на своей территории;

Министерству лесного хозяйства РСФСР, Государственному комитету РСФСР по охране природы и Госплану РСФСР принять участие в разработке Государственным комитетом СССР по лесу совместно с Госпланом СССР, Министерством лесной промышленности СССР, Государственным комитетом СССР по охране природы проекта Государственной программы лесовосстановления на тринадцатую пятилетку и на период до 2005 года, имея в виду, что указанный проект необходимо представить в Совет Министров СССР до 1 сентября 1990 года;

Министерству лесного хозяйства РСФСР, Министерству внутренних дел РСФСР, Государственному комитету РСФСР по охране природы принять участие в разработке Государственным комитетом СССР по лесу, Министерством лесной промышленности СССР, Государственным комитетом СССР по охране природы, Министерством внутренних дел СССР совместно с Госпланом СССР, Государственным комитетом СССР по науке и технике, Министерством гражданской авиации СССР, Министерством авиационной промышленности СССР, Министерством обороны СССР, Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии предложений о неотложных мерах по усилению противопожарной защиты лесов, исходя из того, что указанные предложения должны быть представлены в Совет Министров СССР во II квартале 1990 года.

17. Рекомендовать Советам Министров автономных республик, крайисполкомам и облисполкомам с участием заинтересованных министерств и ведомств осуществить в 1990 году закрепление территорий традиционного природопользования, не подлежащих отчуждению под промышленное освоение, за коренными малочисленными народами Севера, Сибири и Дальнего Востока.

18. Государственному комитету РСФСР по охране природы, Министерству иностранных дел РСФСР, Госагропрому РСФСР, Госагропрому Нечерноземной зоны РСФСР, Министерству лесного хозяйства РСФСР, Госплану РСФСР, другим заинтересованным министерствам и ведомствам РСФСР, Советам Министров автономных республик, крайисполкомам, облисполкомам, Московскому и Ленинградскому горисполкомам принять меры к обеспечению выполнения обязательств СССР и РСФСР, вытекающих из международных договоров в области охраны окружающей природной среды.

19. Довести до сведения, что Совет Министров СССР постановлением от 14 февраля 1990 г. № 189 поручил Государственному комитету СССР по охране природы, Министерству иностранных дел СССР, Государственному комитету СССР по науке и технике, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии, Государственному комитету СССР по лесу, Академии наук СССР и Советам Министров союзных республик активизировать подготовку к участию СССР во Всемирной конференции ООН по окружающей среде 1992 года.

Государственному комитету РСФСР по охране природы и Министерству иностранных дел РСФСР принять участие в этой работе.

20. Довести до сведения, что Совет Министров СССР постановлением от 14 февраля 1990 г. № 189 поручил:

а) Государственному комитету СССР по охране природы с участием Государственного комитета СССР по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и атомной энергетике, Министерства атомной энергетики и промышленности СССР, Министерства обороны СССР, Министерства судостроительной промышленности СССР, Министерства морского флота СССР,

Академии наук СССР и других министерств и ведомств СССР с привлечением ученых и специалистов, представителей местных Советов народных депутатов и общественных организаций провести в 1990 году экологическую экспертизу проектов строящихся атомных электрических и тепловых станций и других объектов с атомными энергетическими установками;

б) Госплану СССР, Государственной комиссии Совета Министров СССР по продовольствию и закупкам, Бюро Совета Министров СССР по химико-лесному комплексу, Государственному комитету СССР по охране природы провести с участием представителей общественности дополнительную государственную экологическую экспертизу производства белково-витаминных концентратов из парафинов нефти и в зависимости от ее результатов внести в августе 1990 года в Совет Министров СССР соответствующие предложения по созданию экологически чистых производств микробиологического белка либо о перепрофилировании заводов по выпуску белково-витаминных концентратов на основе использования других видов сырья или на изготовление иной продукции;

в) Министерству юстиции СССР, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и атомной энергетике, Государственному комитету СССР по гидрометеорологии и Министерству здравоохранения СССР подготовить и представить в Совет Министров СССР к 1 июля 1990 г. предложения об усилении ответственности предприятий, организаций, должностных лиц и отдельных граждан за нарушения природоохранительного законодательства, предусмотрев экономические санкции за такие нарушения, возмещение нанесенного ущерба, а также усиление ответственности должностных лиц за умышленное сокрытие и искажение информации об авариях с экологическими последствиями, уровнях загрязнения окружающей природной среды и о состоянии здоровья населения;

г) Министерству финансов СССР, Госплану СССР, Государственному комитету СССР по ценам и Государственному комитету СССР по охране природы разработать и представить в Совет Министров СССР в III квартале 1990 г. предложения о налогообложении предприятий и организаций за применение экологически опасных технологий и о порядке использования указанных средств на природоохранные цели;

д) Министерству лесной промышленности СССР, Министерству внутренних дел СССР и Государственному комитету СССР по лесу определить объемы сокращения мощностей по вывозке древесины в связи с запрещением переруба расчетных лесосек и представить в I квартале 1990 г. в Госплан СССР и Госснаб СССР предложения об объемах производства деловой древесины в 1991—1995 годах с учетом восполнения выбывающих мощностей за счет наращивания объемов заготовки древесины в лесах с неиспользованной расчетной лесосекой, более полного освоения имеющихся запасов древесины в лиственных лесах и лесах первой группы, а также об изменении структуры потребления и переработки древесного сырья лесоперерабатывающими предприятиями.

Госплану СССР и Госнабу СССР в соответствии с указанными предложениями предусмотреть в проекте плана социального и экономического развития на тринадцатую пятилетку необходимые меры по восполнению выбывающих мощностей и изменению структуры потребления древесины;

е) Государственному комитету СССР по народному образованию, Государственному комитету СССР по охране природы, Государственному комитету СССР по лесу и Академии наук СССР разработать в первом полугодии 1990 г. мероприятия по организации непрерывного экологического образования и воспитания, проведению экологического всеобуча на тринадцатую пятилетку. Определить перечень учебных заведений и принять необходимые меры к подготовке специалистов-экологов;

ж) министерствам и ведомствам СССР по согласованию с Государственным комитетом СССР по охране природы предусмотреть начиная с 1990/91 учебного года в программах системы повышения квалификации кадров специальный раздел «Охрана природы и рациональное использование природных ресурсов»;

з) Государственному комитету СССР по народному образованию и Государственному комитету СССР по охране природы представить к 1 апреля 1990 г. в Совет Министров СССР предложения о создании высших экологических курсов.

21. Госплану РСФСР, Госснабу РСФСР, Министерству строительства в северных и западных районах РСФСР, Министерству строительства в южных районах РСФСР, Министерству строительства в районах Урала и Западной Сибири РСФСР, Министерству строительства в восточных районах РСФСР, Министерству промышленности строительных материалов РСФСР совместно местными советскими органами разработать до 1 августа 1990 г. и представить в Совет Министров РСФСР программу экономических и организационных мер, обеспечивающих выполнение намеченных объемов природоохранительных работ, включая укрепление производственной базы строительных организаций, улучшение обеспечения техникой, строительными материалами и оборудованием, создание, где это необходимо, специализированных организаций по строительству объектов охраны природы.

22. Государственному комитету РСФСР по охране природы совместно Госпланом РСФСР и Министерством финансов РСФСР внести в Совет Министров РСФСР до 1 июня 1990 г. предложения об укреплении местных органов и центрального аппарата Государственного комитета РСФСР по охране природы, исходя из возрастающих объемов работ и расширения его функций.

23. Государственному комитету РСФСР по охране природы обеспечить регулярный контроль за выполнением неотложных мероприятий по улучшению экологической обстановки и докладывать ежегодно к 15 марта в 1992—1995 годах о ходе их реализации Совету Министров РСФСР.

#### **Неотложные мероприятия по оздоровлению экологической обстановки в РСФСР в 1990—1995 годах и основные направления охраны природы в тринадцатой пятилетке на период до 2005 года**

Одними из основополагающих документов являются постановление Верховного Совета СССР от 27 ноября 1989 г. «О неотложных мерах экологического оздоровления страны», а также проект долгосрочной Государственной программы охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов СССР на тринадцатую пятилетку и на перспективу до 2005 года. В разработке этой программы по разделу РСФСР принимали участие министерства и ведомства, местные советские органы, предприятия и организации, расположенные на территории Российской Федерации.

При выработке неотложных мероприятий и основных направлений предложен принципиально новый подход к решению природоохранительных проблем. Его основа — всесторонний территориальный и бассейновый анализ состояния окружающей среды, комплексный характер путей его улучшения. Как показала практика, существовавший до сих пор поресурсный метод охраны природы (вода, воздух, земля, недра и т. д.), не учитывавший в должной мере влияние всех взаимосвязанных факторов, нередко приводил к серьезным просчетам и резко снижал эффективность проводимых природоохранительных мероприятий.

Учитывая крайне напряженную экологическую обстановку, сложившуюся в ряде регионов Российской Федерации, и в целях ее быстрее оздоровления, а также значительного улучшения использования природных ресурсов, необходимо сосредоточить природоохранительную деятельность в тринадцатой пятилетке на следующих основных направлениях.

Осуществить комплекс неотложных мер по охране природы в городах, промышленных центрах и водных бассейнах с наибольшим уровнем загрязнения окружающей среды, обратив особое внимание на регионы Поволжья, Урала, Кузбасса, Западно-Сибирского нефтегазового района, Арктики, Красноярского края, Байкала, Ладожского и Онежского озер, некоторых других. Концентрировать на выполнении этих мер большую часть централизованных капитальных вложений, средства предприятий, мощности строительных

организаций. Главная задача неотложных мер — сократить к 1996 году вредные выбросы в окружающую среду до установленных нормативов.

Решительно покончить с остаточным принципом проектирования, выделения капитальных вложений и строительства природоохранных объектов. Признать необходимым, чтобы местные советские органы, министерства и ведомства, предприятия которых расположены на территории РСФСР, советы трудовых коллективов предприятий и организаций при формировании планов строительства предусматривали первоочередное включение этих объектов в программу подрядных работ, разработали и осуществили меры материальной заинтересованности строительных организаций в безусловном выполнении принятых объемов. Госплану РСФСР решить в установленном порядке вопрос о включении начиная с 1991 года заданий по охране природы в показатели государственного заказа.

Увеличить выделение капитальных вложений и лимитов подрядных работ на охрану природы и рациональное использование природных ресурсов в пределах общих объемов капитальных вложений и строительно-монтажных работ, устанавливаемых в планах экономического и социального развития.

Наряду со строительством и реконструкцией природоохранных объектов коренным образом улучшить использование имеющихся газоочистных установок и канализационных сооружений, обеспечить в кратчайшие сроки вывод их на проектные режимы эксплуатации, повысить уровень технологической дисциплины, исключить залповые выбросы вредных веществ в окружающую среду, регулировать работу предприятий и производств при неблагоприятных метеорологических условиях. Сократить в ближайшие 1—2 года за счет этих и других организационно-технических мероприятий поступление вредных веществ в окружающую среду не менее чем на 15—20 процентов.

Обеспечить начиная с 1991 года переход от административных на экономические методы управления охраной природы и природопользованием с учетом результатов проводимого широкого эксперимента в 38 областях, краях и автономных республиках РСФСР по взиманию платы за сбросы и выбросы в окружающую среду и пользование природными ресурсами. Внедрить такой экономический механизм, который стимулирует трудовые коллективы осуществлять мероприятия по охране природы.

Поднять научный уровень предплановых разработок в области охраны окружающей среды, обеспечить экологически обоснованное размещение производительных сил и использование природных ресурсов, с этой целью в госпланах автономных республик и главных планово-экономических управлений создать экологические отделы, возглавляемые, как правило, заместителями председателей этих госпланов и управлений.

Обеспечить проведение экологической экспертизы проектов и программ, оказывающих отрицательное воздействие на состояние окружающей среды. Начиная с 1990 года открывать финансирование работ по всем проектам и программам только при наличии положительного заключения государственной экологической экспертизы. Госкомприроде РСФСР принять участие в проведении в 1990—1991 годах государственной экологической экспертизы ранее принятых программ мелиорации и химизации сельского хозяйства, развития атомной энергетики, химической, микробиологической промышленности и других.

Внести обязательное согласование органами Госкомприроды РСФСР предложений на Межведомственную комиссию Госплана РСФСР по размещению (реконструкции) промышленных и сельскохозяйственных предприятий.

Признать одним из главных направлений природоохранной деятельности и повышения эффективности производства техническое перевооружение и реконструкцию устаревших предприятий и цехов, внедрение на этой основе экологически безопасных и экономически эффективных безотходных и малоотходных технологических оборотных и бессточных систем водоснабжения, рациональное, комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов с максимальным извлечением полезных ископаемых и содержащихся в них компонентов, созданием комбинированных предприятий и производств для полного использования добываемого минерального сырья.

Ускорить разработку и внедрение единой системы нормативных документов, определяющих экологические требования к хозяйственной деятельности, допустимым нагрузкам на природные комплексы, исходя из приоритета создания необходимых условий труда и проживания населения. Осуществить в 1990—1991 годах экологическую паспортизацию всех действующих предприятий, экологически опасных объектов, по результатам которой разработать конкретные планы оздоровления экологической обстановки.

Организовать единую систему контроля за качеством продуктов питания, включить в нее ведомственный контроль за применением ядохимикатов и удобрений и качеством сельскохозяйственной продукции, а также по всем другим видам используемых для этих целей сырья и материалов.

Сосредоточить функции государственного управления и контроля за охраной окружающей среды и использованием природных ресурсов на территории республики в Госкомприроде РСФСР. Передать в систему Госкомприроды РСФСР научно-исследовательские организации, осуществляющие научные исследования и разработки в области охраны природы и природопользования, и обеспечить опережающее решение важнейших научных проблем в этом направлении. Создать четкую систему взаимодействия всех ведомственных лабораторий по контролю за загрязнением окружающей среды под методическим руководством Госкомприроды РСФСР и на основе единой методики проведения этих работ.

Создать систему мониторинга природного комплекса РСФСР с использованием информационных средств министерств и ведомств, а также единую государственную экологическую информационную систему о состоянии окружающей среды и природных ресурсов в РСФСР. В этих целях осуществить разработку и выпуск современных приборов, реактивов, мобильных и дистанционных средств, автоматизированных комплексов для проведения контроля, передачи и обработки информации по охране окружающей среды, в том числе с применением ЭВМ, и оснащение ими природоохранных организаций.

Всемерно поддерживать общественное движение в защиту природы, повышать его роль в организации общественного контроля за состоянием окружающей среды, решении важнейших природоохранных проблем, рассмотрении крупных проектов и программ, привлечении населения к мероприятиям по благоустройству городов, населенных пунктов, пригородных лесов, мест массового отдыха, охране и восстановлению малых рек, других природных объектов.

На основе предложений министерств и ведомств, местных советских органов, предприятий и организаций, обобщенный и проработанный Госпланом РСФСР и Госкомприродой РСФСР в тринадцатой пятилетке:

— ввести в эксплуатацию новые и реконструировать действующие станции по очистке сточных вод производительностью 22 млн. куб. м/сутки и системы оборотного водоснабжения мощностью 75 млн. куб. м/сутки;

— прекратить в основном поступление неочищенных сточных вод в водоемы к 1996 году, а также уменьшить объем сброса недостаточно очищенных стоков до 12,7 куб. км, или в 2 раза;

— довести к 1995 году объем оборотного водоснабжения в промышленности до 81%, в теплоэнергетике — до 74 процентов;

— провести инвентаризацию объектов, оказывающих влияние на загрязнение и истощение вод, и разработать меры по каждому предприятию, обеспечивающие их охрану и рациональное использование, включая внедрение аппаратуры, средств учета и контроля за водопотреблением и водоотведением, в объемах и в сроки, согласованные с местными советскими органами;

— разработать и утвердить комплексные схемы использования и охраны водных ресурсов по основным водным бассейнам республики, и в первую очередь для районов с напряженной водохозяйственной обстановкой. Планирование развития отраслей народного хозяйства осуществлять в строгом соответствии с указанными схемами;

— упорядочить систему водопользования на основе годовых балансов водных ресурсов, имея в виду обеспечить сохранность и качество вод, а также оптимальное воспроизводство рыбных и других возобновляемых

природных богатств. На основе экономии водопотребления и внедрения водосберегающих технологий обеспечить стабилизацию, а затем и сокращение объема забора свежей воды:

- обеспечить разработку и внедрение методов обеззараживания и обезсоливания коммунальных и промышленных стоков, утилизации осадков сточных вод;

- при проектировании и строительстве канализационных сетей и сооружений обеспечить комплексное проведение этих работ, не допуская разрыва между вводом в действие станций по очистке сточных вод и прокладкой канализационных коллекторов. При создании систем городской канализации предусматривать, где это необходимо, строительство локальных очистных сооружений на предприятиях в целях предварительной очистки стоков, особенно от химических загрязнений и солей тяжелых металлов. Госкомприроде РСФСР и местным советским органам не допускать согласования проектов и планов строительства природоохранных объектов, в которых не предусмотрен весь необходимый комплекс работ;

- разработать и осуществить меры по повышению экологической безопасности и эксплуатационной надежности нефте-, газо- и продуктопроводов, оснащению их автоматическими системами контроля, аварийного отключения и перекрытия, созданию специализированных подразделений для ликвидации последствий аварий;

- в бассейнах Черного, Азовского, Каспийского, Балтийского морей, озер Байкал, Ладожского и Онежского поступление загрязнений со сточными водами снизить до предельно допустимого уровня. Обеспечить безусловное выполнение заданий по прекращению сброса неочищенных стоков, предусмотренных постановлениями Правительства по охране водных ресурсов водоемов Арктического и Тихоокеанского бассейнов;

- завершить разработку и утверждение к 1991 году по всем предприятиям нормативов предельно допустимых выбросов в атмосферу;

- резко сократить за 1990—1995 годы выбросы от промышленных предприятий в 95 городах РСФСР с неблагоприятной экологической обстановкой, в том числе в 43 городах с наибольшим уровнем загрязнения атмосферного воздуха — в основном до нормативных требований. Советам Министров автономных республик, край(обл)исполкомам при разработке проектов планов устанавливать сроки достижения нормативов по конкретным городам;

- осуществить специальную государственную программу по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС с эффективным комплексом организационных, экономических, природоохранных и медицинских мер. Установить строгий контроль за радиоактивным загрязнением окружающей среды, обеспечить контролирующие органы, предприятия и население необходимыми оборудованием и приборами;

- обеспечить не позднее 1995 года завершение переселения жителей из санитарно-защитных зон предприятий в сроки, согласованные с местными советскими органами, рассматривая это как первоочередную социальную и экономическую задачу;

- взять под особый контроль работу предприятий по снижению выбросов специфических токсичных веществ (соединения хлора, фтора, сероуглерод, сероводород, ртуть, свинец, меркаптаны, белок-паприн, отдельные углеводороды и др.) и осуществление мероприятий, позволяющих сократить в технологических процессах выбросы хлора и фторсодержащих углеводородов на 30% к 1993 г.;

- увеличить к 1995 году на 43—45 число городов с сетью стационарных станций и постов наблюдения за уровнем загрязнения атмосферного воздуха, ввести в действие в тринадцатой пятилетке автоматизированные системы контроля за загрязнением воздушного бассейна по городам Ангарску, Березники, Красноярску, Магнитогорску, Норильску, Омску, Стерлитамаку, Салавату, Тольятти и Череповцу. Развернуть эти работы в городах Братске, Горьком, Липецке, Перми, Свердловске, Уфе, Челябинске, Нижний Тагил, Новокузнецке и Новосибирске;

- наладить серийное производство современных газоочистных и пылеулавливающих установок, приборов и средств автоматизации контроля за

загрязнением атмосферного воздуха от стационарных источников, а также приборов по контролю вредных веществ в отработавших газах автомобилей;

— развернуть работы по нормированию, регулированию и контролю выбросов от автомобильного транспорта. Разработать и внедрить начиная с 1991 года государственные стандарты на нормы выбросов для выпускаемых, а также новых моделей автомобилей на уровне норм, действующих в наиболее развитых странах;

— ускорить перевод автотранспорта на менее токсичные дизельное топливо, сжатый и сжиженный газ, внедрение специальных нейтрализаторов для отработавших газов двигателей автомобилей, создание диагностических постов и пунктов контроля технического состояния автомобилей. Обеспечить увеличение выпуска и применения неэтилированных бензинов к 1996 году до 80 процентов;

— предусмотреть в тринадцатой пятилетке значительное увеличение производства малозольных и малосернистых видов топлива, направлять его в первую очередь для использования в районы с напряженной экологической обстановкой.

В соответствии с обязательствами Советской Стороны, вытекающими из Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха, сократить к 1993 году выбросы окислов серы на 30% по сравнению с 1980 годом и снизить к 1994 году выбросы окислов азота до уровня 1987 года за счет проведения необходимых мероприятий в 51 автономной республике, краях и областях Европейской части РСФСР.

Во исполнение Межправительственного соглашения между СССР и Финляндией уменьшить не позднее 1995 года на территориях Карельской АССР, Ленинградской и Мурманской областей выбросы окислов серы на 50% от объемов 1980 года.

Разработать и осуществить совместно с министерствами и ведомствами СССР комплекс исчерпывающих мер по усилению безопасности эксплуатации атомных электростанций, принять участие в проведении экологической экспертизы проектов строящихся и планируемых к строительству АЭС и АТЦ.

В результате осуществления неотложных экологических мер вредные выбросы в атмосферный воздух от стационарных источников должны быть сокращены в целом по РСФСР на 8 млн. тонн, или на 21 процент (до 30 млн. т к 1996 году).

В тринадцатой пятилетке также предусматривается:

— значительно активизировать работу по сохранению и повышению плодородия земель. Увеличить в 1995 году по сравнению с 1988 годом внесение органических удобрений примерно на 25% и довести до 600—620 млн. тонн. В этих целях улучшить хранение и использование навоза, увеличить производство и повысить качество органических удобрений за счет широкого использования различного рода компостов (торфяных, торфо-навозных, навозно-земляных), сапропеля, осадков сточных вод, отходов сельскохозяйственного и промышленного производства. Обеспечить комплексное проведение работ по мелиорации и окультуриванию низкоплодородных земель, известкованию кислых и гипсованию солонцовых почв;

— изменить структуру капитальных вложений в мелиорацию земель за счет увеличения удельного веса работ по коренному улучшению и окультуриванию малоплодородных сельхозугодий. Усилить контроль за строгим соблюдением природоохранных требований в процессе строительства и эксплуатации мелиоративных систем, а также использования мелиорированных площадей; завершить строительство в колхозах и совхозах складов для хранения минеральных удобрений и ядохимикатов, обеспечить их применение в строгом соответствии с экологическими требованиями;

— обеспечить своевременное и качественное проведение всего комплекса организационно-хозяйственных, агротехнических, лесомелиоративных и гидротехнических мероприятий по борьбе с водной и ветровой эрозией почв на площади 67,4 млн. га в сроки и в объемах, предусмотренных генеральными схемами, разработанными в областях, краях и автономных республиках, и на этой основе прекратить дальнейшее разрушение сельскохозяйственных угодий эрозийными процессами;



— опережающими темпами вести рекультивацию земель, нарушенных горными и строительными работами, и осуществить ее за 1991—1995 годы на площади 550 тыс. га, за счет чего сократить площади отработанных и не-рекультивированных земель не менее чем на 30 процентов;

— разработать в 1990 году Генеральную схему размещения на территории РСФСР полигонов токсичных промышленных и твердых бытовых отходов на базе схем и проектов районной планировки территорий, развернуть их строительство в тринадцатой пятилетке в городах Астрахани, Владимире, Волгограде, Горьком, Грозном, Ижевске, Иваново, Йошкар-Оле, Калуге, Костроме, Кирове, Казани, Куйбышеве, Калининне, Махачкале, Москве, Нальчике, Орле, Оренбурге, Орджоникидзе, Пензе, Перми, Рязани, Саратове, Саранске, Туле, Тамбове, Уфе, Ульяновске, Чебоксары, Ярославле и некоторых других;

— принять меры по прекращению неконтролируемого вывоза отработавших приборов, изделий, токсичных отходов и материалов на полигоны твердых бытовых отходов и на свалки;

— ускорить внедрение технологий, обеспечивающих комплексное использование минеральных ресурсов, снижение ресурсоемкости национального дохода и повышение уровня извлечения основных видов полезных ископаемых при их добыче и переработке; увеличение объемов использования отходов добычи, переработки и обогащения полезных ископаемых;

— обеспечить строительство наиболее крупных объектов межотраслевого назначения по комплексному использованию минерального сырья в месторождениях полезных ископаемых, а также строительство и реконструкцию до 1995 года предприятий и производств по выпуску не менее 5,7 млрд. штук строительного кирпича в год с использованием углеродсодержащих отходов обоганительных фабрик;

— не разрешать, как правило, отвод земель под новые карьеры строительных материалов при неполном использовании пригодных для этих целей отходов горнопромышленного производства;

— усилить контроль за соблюдением предприятиями министерств и ведомств требований лесного законодательства, повысить их ответственность за рациональное использование лесосырьевых ресурсов, охрану и восстановление лесов, запретить с 1 января 1991 г. перерубы расчетных лесосек и с 1990 года — вырубку кедра, прекратить к 1996 году повсеместно молевой сплав леса;

— ускорить техническое перевооружение отраслей лесопромышленного комплекса, широкое производство и внедрение системы машин и механизмов, отвечающих экологическим требованиям, обеспечить заготовку древесины и другой лесной продукции в строгом соответствии с научно обоснованными нормами по принципу непрерывного пользования лесом за счет организации безотходных производств и восстановления изъятых ресурсов;

— осуществить комплекс неотложных мер по коренному улучшению противопожарной защиты лесов, разработать и утвердить в 1990 году Государственную программу лесовосстановления РСФСР, имея в виду обеспечить в 1991—1995 годах восстановление леса на площади не менее 9,6 млн. гектаров;

— разработать и осуществить программу создания системы особоохраняемых территорий, включая курортные зоны и зоны рекреации. Предусмотреть доведение к 1995 году площади заповедников и природных национальных парков до 2% от общей площади земель республики, а также развитие санитарно-оздоровительных зеленых зон и лесопарковых защитных поясов.

### **Основные направления охраны природы на 1996—2005 годы**

Главная задача этого этапа — коренное улучшение состояния водного и воздушного бассейнов, земель, лесов, растительного и животного мира, а также организация рационального использования природных ресурсов со строгим соблюдением экологических требований. Предстоит поэтапное сокращение до установленных нормативов вредных выбросов в окружающую среду, повышение качества воды в реках, озерах и прибрежных водах морей до пока-

зателей рыбохозяйственных водоемов. Рекультивация обработанных и загрязненных вредных выбросами земель.

Основными направлениями охраны воздушного бассейна в Российской Федерации на период 1996—2005 года являются:

сокращение выбросов вредных веществ в атмосферу не менее чем в 2 раза и снижение загрязнения атмосферы во всех городах и населенных пунктах до допустимого по санитарным нормам, доведение годовых объемов этих выбросов на конец периода до 18,7 млн. тонн, а от автотранспорта до 10,9 млн. тонн;

ввод в действие за этот период установок для улавливания и обезвреживания вредных веществ из отходящих газов общей мощностью 556,8 млн. куб. м газа в час;

достижение нормативного уровня предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в 2000 году 10 775 предприятиями (75% от общего объема выбросов) и в 2005 году — всеми предприятиями, расположенными на территории республики.

Снижение выбросов в атмосферу намечается за счет применения экологически чистых энергоносителей, в том числе нетрадиционных источников энергии, совершенствования технологии сжигания топлива, использования вторичных энергоресурсов, ликвидации неорганизованных источников загрязнения. Предусматривается, в частности:

повысить удельный вес электротранспорта — троллейбусов, скоростных трамваев и метро до 40—50% в общем объеме городских пассажирских грузоперевозок. Упорядочить движение транспорта в городах за счет внедрения автоматизированных систем управления, строительства объездных дорог, эстакад и подземных развязок;

осуществить программу централизации выработки тепла и электроэнергии на крупных ТЭЦ, оснащенных системами очистки отходящих газов с ликвидацией мелких котельных на твердом и жидком топливе, расположенных в жилых зонах;

обеспечить перевод тепловых электростанций и ТЭЦ на бессернистое и малосернистое топливо, внедрение систем очистки отходящих газов промышленных предприятий сорбционными и ионообменными методами, оснащение заводов по переработке нефти оборудованием, исключающим потери легких фракций нефтепродуктов.

В целях охраны и рационального использования водных ресурсов в 1996—2005 годах предполагается:

увеличить мощность очистных сооружений не менее, чем в 2 раза, обеспечив при этом полную очистку сточных вод. Прекратить к 2001 году сброс загрязненных сточных вод в водоемы;

довести объем оборотного водоснабжения в промышленности до 84%, а теплоэнергетике до 85 процентов;

сократить удельный расход воды на единицу продукции в промышленности на 39—35%, на производство 1 кВт·ч электроэнергии в теплоэнергетике на 50%, в орошаемом земледелии на 25%, снизить на этой основе лимит забора свежей воды из водоемов до 100 куб. километров;

завершить в основном работы по переводу сельских населенных пунктов на централизованное водоснабжение.

Для сохранения и повышения плодородия земель:

довести внесение органических удобрений до 800—850 млн. тонн в год и обеспечить на этой основе бездефицитный баланс гумуса в почве;

обеспечить проведение комплекса противозерозионных мероприятий на всей подверженной эрозии и эрозивно опасной площади сельскохозяйственных угодий — 113 млн. гектаров;

завершить создание целостной системы эффективных защитных лесных насаждений в эрозивно опасных зонах республики;

обеспечить рекультивацию нарушенных горными и строительными работами земель в объемах обработки к 2000 году;

довести защиту сельскохозяйственных культур от вредителей и болезней биологическим методом в защищенном грунте до 80—90% и в полевых условиях — до 40—50 процентов.

Осуществить лесовосстановление в 1996—2005 годах на площади 28,9 млн. гектаров. Увеличить лесистость территории до 46% и поднять удельный вес покрытой лесом площади до 67 процентов. Довести площадь зеленых зон городов в целом по РСФСР до 15,4 млн. га и обеспечить их увеличение на 2,1 млн. гектаров. Осуществить переход на преимущественно биологические методы защиты леса от вредителей и болезней, доведя удельный вес этих методов до 75% от всего объема лесозащитных работ.

Для воспроизводства рыбных ресурсов предусматривается ввести в действие рыболовные предприятия общей мощностью около 1 млрд. штук рыбы в год.

Повысить продуктивность охотничьих угодий за счет проведения комплекса экономических, охотоведческих и природоохранных мероприятий.

Расширить площади заповедников, национальных парков и других особо охраняемых территорий до оптимального уровня, в том числе к 2000 году — до 3% от общей территории РСФСР.

Основными направлениями охраны недр и рационального использования минерально-сырьевых ресурсов являются совершенствование техники и технологии извлечения полезных ископаемых и содержащихся в них компонентов, комплексное их использование на основе разработки и широкого внедрения ресурсосберегающих технологических процессов, создания малоотходных и безотходных производств и комплексов. В соответствии с этим предстоит обеспечить:

повышение уровня извлечения полезных ископаемых из недр при добыче и полезных компонентов из минерального сырья при его обогащении и металлургическом переделе;

повышение уровня использования нефтяного газа до 97,5%, а также извлечения сопутствующих компонентов (серы, гелия, этана, пропана и бутана) из нефтяного и природного газов;

доведение объемов использования отходов добычи, переработки и обогащения полезных ископаемых до 55% от их годового выхода, в том числе для производства строительных материалов не менее чем в 2 раза по сравнению с 1989 годом.

Выполнение намечаемых природоохранных мероприятий потребует выделения в 1991—2005 годах около 70 млрд. рублей капитальных вложений, или в среднем за год около 4,7 млрд. рублей. Это в 2 раза превышает объемы, предусмотренные в плане на 1990 год. Основными источниками покрытия указанных капитальных вложений наряду с централизованными государственными средствами станут также отчисления от прибыли предприятий и специализированные фонды охраны природы.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### ГОСТЫ ПО ОХРАНЕ ПРИРОДЫ

ГОСТ 17.1.3.04—82	Охрана природы. Гидросфера. Требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами
ГОСТ 17.1.3.06—82	Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков
ГОСТ 17.1.3.10—82	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами при транспортировании по трубопроводу
ГОСТ 17.1.3.11—84	Охрана природы. Общие требования охраны поверхностных вод от загрязнения минеральными удобрениями

Продолжение

ГОСТ 17.2.3.02—78	Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями
ГОСТ 17.22.03—77	Охрана природы. Атмосфера. Содержание окиси углерода в отработанных газах автомобилей с бензиновыми двигателями. Нормы и определения
ГОСТ 17.1.02—77	Охрана природы. Гидросфера. Классификация водных объектов
ГОСТ 17.1.3.02—77	Охрана природы. Гидросфера. Правила охраны вод от загрязнения при бурении и освоении морских скважин на нефть и газ
ГОСТ 17.1.3.05—82	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами
ГОСТ 17.1.3.06—82	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод
ГОСТ 17.2.3.01—77	Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов
ГОСТ 17.5.3.04—83	Охрана природы. Земли. Общие требования к рекультивации земель
ГОСТ 17.6.1.03—83	Охрана природы. Охрана и защита лесов. Термины и определения
ГОСТ 17.8.1.01—80	Охрана природы. Ландшафты. Термины и определения

**ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ (ПДК)  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ  
НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ**

Вещество	Концентрация вещества, мг/м <sup>3</sup>		Класс опасности
	максимальная разовая	среднесуточная	
Азота диоксид	0,085	0,085	2
Акролен	0,03	0,03	2
Акрилонитрил	—	0,03	2
Альдегид масляный	0,015	0,015	3
<i>n</i> -Амлацетат	0,10	0,10	4
Амилены (смесь изомеров)	1,5	1,5	4
Амины алифатические C <sub>15</sub> —C <sub>20</sub>	0,003	0,003	2
Аммиак	0,2	0,2	4
Ангидрид малеиновый	0,2	0,05	2
Ангидрид уксусный	0,1	0,03	3
Ангидрид сернистый	0,5	0,05	3
Анилин	0,05	0,03	2
Ацетальдегид	0,01	0,01	3

Вещество	Концентрация вещества, мг/м <sup>3</sup>		Класс опасности
	максимальная разовая	средне-суточная	
Ацетон	0,35	0,35	4
Ацетофенон	0,003	0,003	3
Бензол	1,5	0,8	2
Бутан	200	—	4
Бутилен	3,0	3,0	4
Бутадиен (дивинил)	3,00	1,00	4
Бутилацетат	0,10	0,10	4
Бутан	200	—	4
Винилацетат	0,15	0,15	3
Гексаметилендиамин	0,001	0,001	2
Гексан	60	—	4
Гексахлорциклогексан (гексахлоран)	0,03	0,03	1
Диметиламин	0,005	0,005	2
4,4-Диметилдиоксан-1,3	0,01	0,004	2
Диметилсульфид	0,08	—	4
Дихлорэтан	3,0	1,0	2
Диэтиламин	0,05	0,05	4
Изопропилбензол (кумол)	0,014	0,014	4
Кислота валерьяновая	0,03	0,01	3
Кислота серная	0,3	0,1	2
Кислота уксусная	0,2	0,06	3
Ксилол	0,2	0,2	3
Метилацетат	0,07	0,07	4
Кумола гидропероксид	0,007	0,007	2
$\alpha$ -Метилстирол	0,04	0,04	3
Метилметакрилат	0,01	0,01	4
Нафталин	0,003	0,003	4
$\beta$ -Нафтол	0,006	0,003	2
Пентан	100,0	25,0	4
Пиридин	0,08	0,08	2
Пропилен	3,0	3,0	3
Сероводород	0,008	0,008	2
Спирт изобутиловый	0,10	0,10	4
Спирт изопропиловый	0,60	0,60	3
Спирт метиловый	1,0	0,5	3
Спирт этиловый	5,0	5,0	4
Стирол	0,003	0,003	3
Тетрагидрофуран	0,2	0,2	4
Тетрафторэтилен	6,0	0,5	4
Толуол	0,6	0,6	3
Трихлорэтилен	4,0	1,0	3
Триэтиламин	0,14	0,14	3
Углерода оксид	3,0	1,0	4
Углерод четыреххлористый	4,0	2,0	2
Фенол	0,01	0,01	2
Фурфурол	0,05	0,05	3
Циановодород	—	0,01	2
Циклогексан	1,40	1,40	4
Циклогексанол	0,06	0,06	3
Этилацетат	0,10	0,10	4
Этилен	3,0	3,0	3
Этилена оксид	0,30	0,03	3
Эпихлоргидрин	0,20	0,20	2
Этилбензол	0,02	0,02	3

## МЕЖДУНАРОДНЫЕ СОГЛАШЕНИЯ, ДОГОВОРЫ, КОНВЕНЦИИ ПО ОХРАНЕ ПРИРОДЫ

Договор о запрещении испытаний ядерного оружия в атмосфере, в космическом пространстве и под водой (5.08.1963, 10.10.1963).

Договор о нераспространении ядерного оружия (1.07.1968, 5.03.1970).

Конвенция о запрещении военного или любого иного враждебного использования средств воздействия на природную среду (18.05.1977).

Конвенция о межконтинентальном шельфе (29.04.1958).

Конвенция об охране всемирного культурного и природного наследия (23.11.1972).

Международная конвенция о гражданской ответственности за ущерб от загрязнения нефтью (29.11.1969).

Международная конвенция о создании международного фонда для компенсации ущерба от загрязнения нефтью (18.12.1971).

Соглашение между Союзом Советских Социалистических Республик и Соединенными Штатами Америки о сотрудничестве в области охраны окружающей среды (23.05.1972).

Конвенция по предотвращению загрязнения моря сбросами отходов и других материалов (29.12.1972).

Договор между СССР и США об ограничении подземных испытаний ядерного оружия (3.07.1974, 31.12.1976).

Договор о запрещении размещения на дне морей и океанов и в их недрах ядерного оружия и других видов оружия массового уничтожения (11.02.1971, 18.05.1972).

## КАНЦЕРОГЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Класс	Канцероген	Наиболее чувствительная ткань	Практически неканцерогенные изомеры (аналоги)
Полициклические ароматические углеводороды	9,10-Диметил-1,2-бенз-антрацен	Кожа, мышцы, молочная железа	Антрацен
	7,12-Диметилбенз(α)-антрацен (ДМБА)		Фенантрен
	3-Метилхолоантрен (МХ)		—
	3,4-Бензпирен, бенз(α)пирен, бензпирен (БП)	Кожа, мышцы, молочная железа, легкие	1,2-Бензпирен
Гетероциклические ароматические углеводороды	1,2,5,6-Дибензантрацен	Кожа, мышцы, молочная железа	Пирен
	4-Нитрохинолин-1-оксид	Легкие, печень, соединительная ткань	—
	4-Нитрохинолин-N-оксид		—
	2-Нафтиламин	Эпителий мочевого пузыря	—
Ароматические амины	2-Аминофлуорен (АФ)	Печень, молочная железа, кишечник и др.	Флуорен
	2-Ацетиламинофлуорен (ААФ)		—
	4-Монометиламиноазобензол	Печень, молочная железа, кожа	—
Аминоазосоединения	N-Метил-п-аминоазобензол (МАБ)		—

Класс	Канцероген	Наиболее чувствительная ткань	Практически неканцерогенные изомеры (аналоги)
Нитросоединения	N,N-Диметил- <i>p</i> -(фенилазо)анилин (ДАБ)	Печень	—
	Диметилнитрозоамин	Почки, легкие, печень	—
	N-Нитрозодиметламин Диметилнитрозоамин Нитрозодиметиламин (ДЭНА)	Печень, легкие	—
Гепатотоксические яды	Четыреххлористый углерод	Печень	—
	Хлороформ	—	—
Эфиры карбаминной кислоты Соединения металлов	Этилкарбаматуреат	Легкие	Метилкарбамат
	Соединения бериллия, хрома (оксиды и др.) Ацетат свинца, соединения никеля (сульфид и др.)	Почки, соединительная ткань, кожа	—

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Охрана окружающей среды/Под ред. А. С. Брылова и К. Штродки. М.: Высшая школа, 1985. 288 с.
2. Дедю И. И. Экологический энциклопедический словарь. Кишинев: Гл. ред. Молдавской сов. энциклопедии, 1989. 406 с.
3. Об охране окружающей среды. Сборник документов партии и правительства 1917—1985 гг. 3-е изд. М.: Изд. политической литературы, 1986.
4. Ливчак И. Ф., Воронов Ю. В. Охрана окружающей среды. М.: Стройиздат, 1988. 192 с.
5. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник в двух частях/Под ред. С. Калверта и Г. М. Инглунда. М.: Металлургия, 1988. Ч. I. 760 с.; Ч. II. 711 с.
6. Уорк К., Уорнер С. Загрязнение воздуха. Источники и контроль. М.: Мир, 1980. 539 с.
7. Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 265 с.
8. Родионов А. М., Клаушин В. Н., Горочешников Н. С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512 с.
9. Кузнецов И. Е., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами химических предприятий. М.: Химия, 1979. 344 с.
10. Эльтерман Б. М. Охрана воздушной среды на химических и нефтехимических предприятиях. М.: Химия, 1985. 160 с.
11. Страус В. Промышленная очистка газов. М.: Химия, 1981. 616 с.
12. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Л.: Химия, 1986. 207 с.
13. Яковлев В. С. Хранение нефтепродуктов. Проблемы защиты окружающей среды. М.: Химия, 1987. 152 с.
14. Химия окружающей среды/Под ред. О. М. Бокриса. М.: Химия, 1982. 671 с.
15. Цыганков А. П., Сеинин В. Н. Циклические процессы в химической технологии. Основы безотходных производств. М.: Химия, 1988. 320 с.

16. *Гвоздев В. Д., Ксенофонтов Б. С.* Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков. М.: Химия, 1988. 112 с.
17. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов: Уч. пособие для вузов/Родионов А. И., Кузнецов Ю. П., Зенков В. В., Соловьев Г. С. М.: Химия, 1985. 352 с.
18. *Пирогов Н. Л., Сушон С. П., Завалко А. Г.* Вторичные ресурсы: эффективность, опыт, перспективы. М.: Экономика, 1987. 199 с.
19. *Раков Э. Г., Третьякова Л. Г.* Химия и химическая технология в решении глобальных проблем. М.: Химия, 1988. 175 с.
20. *Ибрагимов Г. З., Фадлулдинов К. С., Хисамутдинов Н. И.* Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти. М.: Недра, 1991. 384 с.



Учебное издание

**Белов** Петр Степанович,  
**Голубева** Ирина Александровна,  
**Низова** Светлана Алексеевна

**ЭКОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ  
ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ И ГАЗА**

Редактор *М. И. Дианова*  
Художественный редактор *Л. А. Леонтьева*  
Технический редактор *Е. Н. Крумштейн*  
Корректор *Т. С. Васина*

ИБ 2667

Сдано в набор 23.01.91. Подп. в печ. 19.06.91.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная № 2. Гарнитура  
Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16,0.  
Усл. кр.-отт. 16,0. Уч.- изд. л. 18,79. Тираж 4500.  
Заказ 763. Цена 3 р. 50 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,  
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2

Московская типография № 11,  
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1

*В книжном магазине № 8 «Техника» по адресу: 103031, Москва, ул. Петровка, д. 15 можно приобрести за наличный и безналичный расчет, а также наложенным платежом книги:*

- Адсорбция и пылеулавливание в производстве минеральных удобрений/**  
О. С. Ковалев, И. Н. Мухленов и др.— 14 л.— 1987 г., цена 80 к.
- Радикальная теломеризация/**Р. Х. Фрейдлина и др.— 20 л.— 1989 г., цена 4 р. 20 к.
- Дятлова Н. М. и др. Комплексоны и комплексонаты металлов.—** 40 л.— 1988 г., цена 6 р. 60 к.
- Махлис Ф. А., Федюкин Д. Л. Терминологический справочник по резине.—** 32 л.— 1989 г., цена 2 р.
- Барштейн Р. С., Сорокина И. А. Каталитическая поликонденсация.—** 18 л.— 1988 г., цена 3 р. 60 к.
- Базукин П. Г. Новые методы организации и нормирования труда в химической промышленности.—** 8 л.— 1988 г., цена 60 к.
- Царьков Г. А. Защита от коррозии оборудования в производстве химических волокон.—** 15 л.— 1988 г., цена 80 к.
- Бугасенко Л. Т., Кузьмин М. Г., Полак Л. С. Химия высоких энергий.—** 24 л.— 1988 г., цена 3 р. 90 к.
- Плетнев М. Ю. Косметико-гигиенические мощные средства.—** 20 л.— 1989 г., цена 1 р. 60 к.
- Лукьяненко В. М., Таранец А. В. Центрифуги.—** 20 л.— 1988 г., цена 1 р. 30 к.
- Сухарева Л. А., Кипнис Ю. Б. Защитные полимерные покрытия в производстве искусственной кожи.—** 18 л.— 1989 г., цена 1 р. 20 к.