

МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ЗАПАХОВ ИЗ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

В. ЗЕМЕЛЬКИН, генеральный директор, **А. ЗЕМЕЛЬКИН**, ООО «НПП «ДУБРАВА»
E-mail: nppdubrava@yandex.ru

ООО «НПП «ДУБРАВА» с 1992 г. выполняет проекты аспирационных и пневмотранспортных установок, а также разрабатывает экологические проекты для зерноперерабатывающих предприятий, в том числе по нормативам выбросов в атмосферу и по организации санитарно-защитной зоны. Поэтому нам хорошо знакомы проблемы отраслевых предприятий в отношении выбросов в атмосферу, в том числе выбросов дурнопахнущих веществ (ДПВ).

Если раньше достаточно было очистить выбросы от пыли, то теперь природоохранные организации под давлением населения, проживающего рядом с такими предприятиями, требуют удалять и запахи, присутствующие в выбросах. Вопрос удаления запахов из выбросов предприятий зерноперерабатывающей отрасли изучен мало, неизвестны даже названия ДПВ, образующих запахи. В этой статье мы попытаемся обратить внимание на эту проблему.

Как известно, запах рыбьего жира мало кого оставит равнодушным, причем мнение об этом запахе будет однозначным и конкретным. При производстве рыбных кормов используется сырье, выработанное, в том числе, из отходов производства и переработки рыбы — это рыбная мука и рыбий жир.

В процессе выработки комбикормов сырье подвергается нагреву (иногда до 90°C), в результате чего в технологическом и транспортном оборудовании значительно возрастает количество ДПВ, поступающих в системы аспирации. Типовые системы очистки воздуха в аспирационных установках на комбикормовых производствах оборудованы «сухими» пылеуловителями типа циклон или рукавный фильтр, не способными в полной мере очистить технологический воздух от ДПВ. В итоге они попадают в атмосферу.

На одном из передовых предприятий отрасли были выполнены, с привлечением квалифицированной организации, инструментальные измерения качественного и количественного состава выбросов из оборудования цеха по производству рыбных комбикормов. Измерения были проведены в воздушном потоке после очистки технологического воздуха в рукавном фильтре.

В составе этих выбросов обнаружены девять загрязняющих веществ.

Аммиак — бесцветный газ, легче воздуха (плотность — 0,7723 кг/м³ при 0°C); хорошо растворяется в воде — 70% при 0°C; является конечным побочным продуктом метаболизма аминокислот.

Современные экологические требования к предприятиям, в том числе комбикормовой промышленности, достаточно высоки и постоянно ужесточаются.

Триметиламин — бесцветный газ, легче воздуха (плотность — 0,632 кг/м³ при 0°C, T_{кип} = 2,90°C); хорошо растворим в воде — до 40%. Присутствием триметиламина обусловлен запах селедочного рассола. В концентрированном состоянии он очень похож на запах аммиака. В сильно разбавленном состоянии делается чрезвычайно неприятным, хотя он чувствуется не сразу, а лишь спустя некоторое время. Этот запах очень навязчив и длительно сохраняется кожей и волосами.

Триэтиламин — бесцветная жидкость с характерным рыбьим запахом (T_{кип} = 89,50°C, плотность — 728,0 кг/м³); ограниченно растворим в воде — 17%. Коррозионно агрессивен в отношении алюминия, цинка, меди и их сплавов в присутствии воды. Агрессивен для резины, пластика и полимерных покрытий (сильный растворитель). Пары триэтиламина тяжелее воздуха, поэтому стелятся по земле. Вещество умеренно опасное (3 класс опасности).

Метилмеркаптан (метантиол) — бесцветный газ с отвратительным запахом (T_{кип} = 5,9°C); плохо растворим в воде — до 2%. Вещество образуется в результате гниения белковых веществ, содержащих серу. Человеческий нос чувствует метантиол даже при концентрации 0,0001–0,0003 мг/м³. Самое дурнопахнущее вещество из известных веществ. Благодаря «вонючим» качествам метантиол добавляют к бытовому газу в качестве одоранта-индикатора для обнаружения утечки газа.

Гексан — бесцветная жидкость (T_{кип} = 68,74°C, плотность — 659,4 кг/м³); плохо растворим в воде; являясь органическим растворителем, применяется при производстве (экстрагировании) растительных масел.

Метилбутаналь — бесцветная жидкость (T_{кип} = 92,5°C); плохо растворим в воде. Встречается в различных эфирных маслах, в том числе мяты перечной, гвоздики, сандалового дерева и других. Обладает неприятным, резким, вызывающим кашель запахом.

Гексаналь — жидкость (T_{кип} = 128–131°C); плохо растворим в воде. Летучее органическое соединение, выделяемое продуктами питания с истекшим сроком год-

ности, в которых начался процесс окисления. Вещество высокоопасное (2 класс опасности).

Агидол-1 — бесцветное, летучее, легко возгораемое кристаллическое вещество ($T_{\text{кристал}} = 68,2^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{плавления}} = 70,0^{\circ}\text{C}$), нерастворимое в воде. Данным антиоксидантом (Е321) обрабатывается сырье (рыбная мука, рыбий жир, витамины) с целью консервации и сохранения каротина, витаминов и жиров от разрушения. Используется как кормовая добавка, профилактическое средство против болезней птицы, стимулятор роста животных.

Пыль комбикормовая — твердое вещество. Химический состав пыли зависит от вида и количества компонентов, входящих в состав комбикорма.

Характеристика веществ, обнаруженных в выбросах технологического воздуха, представлена в таблице.

Как видно из сказанного выше, ДПВ не только доставляют неприятные ощущения, но оказывают влияние на здоровье людей.

Для борьбы с ДПВ, то есть для очистки воздуха от дурнопахнущих веществ, успешно применяются четыре метода.

МЕТОД МАСКИРОВКИ

Метод маскировки основан на подмешивании к воздуху с ДПВ ароматических добавок (одоранты), которые маскируют неприятные запахи под более привычные, не вызывающие беспокойства у человека. Например, под хвойные, цветочные, древесные, иные нейтральные ароматы. В качестве ароматических добавок используются газовые или жидкостные одоранты, дымы-благония. Этот метод типичен для санитарно-технических помещений, бассей-

нов, бань, отелей, жилых помещений для маскировки неприятных запахов, в том числе запаха табачного дыма, кухонного чада.

Для распыления ароматических отдушек используют профессиональные диффузионные аппараты (рис. 1), преобразующие ароматическую жидкость в туманнообразное вещество. До 80% такого ароматического облака составляют микроскопические (не больше 2 мк)

сухие частицы, которые в процессе преобразования не подвергаются нагреву. Частицы постепенно заполняют собой все пространство, оставляя в помещении требуемый аромат. Если аромат правильно подобран, то он сохраняется долго благодаря тому, что его составляющие, перестраиваясь в классическую пирамиду, раскрываются не сразу, а постепенно. Первыми появляются ноты начального аромата, затем тона «сердца» и, наконец, базовый. Такая упорядоченная структура повышает эффект от использования ароматизатора.

В диффузионных аппаратах предусмотрена возможность программирования их на включение и выключение, уровня мощности, интервалов работы. Такие устройства характеризуются низким уровнем шума и энергопотребле-



Рис. 1. Профессиональный жидкостной ароматизатор типа «Арома» (Россия)

Загрязняющие вещества (ЗВ), обнаруженные в выбросах технологического воздуха

Код ЗВ	Наименование/ химическая формула	ПДК (максимально разовые), ОБУВ (норматив), мг/м ³	Класс опасности	Доля в выбросах, %	Характеристика запаха (CAS)
0303	Аммиак/ NH_3	0,20	4	3,7	Резкий характерный запах
1862	Триметиламин/ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0,15	4	0,068	Запах аммиака (при низкой концентрации — селедочный)
1863	Триэтиламин/ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0,14	3	5,49	Сильный рыбный запах, напоминающий аммиачный
1715	Метилмеркаптан (метантиол)/ CH_3SH	0,006	4	0,009	Сильный отвратительный запах, похожий на запах гнилой капусты
0403	Гексан/ C_6H_{14}	60,0	4	0,065	Слабый запах, напоминающий дихлорэтан (с эфирным запахом и сладким вкусом)
1339	Метилбутаналь (3-изовалериановый альдегид)/ $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	0,03	—	0,039	Обладает неприятным, резким, вызывающим кашель запахом
1307	Гексаналь (альдегид капроновый)/ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$	0,02	2	0,063	Неприятный запах (запах испорченной рыбы)
3241	2,6 Бис (1,1-диметил-этил)-4-метил-фенол (агидол-1)/ $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	2,0	4	28,7	Слабый запах
2911	Пыль комбикормовая	0,01	—	2,9	Специфический запах
Общий выброс				100,00	

ния. Устанавливаются они, как правило, в системе приточной вентиляции.

Метод маскировки удобен для применения в помещениях с замкнутым пространством. Он не уменьшает вредного воздействия на человека дурнопахнущих химических веществ, но позволяет уменьшить негативное восприятие работниками состояния воздушной среды производственного помещения.

Примеров ароматизации воздушных потоков, выбрасываемых в атмосферный воздух от технологического оборудования, обнаружить не удалось.

Метод маскировки — достаточно экономичный. Основные затраты при его применении потребуются для подбора аромата, который бы маскировал ДПВ и не составлял с ними более неприятной смеси. При невысокой стоимости одоранта текущие расходы на маскировку ДПВ незначительные — только на обслуживание устройств для распыления одоранта в помещении.

Метод маскировки применяют в случаях, когда концентрация маскируемых загрязняющих веществ в воздухе не превышает ПДК.

МЕТОД ОЗОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА

Озон — трехатомный кислород (O_3) — бесцветный газ с резким характерным запахом, тяжелее воздуха (для сравнения: плотность озона — $2,0 \text{ кг/м}^3$, воздуха — $1,2 \text{ кг/м}^3$). Озон является наиболее мощным из встречающихся в природе окислителей и способен разрушать большинство органических соединений. В то же время это единственный химический элемент, обладающий способностью восстанавливать чистоту воздуха. В мире его применяют для очистки воды от загрязнений, обеззараживания продовольственных продуктов от колоний грибов, бактерий, микроорганизмов и мелких насекомых, в том числе для дезинсекции зерна, а в последнее время озон используют для очистки воздуха помещений и промышленных выбросов.

Применяя озон, необходимо помнить, что это чрезвычайно опасное вещество (1 класс опасности). ПДК озона в воздухе рабочей зоны должна составлять не более $0,1 \text{ мг/м}^3$; в атмосферном воздухе населенных мест максимально разовая концентрация — $0,16 \text{ мг/м}^3$; среднесуточная — $0,03 \text{ мг/м}^3$. Предел чувствительности озона человеком, то есть порог человеческого обоняния, около $0,01 \text{ мг/м}^3$. В иностранной технической литературе концентрацию принято обозначать в частицах на миллион — *ppm*, где $1 \text{ ppm} = 2,144 \text{ мг/м}^3$ (при 20°C и 760 мм рт. ст. , или $101,3 \text{ кПа}$). Низкий предел чувствительности озона позволяет человеку своевременно почувствовать опасность и покинуть загрязненную озоном зону.

Наиболее опасное воздействие озон имеет на органы дыхания — вызывает раздражение слизистых оболочек и дыхательных путей вплоть до повреждения тканей; на холестерин в крови человека влияет с образованием нерастворимых форм, приводящих к атеросклерозу; на органы размножения самцов всех видов животных, в том числе

человека, — вдыхание озона убивает мужские половые клетки и препятствует их образованию.

Основная особенность озона — его нестабильность при нормальной температуре. Озон образуется из кислорода, поглощая при этом тепло, и наоборот: при разложении он переходит в кислород, выделяя тепло (подобно горению).

Механизм распада озона, в котором участвуют гомогенные (только газы) и гетерогенные (газ и твердое (жидкое) вещество) системы, сложен и зависит от условий протекания. Так, разложение его ускоряется в гомогенных системах в присутствии газообразных добавок (окислы азота, хлор и др.), а в гетерогенных системах — металлов (ртуть, серебро, медь и др.) и их окислов (железо, медь, никель, свинец и др.).

При высоких концентрациях озона (более 9%, весовых) реакция окисления им вещества происходит с взрывом. При концентрации озона менее 9% взрывного его разложения не происходит, образуется значительное количество тепла. В связи с этим знание свойств озона и соблюдение мер предосторожности при работе с ним очень важно.

Низкие температуры способствуют сохранению озона в воде и воздухе. Например, в воде при температуре 15°C озон сохраняется 30 мин, при 35°C — 8 мин. В воздухе при температуре -25°C озон сохраняется 8 сут, при 20°C — 3 сут. Данные о распаде озона, особенно при плюсовых температурах, достаточно противоречивы. В практических рекомендациях по озонированию помещений говорится, что время распада озона равняется времени озонирования и еще 30 мин. То есть если озонирование проводилось в течение часа, то входить в помещение (без дополнительного проветривания) безопасно через 1 ч 30 мин.

Окислительные способности озона изучены хорошо. Все химические вещества условно можно разбить на восемь групп, и все они (кроме одной) реагируют с озоном, образуя безвредные соединения:

- органические кислоты, алкалоиды, альдегиды (гексанааль, метилбутаналь), фенолы (агидол-1) и кетоны распадаются на углекислый газ, воду в виде пара и свободный кислород;
- ароматические вещества (бензол, гексан и камфора) распадаются на углекислый газ, воду в виде пара и свободный кислород;
- алифатические (жирные) вещества (бутан и минеральные спирты) распадаются на углекислый газ, воду в виде пара и свободный кислород;
- хлориды распадаются на углекислый газ, воду в виде пара, оксид хлора и свободный кислород после распада промежуточного хлоридного соединения;
- соединения азота (аммиак) и амины (триэтиламин, триметиламин) распадаются на углекислый газ, воду в виде пара и свободные азот и кислород;
- соединения серы (метилмеркаптан) распадаются на углекислый газ, воду в виде пара, сернистый ангидрид или триоксид серы и свободный кислород (возможно, азот);

- другие органические вещества (например, комбикормовая пыль), алкалоидные силикаты и неионизированные детергенты распадаются на углекислый газ, воду в виде пара и свободный кислород;

- не реагентные вещества, такие как оксид кальция, оксиды титана и кремния и т.п., в реакцию с озоном не вступают.

Все загрязняющие вещества и ДПВ, находящиеся в выбросах цеха по производству рыбных кормов, входят в состав первых семи групп и могут быть окислены озоном до безопасных веществ.

Для получения озона используют специальные устройства — генераторы озона или озонаторы, в которых озон получают под действием электрического разряда, создаваемого высоким напряжением — 5–50 кВ при малом токе — около 600 мА. В зависимости от типа электрического разряда (тихий, барьерный или коронный) озонаторы по-разному называются. Например, устройства, в которых применяется коронный разряд, часто называют плазмогенераторами, так как озон образуется в результате низкотемпературного плазменного разряда в околоповерхностном слое изолятора разрядника. Реакция получения озона проходит с потреблением значительного количества тепла: $3O_2 + 68 \text{ ккал/моль} (285 \text{ кДж/моль}) \rightarrow 2O_3$. Обратная реакция перехода озона в кислород и реакция окисления озоном проходит с выделением тепла, что необходимо учитывать при использовании озонаторов.

На рисунке 2 показана плазменная камера озонного фильтра (озонатора) OAS 50-600 фирмы APP (Норвегия).

Озонаторы не следует путать с ионизаторами (такими как люстра Чижевского). Это разные приборы. Ионизаторы сообщают дополнительный отрицательный электрический заряд молекулам воздуха и при правильной настройке генерировать озон не должны.

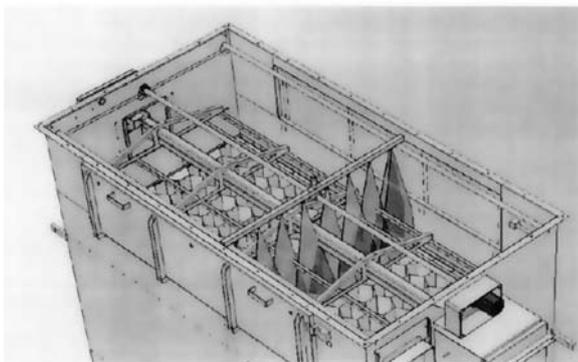


Рис. 2. Плазменная камера озонного фильтра (озонатора) OAS 50-600 фирмы APP (Норвегия)

Известно несколько методов промышленного получения озона из атмосферного окружающего воздуха или кислорода. Озонаторы, в которых в качестве «сырья» используется неосушенный окружающий воздух, оснащены специальными разрядными ячейками так называемого открытого типа. Это предполагает поступление воздуха из помещения непосредственно в зону разряда без предварительной подготовки. У таких приборов производительность и ресурс работы зависят в первую очередь от влажности воздуха в помещении, его температуры и степени запыленности. При этом прослеживается четкая зависимость: чем более сух, прохладен и чист воздух, тем более эффективно и безаварийно работают генераторы озона, обеспечивая высокую концентрацию этого газа. Зависимость производительности озонатора от влажности и температуры воздуха в нем показана на рисунке 3.

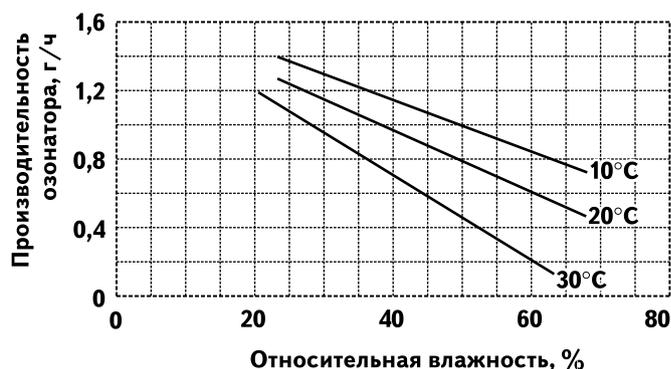


Рис. 3. Зависимость производительности озонатора от влажности и температуры воздуха в нем

Выпускаемые промышленностью генераторы, вырабатывающие озон из неосушенного воздуха, имеют производительность 0,5 г; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 г озона в час. Примером может служить озонный фильтр (озонатор) OAS 50-600 (рис. 4).

В озонаторах, в которых используется осушенный воздух, физический процесс образования озона в электрическом разряде идет эффективнее, и, соответственно, у них более высокая производительность. Вырабатывают такие аппараты 3,0 г; 6,0; 10; 20; 30 и более грамм озона за час работы или в среднем 1,5–2,5% (весовых). В этом случае воздух предварительно поступает в адсорбционный осушитель. После обработки он практически не содержит пыли и влаги (точка росы такого воздуха составляет от –40 до –50°C).

Озонаторы, вырабатывающие газ даже из осушенного окружающего воздуха, имеют свои недостатки. Несмотря на использование закрытых разрядных ячеек, в которые поступает предварительно подготовленный воздух, для их эффективной работы важно охлаждение изоляторов ячеек. Воздух для охлаждения забирается из помещения, в котором установлен озонатор. Если воздух влажный и запыленный, на поверхности ячеек возможно образование конденсата и токопроводящего грязевого налета, что

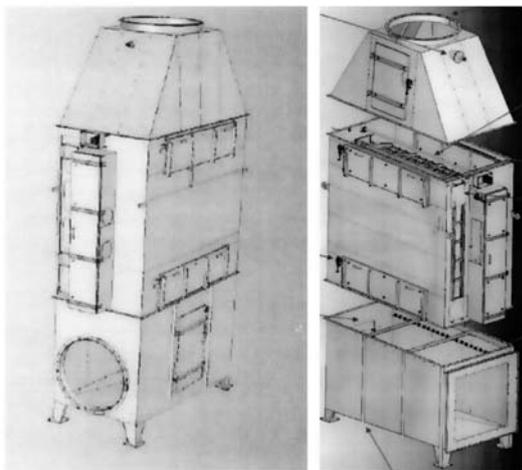


Рис. 4. Озоновый фильтр (озонатор) OAS 50-600 фирмы APP. Работает на неосушенном технологическом (очищаемом) воздухе

может привести к дуговому пробою, так как для получения электрического разряда используется высокое напряжение. Кроме того, повышенная окружающая температура также не способствует эффективному охлаждению разрядных ячеек, что в итоге снижает общую производительность озонаторов. Для охлаждения разрядных ячеек применяют систему водяного охлаждения. Это позволяет более эффективно предотвратить термическое разложение образующегося озона и не допустить загрязнения разрядных ячеек, но усложняет конструкцию озонатора.

При получении озона из воздуха вместе с озоном образуются оксиды азота (NO_2 , N_2O , N_2O_5), их суммарное количество может достигать 10% производимого озона. Реагируя с парами воды, оксиды азота образуют азотную кислоту, которая вызывает разрушение внутренних элементов аппаратуры и воздуховодов.

Важное значение имеет правильная настройка обслуживания озонатора, так как при увеличении мощности электрического разряда количество окислов азота увеличивается. С этим обстоятельством связан эффект «отравления» разряда, состоящий в появлении цепочек реакций взаимодействия атомов кислорода и молекул окислов азота, которые приводят почти к полному разложению вырабатываемого озона.

На рисунке 5 показан озонатор фирмы Vedeco (Германия) большой мощности — 14–300 кг/ч, работающий на атмосферном воздухе.

В последнее время в мировой практике появилась тенденция получения озона из кислорода с помощью барьерного разряда. Этот способ наиболее эффективный и позволяет получить большее количество озона на единицу затраченной электроэнергии.

Процесс синтеза озона в барьерном разряде состоит из двух стадий. На первой стадии в исходном газе происходит диссоциация молекулярного кислорода, на второй — образование озона из атомарного кислорода. На обеих

стадиях, наряду с перечисленными прямыми процессами, существуют и обратные процессы — с противоположной направленностью. При этом не вся мощность барьерного разряда идет на получение озона. Наибольшая ее часть расходуется на тепловые потери.

Количественное соотношение между полезной и бесполезной затраченными мощностями барьерного разряда сильно зависит от состава используемого газа. Так, в случае получения озона из кислорода на синтез озона затрачивается 12–14% всей мощности озонатора, в случае использования атмосферного воздуха — не более 8%.

Ранее в зарубежной, а сейчас и в отечественной практике все чаще применяют метод получения озона из кислорода. Для этого используют жидкий кислород в баллонах или кислород, полученный на месте его применения в специальных установках (рис. 6). В первом случае озон имеет очень высокую чистоту (до 99,5%) и содержит минимальное количество примесей. Такой озон, как правило, используется для медицинских целей.

Второй способ получения озона наиболее экономичный и по этой причине наиболее распространенный. В этом случае озонаторная установка состоит из четырех функциональных блоков:

- установки для получения и подготовки исходного газа-кислорода;
- генератора озона с электрическим источником питания;
- контактного реактора;
- аппарата разложения остаточного озона.

В установке для получения газа-кислорода происходит разделение атмосферного воздуха по принципу выборочной адсорбции компонентов воздуха специальными подобранными сорбентами.

В настоящее время широкое применение находят аппараты короткоциклового адсорбции — современного и



Рис. 5. Озонатор фирмы Vedeco (Германия) мощностью 14–300 кг/ч, работающий на атмосферном воздухе



Рис. 6. Озонаторы типа OG-O (Россия), работающие на кислороде

эффективного метода получения кислорода из воздуха с использованием цеолитовых «молекулярных фильтров». Принцип их работы заключается в том, что поры цеолита, обладающие разной проницаемостью для различных веществ, задерживают азот и пары воды, в то время как кислород проходит сквозь них беспрепятственно. Метод короткоциклового адсорбции позволяет создавать концентраторы кислорода в широком диапазоне производительностей.

Генератор озона — устройство, в котором озон образуется в результате электрических разрядов. Контактный реактор — устройство для подачи озона в очищаемую среду (воду или воздух). При более высоких концентрациях озона требуемое время удержания обрабатываемой воды в контактном реакторе уменьшается. Известна зависимость времени экспозиции озона в воде от концентрации озона и количества удаляемых загрязнителей. Для воздушных потоков, очищаемых озонем, такие сведения отсутствуют. На рисунке 7 изображен контактный реактор озонатора Aerox-Injector фирмы Aerox B.V. (Голландия).

Аппарат разложения остаточного озона — это аппарат термokatалитического или термического типа, который предназначен для снижения концентрации остаточного озона, выбрасываемого в атмосферу, до безопасной для населения величины. Могут использоваться также угольные фильтры.

Озонирование — это эффективный процесс очистки воздуха с невысокой концентрацией загрязняющих веществ в замкнутых помещениях (больницы, лаборатории, рабочие помещения). Такое применение озона достаточно хорошо изучено. Известно время реакции и количество озона, требуемые для полной очистки воздуха помещения от загрязняющих веществ. Однако применение озона для очистки промышленных выбросов с большим расходом очищаемого воздуха изучено пока недостаточно. Отсутствует достоверная информация о температурных условиях, времени реакции окисления озонем химических веществ, требуемом количестве озона применительно к конкретным загрязняющим веществам, в том числе к ДПВ, находящимся в выбросах комбикормовых предприятий.

Как уже было сказано, озонирование — это процесс окисления химических веществ («холодное горение»), то есть оно относится к химическим реакциям, которые протекают во времени и при определенных условиях. Если количество озона меньше требуемого или недостаточно времени на химическую реакцию окисления, то химическое вещество не окисляется и в непрореагированном состоянии остается в очищаемом воздушном потоке. В таком виде оно выбрасывается в атмосферу, где процесс окисления становится неконтролируемым и неопределенным. При этом сохраняется негативное воздействие таких выбросов, в том числе запахов. ■



Рис. 7. Контактный реактор озонатора Aerox-Injector фирмы Aerox B.V. (Голландия) для подачи озона в воздушный поток в воздуховоде

Продолжение в следующих номерах