

Очистка и переработка отходов

УДК 628.474:658.567.1

**Собченко А.А., Костокрыз К.П.,
Хвастухин Ю.И., Роман С.Н.**

Институт газа НАН Украины, Киев

Использование отходов маслопереработки в котельной масложирового предприятия

Приведены результаты анализа существующих способов утилизации отработанных маслосодержащих сорбентов и результаты лабораторных исследований по термическому обезвреживанию таких отходов. Показана практическая реализация технологии утилизации маслосодержащей глины. Описана введенная в эксплуатацию опытно-промышленная линия на масложировом комбинате. Проанализированы результаты и особенности термической утилизации, выявленные при промышленной эксплуатации технологической линии. Предложены методы ее усовершенствования.

Ключевые слова: маслосодержащие отходы, вращающаяся печь, отбельная глина, термическое обезвреживание отходов.

Наведено результати аналізу існуючих способів утилізації відроблених олієвмісних сорбентів та результати лабораторних досліджень з термічного знешкодження таких відходів. Показано практичну реалізацію технології утилізації олієвмісної глини. Описано введено в експлуатацію дослідно-промислову лінію на олієжировому комбінаті. Проаналізовано результати та особливості термічної утилізації, які було виявлено при промисловій експлуатації технологічної лінії. Запропоновано шляхи її вдосконалення.

Ключові слова: олієвмісні відходи, обертова піч, відбільна глина, термічне знешкодження відходів.

Мировой объем переработки десяти основных масличных культур около 350 млн т, из них подсолнечное масло составляет около 10 млн т, причем наблюдается стабильный и достаточно быстрый прирост [1].

Производство растительного масла в Украине является мощной отраслью агропромышленного комплекса, которая объединяет производителей семян и масложировой продукции. Основным видом масел на украинском рынке

остаётся подсолнечное (70 % всего оборота рынка), на втором месте — пальмовое масло (20 % общего объема продаж). Все остальные виды растительных масел суммарно занимают 10 % рынка. Производство растительных масел осуществляется на предприятиях масложировой промышленности, там же производятся маргарин, майонез, глицерин, мыло и моющие средства на жировой основе, олифы и некоторые другие продукты, при производстве которых

используются растительные масла в качестве сырья. В Украине в 2012 г. планируется произвести 3,5 млн т подсолнечного масла, из них на экспорт 2,9 млн т, что составляет около 30 % мирового объема [2].

Технология очистки растительных масел и гидрированных жиров включает такие этапы, как отбеливание и фильтрация. В качестве адсорбентов широко применяются бентонитовая глина и диатомитовые фильтровальные порошки. Количество адсорбента зависит от содержания в масле красящих веществ, требуемой степени осветления и колеблется от 0,2 до 4 %. В зависимости от технологии на 1 т растительного масла используется 12–15 кг отбелочной глины [3]. В результате около 100 тыс. т/год замасленного отработанного сорбента остается после производства на предприятиях масложировой отрасли. Согласно государственному классификатору отходов, такие отходы относятся к IV классу опасности [4]. В зависимости от технологического процесса содержание масла в отбелочных глинах после их выработки может достигать 75 %. Так как масло, содержащееся в отходах производства, является низкокалорийным горючим, то для них необходимы соответствующие способы утилизации. Уже при относительно небольшом повышении температуры начинается выход летучих из замасленной глины и возможно самовозгорание, что представляет определенную опасность.

Кратко описать способы утилизации, можно разделив их на три основных направления.

1. Захоронение. При невысокой энергоёмкости процесса, малых затратах труда и невысокой стоимости оборудования полигона твердых бытовых отходов существуют экономические и экологические недостатки. При доступе кислорода воздуха на развитой поверхности бентонитов начинается интенсивное окисление, приводящее к самовозгоранию. Происходит неконтролируемое горение отходов с выбросом в атмосферу значительных количеств вредных газов и других веществ.

2. Использование. Изготовление на основе отходов бытовых чистящих паст для мытья рук, чистки раковин, моющих средств. Однако при вводе в рецептуру мыла более 2 % отработанной глины наблюдается специфическое изменение его внешнего вида. Использование в производстве строительных материалов целесообразно в экологическом плане, но не востребовано по экономическим соображениям.

Использование в качестве кормовых добавок в количестве 3 % от сухого веса рациона увеличивает продуктивность животных и сни-

жает затраты кормов, однако этот метод использует малую часть реального объема отходов.

Доизвлечение жиров и использование их для получения олифы в производстве лаков, красок с последующим использованием маложириного сухого остатка в качестве сырьевых материалов в производстве асфальта, бетона, кирпича не востребовано по экономическим причинам.

3. Восстановление и регенерация. Обработка отработанных отбелочных глин раствором соды под давлением или с использованием органических растворителей дает возможность повторно использовать адсорбент (сохраняется до 80 % начальной активности), но требует создания полноценного химического производства, которое является экологически опасным.

Самый простой метод восстановления заключается в управлении выжигании маслосодержащих компонентов с целью повторного использования адсорбента. Однако с каждым циклом выжигания снижается активность глины и уменьшается ее количество в результате уноса глины с отходящими дымовыми газами. При нагревании отбелочной глины до 600 °С кристаллическая структура ее разрушается, после чего глина теряет свои поглощающие свойства, а при повышении температуры обжига до 900 °С отработанная отбелочная глина оплавляється, что препятствует проникновению кислорода внутрь комков и, следовательно, полному выжиганию маслосодержащих компонентов [5].

Наиболее простым методом является утилизация термическим обезвреживанием замасленной отбелочной глины с использованием полученного тепла для технологического процесса предприятия.

Для проведения экспериментов по термическому обезвреживанию на действующих предприятиях маслопереработки Украины были отобраны пробы замасленной глины по 3–5 кг каждая. В первой серии было 4 пробы, во второй — 5. Названия условны и свидетельствуют о виде перерабатываемого растительного масла и характере технологической операции, отходом которой являлась та или иная проба замасленной глины.

Из каждой пробы отбирались по 3 навески массой около 10 г, которые помещались в разогретую до 850 °С печь и выдерживались в ней 2 ч. В каждом эксперименте производили взвешивание самого тигля, тигля с навеской до прокалывания и после него. Данные усреднялись, и по усредненным величинам потерь при прокалывании (п.п.п.) и соответственно зольности рассчитывали содержание масла в исходных пробах и Q_p^H .

Растительные масла представлены в основном ненасыщенными жирными кислотами: олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$ и линолевой $C_{17}H_{31}COOH$ [6]. Считая, что они содержатся примерно в равных долях, в качестве расчетной химической структуры принимаем $C_{17}H_{32}COOH$.

Для определения Q_p^H в лабораторных условиях с минимальным набором оборудования той или иной маслосодержащей отбеленной глины можно рекомендовать такую зависимость, которая используется в практике углехимических лабораторий [7], МДж/кг:

$$Q_p^H = 37,3 \cdot (100 - K_{MM} \cdot AP) / 100, \quad (1)$$

где 37,3 МДж/кг — теплота сгорания растительного масла; K_{MM} — коэффициент минеральной массы (для отбеленных глин $K_{MM} = 1,16$); AP — зольность, %.

Для того, чтобы определить величину AP, достаточно лишь прокалить пробу той или иной замасленной отбеленной глины в муфельной печи при 850 °С.

В замасленной отбеленной глине содержание масла составляет 25–60 %. По результатам термобариметрического анализа, в отбеленной глине содержится около 13 % поверхностной и связанной влаги. Потери влаги из отбеленной глины при оптимальной температуре (800 °С) процесса сжигания составляют 12,6 %. Опытные и расчетные данные приведены в таблице. Для расчета Q_p^H пользовались уравнением (1).

Таким образом, величина потерь при прокаливании отходов маслосебяработки лежит в диапазоне п.п.п. = 65,6–34,1 %, содержание масла $M = 60,45$ –24,4 %, низшая теплота сгорания $Q_p^H = 8,8$ –22,4 МДж/кг.

Метод термической утилизации замасленных отходов был предложен нами для реализации на ОАО «Ильичевский масложиркомбинат» для обезвреживания маслосодержащих отходов в количестве 13 т/сут. Для подтвержде-

Характеристики отходов маслосебяработки

| Исследуемая проба | п.п.п., % | M, % | Q_p^H , МДж/кг | AP, % |
|--|-----------|-------|------------------|-------|
| Отходы фильтрации масла: | | | | |
| пальмового | 65,6 | 60,45 | 22,4 | 34,4 |
| кокосового | 59,9 | 53,9 | 19,9 | 40,1 |
| подсолнечного | 34,1 | 24,4 | 8,8 | 65,9 |
| соевого | 56,2 | 49,5 | 18,4 | 43,8 |
| Фильтровальный осадок после отбеливания: | | | | |
| 1-го | 44,58 | 36,28 | 13,4 | 55,42 |
| 2-го | 55,86 | 49,26 | 18,3 | 44,14 |
| Отработанный катализатор | 52,85 | 44,95 | 16,9 | 47,15 |
| Остаток маслосебярационно-го завода: | | | | |
| после выморозки | 60,29 | 51,3 | 20,2 | 39,71 |
| после отбеливания | 47,09 | 39,19 | 14,6 | 52,91 |

ния целесообразности использования именно выжигания и для определения конструкции рабочего агрегата, в котором будет производиться обжиг, были проведены лабораторные исследования, результаты которых кратко описаны в работе [8]. Эксперименты показали, что некоторые отходы фильтровальных глин способны к агломерации при 900 °С из-за содержащихся в них легкоплавких неорганических компонентов. Разработана установка для утилизации [9] и спроектирована технологическая линия (рис.1).

За основу конструкции линии утилизации был принят футерованный вращающийся цилиндр — вращающаяся топка. Дымовые газы после вращающейся топки поступают в горячий циклон, в котором, помимо осаждения пылевидных частиц глины, идет доокисление органических веществ.

Для управления процессом обжига и поддержания температуры на уровне 850 °С используются разработанные в Институте газа НАНУ теплогенератор с горелкой и система автоматического управления (САУ) процессом обжига. САУ теплогенератора не только регу-

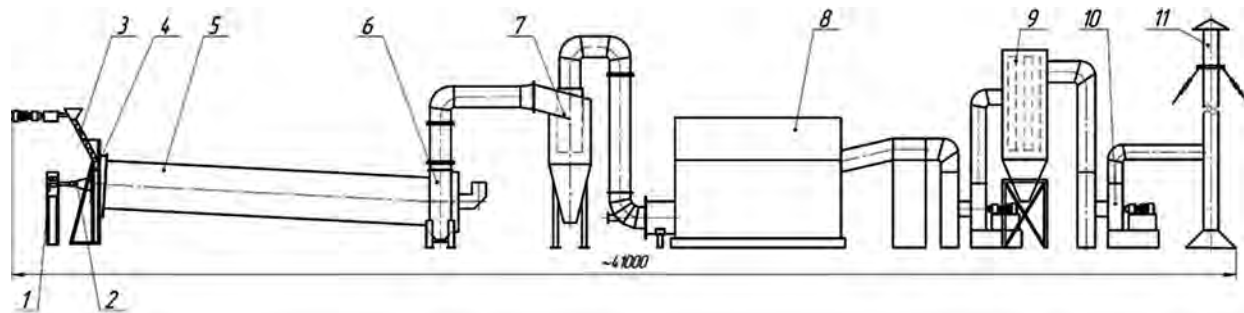


Рис.1. Технологическая линия термического обезвреживания замасленных отходов: 1 — щит управления; 2 — горелка газовая; 3 — питатель шнековый; 4 — стенка с загрузочной головкой; 5 — вращающаяся печь; 6 — выгрузочная головка; 7 — горячий циклон; 8 — котел-утилизатор; 9 — фильтр рукавный; 10 — дымосос; 11 — труба дымовая.

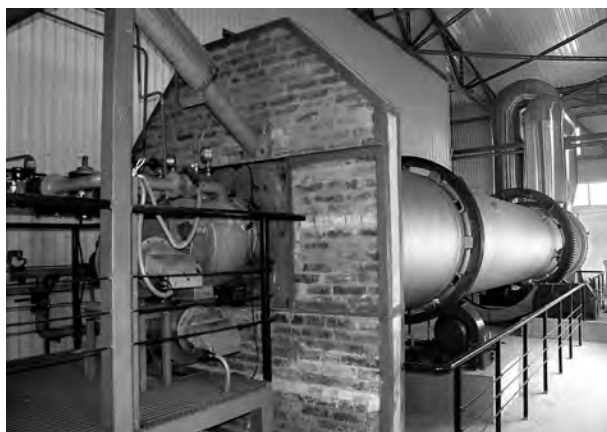


Рис.2. Линия термического обезвреживания маслосодержащих отходов.

лирует температуру на выходе из вращающейся топки, но и обеспечивает «подсветку» топливосодержащего отхода для предупреждения погасания пламени.

После циклона дымовые газы направляются в котел-утилизатор, в котором происходит охлаждение продуктов сгорания с целью использования тепловой энергии для подогрева или выработки пара, который может быть использован для технологических нужд предприятия. Затем охлажденные дымовые газы поступают на очистку в рукавный фильтр. Зольный остаток из печи, горячего циклона и рукавного фильтра подлежит захоронению или утилизируется, как обычные золы и шлаки в производстве строительных материалов.

Установка термического обезвреживания и выработки технологического пара смонтирована на ЗАО «Ильичевский масложировой комбинат» и введена в эксплуатацию в конце 2009 г. (рис.2). Однако в связи с неполной загрузкой производственных мощностей комбината установка работает на 50–60 % запланированной мощности.

Технические характеристика действующей линии приведены ниже:

| | | |
|---|---|---------|
| Производительность по утилизируемому продукту, кг/ч | – | 300–600 |
| Содержание жиров, % | – | 30–40 |
| Температура обезвреживания, °С | – | ≈ 850 |
| Температура отходящих газов, °С | – | < 130 |
| Состав дымовых газов: | | |
| пыль, мг/м ³ | – | < 20 |
| СО, NO _x , млн ⁻¹ | – | < 100 |
| Производительность по пару P = 12 атм, т/год | – | до 1,8 |

При эксплуатации опытно-промышленной линии на масложировом комбинате в технологии термического обезвреживания выявлены по-

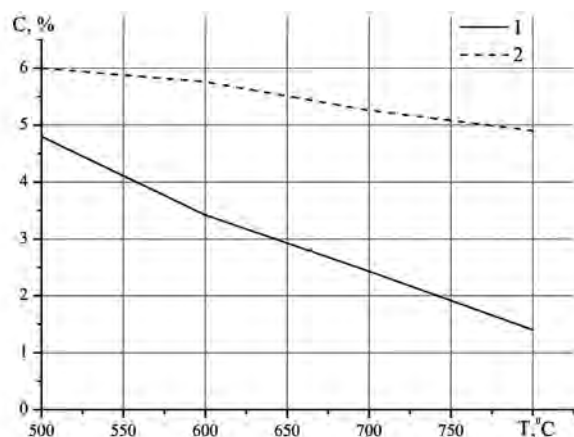


Рис.3. Зависимость содержания остаточного углерода в отходах от температуры горения: 1 – в воздухе; 2 – в паровоздушной смеси (1 кг воздуха + 0,2 кг пара).

вышенное сажеобразование и агломерация обожженного продукта за счет неравномерности температурных полей при постоянно изменяющейся нагрузке. Для решения этих проблем было предложено диспергировать загружаемые отходы паром, тем самым более равномерно распределяя их по объему вращающейся топки [10]. Добавление пара в факел распыла также снижает сажеобразование.

Проведенные эксперименты позволили получить графическую зависимость (рис.3), из которой видно, что содержание остаточного углерода после введения пара в установку термического обезвреживания снизилось приблизительно в 3 раза.

Возможна доработка конструкции установки термического обезвреживания – разработка конструкторской документации на загрузочный узел с паровым распылом вращающегося барабана для топливосодержащих отходов и предтопок для котла-утилизатора, где в качестве топлива будут использоваться отходы масел.

В результате замены части топлива (природного газа) замасленной глиной с содержанием масла около 40 % в котельной масложирового комбината при выходе на полную проектную мощность обеспечивается экономия около 2 млн м³/год природного газа.

Выводы

На предприятиях масложировой отрасли Украины ежегодно образуется до 100 тыс. т замасленного отработанного сорбента – отхода, относящегося к IV классу опасности. В настоящее время отсутствует рациональная технология их утилизации. В ходе работ, проводимых Институтом газа на ОАО «Ильичевский масло-

жировой комбинат», была разработана и введена в эксплуатацию опытно-промышленная линия по утилизации таких отходов посредством их контролируемого сжигания с использованием полученной теплоты в котле-утилизаторе для выработки технологического пара. Опытно-промышленная эксплуатация выявила некоторые узкие места технологии. Дальнейшие лабораторные исследования позволили предложить пути усовершенствования технологии — снижение сажеобразования и агломерации при термическом обезвреживании отхода его диспергацией паром на входе во вращающуюся обжиговую печь. При выходе на полную проектную мощность линии утилизации ожидается экономия около 2 млн м³/год природного газа за счет его замены утилизируемым отходом.

Список литературы

1. Масло Украины. Новости отрасли (за 2007-06-06) [Электронный ресурс] / Агентство промышленных новостей. — К.: АПН, 2007 — Режим доступа: <http://www.ukroliya.kiev.ua/news/12550>.
2. Финансовые новости Украины. Финансы (за 13-12-2011 10:01) [Электронный ресурс] / Фин-Монитор. — Режим доступа: <http://finmonitor.com.ua/news/3360-dolya-ukrainy-na-mirovom-gynke-podsolnechnogo-masla-v-tekuschem-mg-sokratitsya-na-68-pp-do-516-usda.html>.
3. Золочевский В.Т., Деревенко В.В. Ресурсосберегающая технология рафинации растительных масел // X Междунар. конф. «Масложировая индустрия — 2010», Санкт-Петербург, 2010. — СПб., 2010. — С. 40–44.
4. Державний комітет України по стандартизації, метрології та сертифікації. Державний класифікатор України. Класифікатор відходів ДК 005-96 29.02.1996 N 89.
5. Pat. 3958518 USA, IC A 62 D 3/00, F 23 G 7/05, F 23 G 7/00, F 23 J 001/00. Incinerator for oil-containing waste sludge and method there of Yoshida Masaharu (Hirakata, JA). — Publ. 25.05.76.
6. Звонов В.А., Козлов А.В., Теренченко А.С. Исследование эффективности применения в дизельных двигателях топливных смесей и биотоплив // Рос. хим. журн. — 2008. — Т. 52, № 6.
7. Філіпенко Ю.М. Вплив мінеральних компонентів на теплотехнічні характеристики енергетичного вугілля : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Київ, 2010. — 20 с.
8. Хвастухин Ю.И., Костогрыз К.П., Копейченко А.Г. и др. Утилизация отходов масложировых комбинатов // Наук. пр. Одес. нац. акад. хим. технологии. — 2007. — Вып. 30. — С. 200–205.
9. Пат. 23700 Укр., МКІ⁸ F 23 G 05/00, F 23 G 07/00. Установка для термічного знешкодження твердих паливовміщуючих відходів / К.П.Костогрыз, Ю.І.Хвастухін, М.К.Когута, В.М.Погорелов. — Оpubл. 11.06.07, Бюл. № 8.
10. Пат. 60058 Укр., МКІ⁹ F 23 G 5/00, 7/00. Установка для термічного знешкодження твердих паливовміщуючих відходів / Ю.І.Хвастухін, Г.О.Собченко, К.П.Костогрыз та ін. — Оpubл. 10.06.11, Бюл. № 11.

Поступила в редакцию 26.04.12

***Sobchenko G.O., Kostogryz K.P.,
Khvastukhin Yu.I., Roman S.M.***

The Gas Institute of NASU, Kiev

Reclamation of Waste Oil Refining Materials in a Steam-Boiler of Oils and Fats Factories

Analysis of know method of waste oiled sorbents utilization was performed. The results of laboratory experiments on thermal neutralization of waste products are presented. Practical realization of waste oiled clay utilization technology is described. Pilot line was put into operation on oils & fats industrial complex of Ukraine is described. Features of the thermal utilization line are analyzed. Improvements for this process are recommended.

Key words: oiled waste, rotary furnace, bleaching clay, thermal neutralization.

Received April 26, 2012

Охрана окружающей среды

УДК 66.074.5+662.613.13

Вольчин И.А., Карацуба А.С., Руденко Л.Н.*Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев*

Применимость диоксида марганца для очистки дымовых газов

Приведены результаты экспериментальных исследований процесса абсорбции диоксида серы на лабораторной установке мокрой очистки газов барботажного типа, в которых диоксид марганца использовался в качестве сорбента или катализатора. Показано, что скорость процесса мокрой сероочистки на базе MnO_2 как сорбента намного ниже, чем мокрой известняковой десульфуризации, а наличие иона Mn^{2+} в растворе как продукта диссоциации сульфата марганца приводит к каталитическому окислению сернистой кислоты в серную кислоту кислородом, проникающим в раствор из газового потока. Этот эффект проявляется при низких значениях рН раствора.

Ключевые слова: диоксид серы, диоксид марганца, абсорбция, сорбент, катализатор.

Наведено результати експериментальних досліджень процесу абсорбції діоксиду сірки на лабораторній установці мокрої очищення газів барботажного типу, в яких діоксид марганцю використовувався як сорбент або каталізатор. Показано, що швидкість процесу мокрої сіркоочистки на базі MnO_2 як сорбенту набагато нижче, ніж мокрої вапнякової десульфуризації, а наявність іона Mn^{2+} у розчині як продукту дисоціації сульфату марганцю призводить до каталітичного окиснення сірчистої кислоти у сірчану кислоту киснем, що проникає у розчин з газового потоку. Цей ефект виявляється при низьких значеннях рН розчину.

Ключові слова: діоксид сірки, діоксид марганцю, абсорбція, сорбент, каталізатор.

С 1 февраля 2011 г. Украина стала членом Европейского энергетического сообщества, в связи с чем после 31 декабря 2017 г. она должна выполнять жесткие требования европейской Директивы 2001/80/ЕС по ограничению выбросов некоторых загрязняющих веществ для больших топливосжигающих (теплосиловых) установок [1], а именно: твердых частиц, диоксида серы и оксидов азота (NO и NO_2).

Поскольку на существующих энергоблоках ТЭС установки десульфуризации дымовых газов отсутствуют, а выходная концентрация диоксида серы определяется сернистостью топлива и нахо-

дится в пределах 3000–7000 мг/м³, то для соблюдения украинских перспективных технологических нормативов допустимых выбросов SO_2 [2], соответствующих Директиве 2001/80/ЕС, следует дымовые газы подвергнуть сероочистке с эффективностью 92–95 %.

Главный принцип очистки дымовых газов состоит в преобразовании загрязняющих веществ в субстанции, которые не загрязняют атмосферный воздух или поддаются безопасной переработке в жидкой или твердой фазе. Методы очистки зависят прежде всего от физико-химических характеристик самих загрязняющих веществ.