



УДК 628.511

**М.Ф. Богатырев**

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,  
г. Усть-Каменогорск

**А.М. Богатырев**

ДГП «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск

**ТЕХНИКА УЛАВЛИВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ:  
СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ**

Большинство промышленных газов, помимо твердой взвеси, содержат газообразные компоненты, являющиеся токсичными веществами, а некоторые из них представляют исходное сырье для получения продукции (например сера диоксид - для получения серной кислоты, жидкого сернистого ангидрида или элементарной серы). Поэтому, как для исключения их негативного воздействия на ОС и снижения содержания в атмосферном воздухе до допустимого уровня, так и для получения товарной продукции, необходимо осуществлять улавливание из газов химических газообразных веществ.

Газы можно очищать от газообразных примесей тремя методами:

- поглощением при промывке газов жидкостями - абсорбцией; иногда газы после растворения в жидкости вступают в химическую реакцию или с самой жидкостью (водой), или с компонентами, растворенными в ней (например растворенный газ  $\text{SO}_2$  может вступить в реакцию с растворенной в воде  $\text{NaOH}$ ), - этот процесс называют хемосорбцией и широко применяют в технике;
- поглощением твердым веществом - адсорбцией;
- превращением газообразных химических примесей при помощи газообразных добавок в твердое или жидкое состояние с последующим выделением полученных продуктов, однако этот метод сложен, так как требует улавливания образующихся мелких твердых или жидких частиц, поэтому его применяют редко.

В химической и металлургической промышленности наиболее распространены методы абсорбции и хемосорбции. При их реализации необходимо создать хороший контакт между газом и жидкостью и подобрать такую жидкость, которая хорошо поглощала бы нужный компонент, но не реагировала бы с другими компонентами газа.

Скорость растворения газа в жидкости зависит от свойств жидкости и газа, способа и поверхности их контакта и степени насыщения жидкости поглощаемым газом. Количество поглощаемого (растворяемого) вещества определяют по формуле [1]

$$M = K \cdot F \cdot \Delta p \cdot \tau, \quad (1)$$

где  $M$  - количество поглощаемого вещества, кг;  $K$  - коэффициент абсорбции, характеризующий скорость растворения газообразного компонента (коэффициент массопередачи);  $F$  - поверхность контакта газа с жидкостью,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta p$  - движущая сила абсорбции;  $\tau$  - продолжительность контакта газа с жидкостью, ч.

Поверхностью контакта газа с жидкостью является мокрая поверхность насадки скруббера, поверхность капель распыляемой жидкости или пузырьков барботируемого газа.

Движущая сила абсорбции равна средней разности концентраций поглощаемого газа в газовой смеси и равновесной концентрации этого компонента в газовой фазе соответственно над поглащающим раствором. Движущую силу абсорбции можно также выразить как разность парциальных давлений поглощаемого компонента в газовой фазе и равновесного давления этого компонента над поглотительной жидкостью.

При расчетах движущей силы абсорбции следует учитывать различные виды контакта движущихся газа и жидкости:

- газ и жидкость движутся в одну сторону - параллельный ток или прямоток;
- газ и жидкость движутся в противоположных направлениях - противоток;
- газ движется вдоль неподвижной жидкости - в этом случае концентрация жидкости везде одинакова, но изменяется по мере поглощения компонента из газа.

Два первых вида контакта газа с жидкостью относятся к процессам непрерывным, третий - к периодическому, когда газ поступает непрерывно, а поглотительную жидкость периодически меняют в промывном аппарате. При противотоке лучше используется поглотительная жидкость - она в большей степени насыщается и более полно очищает газ. Прямоток применяют в случаях, когда поглотительная жидкость хорошо растворяет абсорбируемый компонент. Прямоток неэффективен для плохо растворимых газов.

Для осуществления процесса очистки газов от химических газообразных примесей используют различные типы скрубберов, которые называют абсорбционными колоннами.

Рассмотрим некоторые примеры очистки газов от наиболее распространенных химических газообразных примесей.

Газы с концентрацией  $\text{SO}_2$  более 3,5% эффективно перерабатывают с получением серной кислоты стандартными способами и такие газы условно называют крепкими, а с концентрацией менее 3,5%  $\text{SO}_2$  - слабыми [2].

Типовая схема контактного производства серной кислоты состоит из ряда последовательных операций, а именно [3]:

- очистка газов от пыли в системе пылеуловителей из последовательно установленных циклонов и электрофильтра до остаточного содержания 50 мг/нм<sup>3</sup> (нм<sup>3</sup> - м<sup>3</sup> при нормальных условиях, то есть при 0 °C и 101 325 Па);

- очистка газов от примесей (соединений мышьяка, селена, фтора), снижающих активность ванадиевого катализатора, в системе аппаратов из последовательно установленных первой и второй промывных башен, орошаемых серной кислотой, первого мокрого электрофильтра, увлажнительной башни и второго мокрого электрофильтра;

- осушка газов от паров воды в сушильной башне с последующим улавливанием капель в брызгоуловителе;

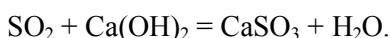
- окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  в контактном аппарате на ванадиевом катализаторе (ускоритель реакции окисления);

- поглощение  $\text{SO}_3$  серной кислотой в последовательных олеумном и моногидратном абсорберах с получением олеума (концентрированная серная кислота, содержащая свободный триоксид серы);

- очистка выбрасываемых в атмосферу газов от брызг и тумана серной кислоты в мокром электрофильтре.

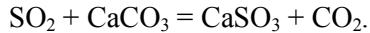
Очистка газов от  $\text{SO}_2$  при малой его концентрации возможна несколькими способами, однако широкого применения они пока не находят.

Известковый способ. Содержащие  $\text{SO}_2$  газы промывают в скруббере известковым молоком (гидратом окиси кальция), которое реагирует с  $\text{SO}_2$  по уравнению

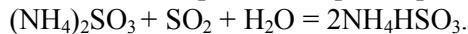


При этом достигают высокой степени очистки газов от  $\text{SO}_2$ , но для этого необходимы большие затраты извести. Кроме того, требуется подавать на орошение скруббера большое количество жидкости для того, чтобы насадка скруббера не забивалась образующимися в результате реакции  $\text{CaSO}_3$  и гипсом ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Поэтому применяют многократную циркуляцию пульпы.

Иногда вместо извести применяют молотый известняк, что значительно снижает степень улавливания  $\text{SO}_2$ . При этом реакция проходит по уравнению



Аммиачный способ циклический. Содержащие  $\text{SO}_2$  газы после очистки от пыли, мышьяка, селена и охлаждения до 35-40 °C промывают раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  по реакции



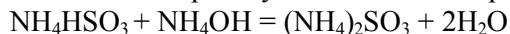
Полученный раствор бисульфита аммония нагревают до кипения для проведения реакции в обратном направлении с получением сульфита аммония и выделением  $\text{SO}_2$  высокой концентрации, который используют для получения элементарной серы, серной кислоты или других ценных продуктов. Для удобства перевозок  $\text{SO}_2$  переводят в жидкое состояние при давлении 20-30 Н/см<sup>2</sup> (2-3 ат) и охлаждении до -15 °C. Полученный после отгонки  $\text{SO}_2$  раствор сульфита аммония охлаждают и используют для улавливания  $\text{SO}_2$ .

Хотя поглотитель возвращают в процесс, он частично теряется (пролив, унос с газами в виде брызг) и частично переходит в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - сульфат аммония, который необходимо выводить из цикла, а взамен в цикл вводить аммиак для получения свежего  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . В качестве поглотителя предложены различные реагенты: сульфит аммония, сернокислый алюминий, ксилидин, пиридин, этаноламин и др. Наилучшие показатели достигнуты при использовании сульфита аммония.

Аммиачный способ нециклический. Содержащие  $\text{SO}_2$  газы промывают раствором сульфита аммония. Половину полученного бисульфита аммония обрабатывают кислотой (серной, азотной, фосфорной) с выделением концентрированного  $\text{SO}_2$  (используют как и в предыдущем способе) и получением соответствующей аммонийной соли (используют в качестве удобрения) по реакции



Половину бисульфита аммония нейтрализуют аммиаком по реакции



и полученный сульфит аммония применяют для улавливания  $\text{SO}_2$  из газов. Полученные при очистке газов растворы бисульфита или смеси сульфита и бисульфита аммония можно перерабатывать и другими способами, но при этом значителен расход кислот, аммиака и пара.

Цинковый способ. Очищенные от пыли газы промывают пульпой, содержащей  $\text{ZnO}$ . При этом проходит реакция



Образующийся  $\text{ZnSO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  остается в твердой фазе, которую отделяют от жидкости фильтрацией или центрифугированием. Отфильтрованные кристаллы  $\text{ZnSO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  нагревают до температуры 350 °C для разложения на  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Концентрированный  $\text{SO}_2$  используют для получения элементарной серы, серной кислоты или других ценных продуктов, а  $\text{ZnO}$  возвращают для получения поглотительной пульпы.

Этот способ позволяет более полно очистить газы от  $\text{SO}_2$ , не требует предварительного охлаждения газов и тщательной их очистки от мышьяка и селена, а также охлаждения поглотительной пульпы.

**Магнезитовый способ.** При этом способе вместо ZnO используют MgO, однако разложение образующегося при этом MgSO<sub>3</sub> требует более высокой температуры - около 900 °C, что труднее осуществить.

**Алюминатный способ.** В алюминатном способе очистки газов от SO<sub>2</sub> в качестве поглотителя используют щелочную окись алюминия - Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Диметиланилиновый способ.** Метод состоит в том, что диметиланилин (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub> обладает большой способностью поглощать SO<sub>2</sub>. Насыщенный сернистым ангидридом поглотитель регенерируют, выделяя концентрированный SO<sub>2</sub>, используемый далее для получения жидкого SO<sub>2</sub>.

**Цитратный способ.** Преимущество цитратного способа заключается в том, что отработанный поглотительный раствор подвергают регенерации сероводородом с выделением серы в элементарной форме (товарный продукт).

**Фосфатный способ.** В качестве поглотителя SO<sub>2</sub> используют фосфатный буферный раствор, который в отличие от воды позволяет поддерживать стабильную pH среды в циркулирующем поглотительном растворе.

**Сульфит-бисульфитный способ.** Этот способ основан на использовании в качестве поглотителя SO<sub>2</sub> водного щелочного раствора.

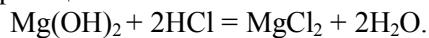
**Водный способ.** В качестве поглотителя SO<sub>2</sub> применяют холодную морскую воду, закачиваемую с глубины 14 м. При температуре воды 11 °C степень абсорбции SO<sub>2</sub> достигает 98%. При десорбции отработанного раствора выделяется концентрированный сернистый ангидрид, который используют для производства жидкого SO<sub>2</sub>.

Очистить газы от оксидов азота можно промывкой растворами окислителей - KBrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, но реагенты дорогие. Возможно термическое разложение NO с выделением O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в присутствии кокса при температуре около 1000 °C. Возможно также термическое разложение оксидов азота при смешивании газов с NH<sub>3</sub> при температурах менее 250 °C в присутствии катализаторов на основе оксидов ванадия и марганца. Следует отметить, что эти методы сложные и дорогие.

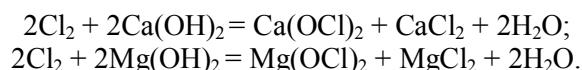
Наиболее простой метод очистки газов от CO - сжигание его до CO<sub>2</sub>. Сжигание можно осуществлять при температуре около 1000 °C, при этом можно организовать утилизацию тепла, выделяемого при сжигании. Процесс проводят обычно в присутствии катализаторов, содержащих медь и другие металлы. Очистку газов от CO можно осуществлять промывкой его медно-аммиачным раствором. Процесс протекает медленно, и обычно его применяют в производствах, где давление газа составляет сотни атмосфер.

Для улавливания из газов HCl их промывают в скруббере водой с получением соляной кислоты, что целесообразно, если кислота будет получаться стандартной, то есть содержащей 27 % HCl. Это возможно, если содержание в газах HCl больше 1,87 % и жидкость в процессе поглощения не нагревается выше 40 °C.

При растворении HCl в воде выделяется большое количество тепла, поэтому при улавливании HCl для получения концентрированной соляной кислоты требуется отводить тепло, для чего газы пропускают последовательно через несколько абсорберов, в которых жидкость и газ движутся противотоком. Кроме этого, в скрубберных установках в циркуляционных баках устанавливают змеевики для охлаждения жидкости. В случае очистки газов с малой концентрацией HCl слабый раствор соляной кислоты перед спуском в канализацию необходимо нейтрализовать известью, известковым молоком или щелочами. В этом случае поглощать HCl целесообразно не водой, а водной суспензией извести в безнасадочном скруббере. На магниевых заводах для улавливания HCl используют гидрат окиси магния по реакции



Для очистки газов от хлора наиболее часто применяют промывку газов в скруббере известковым молоком или суспензией окиси магния. Улавливание хлора происходит по реакциям:



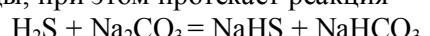
Для более полного поглощения хлора требуется содержание свободной извести (в пересчете на CaO) в орошающей жидкости не менее 10-20 г/дм<sup>3</sup>. Полученный раствор содержит Ca(OCl)<sub>2</sub> или Mg(OCl)<sub>2</sub>, который перед сбросом в отвал следует подвергнуть дополнительной обработке для разложения этих соединений. Разложение гипохлорита можно осуществлять соляной кислотой или нагревом с катализатором - солями меди и никеля.

На криолитовых заводах и для очистки газов электролизных ванн алюминиевого производства после предварительной очистки газов от пыли в электрофильтре фтористый водород улавливают водой при промывке газов в скруббере с получением плавиковой кислоты или раствором какой-либо щелочи (содой) с получением NaF.

При поглощении HF водой его полное улавливание не достигается, поэтому этот способ используют тогда, когда требуется получить плавиковую кислоту. Для этого поглощение HF осуществляют в четырех или пяти последовательных скрубберах, при этом первый скруббер орошают наиболее крепкой кислотой и из него получают готовую продукцию. Последний скруббер орошают слабой 3-5 %-ной кислотой и в этот скруббер подают свежую воду, а из него избыточную жидкость переливают в предпоследний скруббер и т. д. При поглощении HF водой выделяется значительное количество тепла, поэтому перед подачей на орошение жидкость охлаждают в погружных змеевиках-холодильниках (чтобы исключить повышение температуры жидкости, так как при этом возрастает упругость паров HF над жидкостью и улавливание HF снижается). Скруббера и всю коммуникацию для исключения растворения в слабой плавиковой кислоте выполняют из свинца, насадку в скрубберах — из угольных плит или колец. При поглощении HF раствором соды получаемый раствор NaF используют для получения криолита - Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. В этом случае достаточно пропускать газ через один скруббер. Улавливание кремнефтористого водорода (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) осуществляют аналогично.

В случае относительно высокой концентрации паров ртути их можно сконденсировать при охлаждении газов. Образующийся при этом туман улавливают в электрофильтре. При низкой концентрации паров ртути их можно улавливать сухими поглотителями - активированным или хлорированным углем, а также пиролюзитом (марганцевой рудой).

Наиболее часто из известных методов для очистки газов от сероводорода применяют их промывку раствором соды, при этом протекает реакция



Полученный раствор можно регенерировать продувкой через него CO<sub>2</sub> при кипячении.

Для очистки газов от фосгена их промывают горячей водой или растворами щелочей, однако процесс протекает медленно и полная очистка не достигается. Наиболее полная очистка газов от фосгена достигается при их сжигании при температуре около 800 °C в присутствии водяных паров.

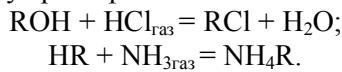
Помимо абсорбционных способов очистки газов от газообразных примесей применяют адсорбционные способы. Адсорбией называют процесс избирательного поглощения одного или нескольких компонентов из газообразной смеси поверхностью твердого поглотителя - адсорбента. Процесс адсорбции отличается от ряда других диффузионных процессов тем, что он происходит на поверхности твердого пористого тела (сорбента), где ненасыщенные поверхностные силы вступают во взаимодействие с силовыми полями адсорбируемых мо-

лекул. Адсорбция всегда сопровождается выделением теплоты в зависимости от характера взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью. Различают физическую (обратимую) и химическую (необратимую) адсорбцию [4]. Для адсорбционной очистки газов применяют пористые адсорбенты: активированный уголь, силикагель и цеолиты с высокой адсорбционной активностью и сравнительно легко регенерируемые.

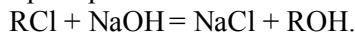
Процесс адсорбции осуществляют в аппаратах различного принципа действия и конструкций. Используют адсорбера периодического действия полочного многосекционного типа с неподвижными слоями адсорбента и с перемещающимися по окружности слоями, в котором в одном корпусе совмещены стадии адсорбции и десорбции, а также адсорбера непрерывного действия со взвешенным слоем адсорбента. Различают аппараты колонного типа с провальными тарелками и переточными устройствами на тарелках [5].

Для очистки газов от газообразных примесей используют также способ превращения их в твердое состояние в виде аэрозоля, который затем улавливают в пылеулавливающих аппаратах. Для этого в газ добавляют другой газ, содержащий компонент, вступающий в реакцию с газообразной примесью с образованием аэрозоля. Например, для очистки газов от  $\text{SO}_2$  добавляют  $\text{NH}_3$ , при этом в присутствии водяных паров (при низких температурах) образуется аэрозоль из  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , который улавливают в электрофильтре или рукавном фильтре.

Для очистки газов от газообразных компонентов применяют также иониты, представляющие собой твердые нерастворимые в воде полимерные материалы, обладающие свойствами кислот, щелочей и солей. Формула их -  $\text{HR}$  или  $\text{ROH}$  ( $\text{R}$  означает полимерное состояние вещества). Иониты могут реагировать по схемам:



Иониты могут избирательно улавливать тот или иной кислый или щелочной компонент из газовой смеси. Получаемую при этом солевую форму ионита регенерируют промывкой слабым (5 %) раствором кислоты или щелочи соответственно для перевода ионита в первоначальную форму, например по схеме:



Иониты применяют в виде слоя зерен размером 0,3–2 мм или в виде волокнистого материала с диаметром волокон от 5 до 36 мкм. В основном этот способ применяют для очистки малозапыленных низкотемпературных вентиляционных газов.

Аппаратурное оформление процессов ионообменной очистки газов аналогично оформлению других сорбционных процессов: адсорбции, адсорбции, десорбции. Применяют ионообменные аппараты периодического, непрерывного и полунепрерывного действия с неподвижным, движущимся и взвешенным слоем ионита.

Ионообменные колонны периодического действия могут работать в виде батареи колонн в ионообменных установках непрерывного действия, как и адсорбера. Полный цикл работы такой колонны включает стадии:

- ионообмена, то есть поглощения примесей из проходящего через аппарат газового потока активными ионогенными группами ионита;
- отмычки ионита от механических примесей;
- регенерации ионита, то есть приведения ионита в состояние, предшествующее очистке;
- отмычки ионита от регенерирующего раствора.

Ионообменные аппараты непрерывного действия могут работать со взвешенным и движущимся слоями ионита в ступенчато-противоточных аппаратах с тарелками различных конструкций.

Уровень современного развития техники улавливания газообразных компонентов достаточно высок и в принципе позволяет достичь любой степени очистки газов, которая ограничивается только затратами. Однако присущие технологиям и технике недостатки (большой объем образующейся пылегазовой смеси с неблагоприятными свойствами) и недостатки аппаратов для улавливания газообразных компонентов приводят к необходимости использования многозвенных систем газоочистки, состоящих из последовательно установленных пылеуловителей для очистки газов от твердой взвеси и затем из абсорбиров, адсорбиров или ионитных колонн для улавливания газообразных примесей, что определяет большие затраты.

Поэтому направлениями решения проблемы сокращения выброса в атмосферу загрязняющих твердых и газообразных веществ являются:

1. Разработка и внедрение прогрессивных технологий и оборудования для переработки различного вида сырья с малым выходом газов и пылей.
2. Совершенствование существующих и создание принципиально новых способов и устройств для улавливания газообразных компонентов.
3. Оптимизация и автоматизация работы систем газоулавливания с созданием приборов, работоспособных в агрессивной газовой среде.
4. Организация непрерывного автоматического контроля соблюдения нормативов допустимого выброса с выводом показаний на центральный пульт контроля выброса ЗВ в атмосферу.

Основные тенденции совершенствования техники улавливания газообразных примесей заключаются в следующем:

1. Разработка наиболее эффективных конструкций абсорбиров, адсорбиров и аппаратов для ионообменной очистки газов.
2. Разработка эффективных комбинированных аппаратов, совмещающих процессы сорбции и десорбции.
3. Исследование и выбор высокоэффективных жидких и твердых сорбентов для различных газообразных примесей и оптимальных технологических режимов их использования.

#### Список литературы

1. Рамм В.М. Абсорбция газов. - М.: Изд-во «Химия», 1976. - 268 с.
2. Добросельская Н.П. Утилизация сернистых газов заводов цветной металлургии / Н.П. Добросельская, Н.В. Гудима, Б.Т. Васильев. - М.: Изд-во «Металлургия», 1976. - 160 с.
3. Амелин А.Г. Производство серной кислоты. - М.;Л.: Изд-во «Химия», 1964. - 472 с.
4. Кривошеев Н.П. Основы процессов химической технологии. - Минск: Изд-во «Вышэйшая школа», 1972. - 304 с.
5. Лукин В.Д. Очистка вентиляционных выбросов в химической промышленности / В.Д. Лукин, М.И. Курочкина. - М.: Изд-во «Химия», 1980. - 232 с.

Получено 14.07.2016

УДК 628.511

### **М.Ф. Богатырев**

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск

**А.М. Богатырев, Е.И. Горлова, Т.М. Даниленко**

ДГП «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск

### **ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВЫ**

Основой системы оценки степени воздействия производственной деятельности предприятия на окружающую среду (ОС) является определение уровня загрязнения компонентов ОС (КОС) и сопоставление его с принятymi нормативами качества КОС. На примере одного из горнодобывающих предприятий рассмотрены методические аспекты исследований почвы в зоне влияния производственной деятельности предприятия.

В контрольных точках на границе СЗЗ отобраны образцы почвы для определения содержания ЗВ в почвенном покрове методами физических, химических и спектральных исследований [1]. Выполнено опробование девяти почвенных площадок (количество контрольных площадок зависит от протяженности границы СЗЗ предприятия и расположения объектов-источников загрязнения ОС), включая фоновую площадку согласно требованиям [2]. Изучение характеристики почвы в зоне влияния производственной деятельности предприятия выполнено в соответствии с рекомендациями [3, 4]. Отбор образцов проб почвы, их хранение, транспортировка и подготовка к анализу осуществлены в соответствии с требованиями [5].

Химический состав почвы определен стандартными методами анализа [6-8]. Валовое содержание меди, свинца, цинка, марганца, кадмия, ртути, никеля, ванадия, фтора и мышьяка в почве определено по методике кислотного разложения высушенных до воздушно-сухого состояния проб почвы с измерением концентрации ЗВ методом атомной спектрометрии. Содержание водорастворимых и подвижных форм химических элементов определено через водную и ацетатно-аммонийную вытяжки [6]. Для оценки степени загрязнения почвы используют коэффициенты концентрации (накопления) и подвижности.

Значение коэффициента концентрации рассчитывают по формуле [9]

$$K_c = \frac{C}{C_\phi}, \quad (1)$$

где  $K_c$  - коэффициент концентрации  $i$ -го ЗВ в почве, единицы;  $C$  - среднее значение концентрации  $i$ -го ЗВ в почве, мг/кг;  $C_\phi$  - фоновое значение концентрации  $i$ -го ЗВ в почве, мг/кг.

Коэффициент подвижности  $K_{\Pi}$  определяют как отношение содержания подвижной формы ЗВ к их валовому содержанию в почве по формуле [9]

$$K_{\Pi} = \frac{C_{подв.}}{C_{вал.}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $K_{\Pi}$  - коэффициент подвижности  $i$ -го ЗВ в почве, проценты;  $C_{подв.}$  - содержание подвижной формы  $i$ -го ЗВ, мг/кг;  $C_{вал.}$  - валовое содержание  $i$ -го ЗВ в почве, мг/кг.

По степени накопления в фоновой почве ЗВ располагаются в убывающей последовательности  $Zn > Cu > Mn > Pb > V$ , а по степени подвижности -  $Mn > Cd > Zn > Pb > V > Ni > Cu$ . По степени накопления ЗВ в почве на границе СЗЗ основного производства можно расположить в ряд:  $Pb > V > Zn > Cu > Cd > Ni > Mn$ , на границе хвостохранилища и отвала вскрышной

породы - V>Zn>Ni>Cd>Cu>Pb>Mn, на границе С3З рекультивированного накопителя отходов и участка захоронения шлама - V>Ni>Cu>Pb>Zn>Cd>Mn.

По степени подвижности ЗВ в почве на границе С3З основного производства можно расположить в ряд: Mn>Cd>Pb>Zn>Cu>Ni>V, хвостохранилища и отвала вскрышной породы - Mn>Cd>Pb>Zn>V>Cu>Ni, рекультивированного накопителя отходов и участка захоронения шлама - Mn>Cd>Zn>Pb>V>Cu>Ni.

Из этих данных следует, что в фоновой почве аккумулируются в основном медь, цинк, марганец; в почве на границе С3З основного производства - свинец, ванадий, цинк, медь; на границе С3З хвостохранилища и отвала вскрышной породы, накопителя отходов и участка захоронения шлама - ванадий, цинк и никель.

Наибольшее накопление подвижных форм ЗВ (свинец, марганец, цинк и кадмий) наблюдалось в почве на границе С3З основного производства. В почве на границе С3З хвостохранилища и отвала вскрышной породы, накопителя отходов и участка захоронения шлама накапливаются в основном марганец, кадмий и свинец.

*Фоновое содержание ЗВ* - уровень содержания ЗВ, сравнение с которым позволяет обнаружить превышение его в аналогичных объектах (воздухе, почве, воде, растениях) под влиянием антропогенных факторов.

За фоновое содержание в почве может быть принято количество элемента в погребенной почве, в датированных музейных образцах [10-12]. Кроме этого, могут быть использованы ранее опубликованные сведения о прежнем состоянии исследуемой почвы. В качестве фонового уровня может быть использован региональный средний уровень, а при его отсутствии - кларк или среднемировое содержание элемента в почве.

В таблице приведены данные по пределам содержания ЗВ: диапазону, среднему содержанию, кларкам химических элементов в почве и среднестатистическим данным фонового уровня, полученным нами для данного предприятия ранее.

#### *Фоновый уровень и валовое содержание ЗВ в почве*

Загрязняющее вещество	Содержание ЗВ в почве, мг/кг				фоновая почва предприятия	
	почвы мира			средние статистические данные*		
	диапазон	среднее содержание	кларк-эталон			
Медь	2–100	30,0	20,0	36,7	37	
Свинец	2–200	10,0	10,0	30,0	20	
Цинк	10–300	50,0	50,0	93,3	99	
Марганец	20–3000	600	850	1100	1100	
Кадмий	0,01–0,70	0,06	0,5	–	1,6	
Мышьяк	1–50	5,0	5,0	50,0	<300	
Фтор	10–4000	200,0	200,0	–	<200	
Ртуть	0,01–0,3	0,03	0,01	–	<2,5	
Никель	5–500	40,0	40,0	–	50	
Ванадий	20–500	100,0	100,0	176,7	100	

Примечание. \* - результаты ранее выполненных исследований почвы;

- - данные отсутствуют.

Сравнительный анализ свидетельствует о том, что по отношению к среднему содержанию и кларку почв мира почва фоновой площадки содержит повышенные концентрации меди, свинца, цинка, марганца, никеля. Так, на фоновом участке содержание меди превышает среднее содержание меди в почвах мира в 1,2 раза, кларк-эталон - в 1,9 раза,

свинец превышает среднее содержание в почвах мира и кларк-эталон в 2 раза, цинк превышает среднее содержание и кларк-эталон также в 2 раза, марганец превышает среднее содержание в почвах мира в 1,8 раза и кларк-эталон в 1,3 раза, кадмий - в 26 раз и в 3,2 раза, соответственно. То есть в естественных условиях в районе расположения предприятия сложился повышенный природный геохимический фон.

Сравнение существующего фонового уровня с ранее опубликованными статистическими данными о прежнем состоянии исследуемых почв по трем фоновым площадкам, характеризующим природные условия данного района, свидетельствует о том, что валовая концентрация меди, цинка и марганца находится практически на уровне ранее сложившегося фона, а содержание свинца и ванадия не превышает средних фоновых значений.

В почве на границе СЗЗ основного производства превышение средних статистических данных составило по меди в 1,1 раза и цинку - в 1,3 раза, на границе СЗЗ хвостохранилища и отвала вскрышной породы, накопителя отходов и участка захоронения шлама по меди - в 1,1 раза и цинку - в 1,2 раза. Выявленные превышения содержания металлов не значительны и свидетельствуют об отсутствии аномальных концентраций ЗВ в почве на границе СЗЗ предприятия.

Почва всех исследуемых территорий в соответствии с оценочной шкалой загрязнения почв вредными веществами имеет допустимую степень загрязнения (по валовому содержанию), так как суммарный показатель  $Z_c$  [2] изменялся от 1,85 (почва границы СЗЗ рекультивированного накопителя отходов и участка захоронения шлама) до 2,15 (почва границы СЗЗ основного производства). По подвижным формам ЗВ почва границы СЗЗ основного производства испытывает умеренно опасную техногенную нагрузку ( $Z_c=17,4$ ), почва СЗЗ хвостохранилища и отвала вскрышных пород, рекультивированного накопителя отходов и участка захоронения шлама - допустимую степень загрязнения ( $Z_c=2,18$  и 5,7, соответственно).

Сравнивая значения  $Z_c$  по валовым и подвижным формам можно предположить, что в почве на границе СЗЗ основного производства большая часть ЗВ находится в легкодоступной для растений форме, в то время как для почвы на границе СЗЗ хвостохранилища и отвала вскрышных пород, рекультивированного накопителя отходов и участка захоронения шлама характерна противоположная тенденция - здесь ЗВ накапливаются преимущественно в неподвижных, фиксированных формах. Эти данные подтверждает коэффициент подвижности элементов  $K_P$ , который позволяет оценить способность почвы аккумулировать тяжелые металлы. Согласно этому показателю наибольшей степенью подвижности обладают Mn, Cd, Pb и Zn, особенно наглядно это проявляется в почве на границе СЗЗ основного производства, что и обеспечивает высокое значение суммарного показателя загрязнения. Из-за низкой степени подвижности, особенно Ni, Cu, V, в почвах на границе СЗЗ хвостохранилища и отвала вскрышных пород, рекультивированного накопителя отходов и участка захоронения шлама суммарное загрязнение подвижными формами относительно невелико.

Таким образом, полученные результаты исследований, выполненных с соблюдением указанных факторов, являются исходными данными (базой) для анализа в дальнейшем динамики степени воздействия производства на состояние почвы в зоне влияния предприятия.

#### Список литературы

1. Перечень методик выполнения измерений содержания компонентов в почвах, внесенных в госреестр Республики Казахстан / Утв. МООС РК № 290-п от 19.09.2006 г.
2. РНД 03.3.0.4.01-96. Методические указания по определению уровня загрязнения компонентов окружающей среды токсичными веществами отходов производства и потребления. - Алматы: Минэкобиоресурсов, 1996. - 144 с.

3. Нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ, вредных организмов и других биологических веществ, загрязняющих почву / Утв. совместным приказом министра здравоохранения РК № 99 от 30.01.2004 г. и министра охраны окружающей среды РК № 21-п от 27.01.2004 г.
4. ГОСТ 17.4.2.01-81. Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния. - Введ. 01.01.1982. - М.: Госстандарт СССР, 1982. - 12 с.
5. ГОСТ 17.4.4.02-84. Почвы. Методы отбора и подготовки отбора проб почвы для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. - Введ. 01.01.1986. - М.: Госстандарт СССР, 1986. - 10 с.
6. Руководство по санитарно-химическому исследованию почвы / Под. ред. Подуновой Л.Г. - М.: Химия, 1993. - 250 с.
7. Методические указания по определению тяжелых металлов (цинка, меди, кадмия, свинца, кобальта, никеля, ртути) в почвах сельхозугодий и продуктах растениеводства. - М.: ЦИАНО, 1989. - 35 с.
8. Методические указания по фотометрическому определению подвижных форм микроэлементов (молибдена, бора, меди, цинка, марганца, кобальта) в почвах. - М.: ЦИАНО, 1977. - 33 с.
9. Никитина М.В. Эколого-химическая оценка загрязнения тяжелыми металлами основных урбаноландшафтов: Автореф. дис. - Архангельск, 2011. - 22 с.
10. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. - 277 с.
11. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. - М.: Гидрометеоиздат, 1983. - Ч. 1. - 127 с.
12. Химическое загрязнение почв и их охрана: Слов.-справ. - М.: Агропромиздат, 1991. - 250 с.

Получено 14.07.2016

---

УДК 635.35.631.53.027

**С.С. Лутай, А.О. Лутай, К.Б. Алипина, А.Л. Воробьев, М.С. Данилов**

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,  
г. Усть-Каменогорск

#### РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КЕДРОВОЙ ШИШКИ В ВКО

Человечество переживает сейчас такой период времени, когда становится понятным, что человек неотделим от окружающей среды. Охрана природы и улучшение условий жизнедеятельности людей на земле являются первостепенной задачей. Человек всегда будет зависеть от ресурсов биосферы, которые необходимы ему для питания и производства предметов потребления. Человек и биосфера во всей ее совокупности составляют единое целое. Частью биосферы являются лесные экосистемы, или биогеоценозы (биоэкосы), представляющие собой взаимосвязанные сочетания растительности, почвы, воды, тепла, воздуха, животного мира и микроорганизмов [1].

В биосфере одни процессы переходят в другие, в результате образуются новые процессы и состояния твердых веществ, газов, жидкостей, а также новые условия для жизни организмов, новые равновесия. В этих процессах каждый фактор, определяющий это равновесие, тесно связан с остальными. Достаточно незначительного воздействия извне, как равновесие нарушается [2, 3].

Трудно, почти невозможно представить себе леса Восточного Казахстана без разлапистых елей, могучих пихт, кедров и смолистых сосен. Они не только красота и гордость нашего края, но и тот фактор, что удерживает, в частности, водный баланс Иртыша, Убы, Бухтармы, Ульбы [4].

Леса – это самая продуктивная растительная формация региона, обладающая наивысшей интенсивностью биологического круговорота. Если ранее ежегодно на территории

двух лесхозов заготавливалось от 40 000 до 100 000 м<sup>3</sup> ликвидной древесины, и значительное место в экономике района отводилось побочным пользованиям: сенокошению, пастьбе скота, пчеловодству, то в настоящий момент основная ценность насаждений национального парка состоит в климаторегулирующем, водоохранном, санитарно-гигиеническом и рекреационном значении [5].

Лесной пояс занимает около 40% территории восточного субрегиона ВКО. Верхняя граница лесных массивов формируется под влиянием факторов тепла и влаги. Пять основных хвойных пород - ель, пихта, сосна, лиственница и кедр - в зависимости от рельефа, климатических и почвенных условий образуют лесной пояс [6].

Между тем восточно-казахстанские леса стареют. Стоит проблема организации глубокой переработки древесины и различных продуктов леса в различные изделия народного потребления. Лесной фонд Восточного Казахстана используется к настоящему времени не более чем на 18,4%. Отсюда и его низкий экономический эффект. В итоге низкий уровень использования леса влечет за собой и низкий уровень платы за древесину на корню, что автоматически ведет к необеспечению финансирования воспроизводства лесных ресурсов.

Решение проблем комплексной переработки растительной биомассы в ценные продукты пищевого и технического назначения особенно актуальны на современном этапе развития современного общества для Восточного Казахстана, так как данный регион обладает достаточной площадью насаждений лесов. Общая площадь Государственного лесного фонда области составляет 3,6 млн га. В Восточном Казахстане сконцентрировано 75% эксплуатационного запаса древесины всего Казахстана. Лесистость области составляет 6,2%. Основными лесообразующими породами являются сосна, пихта, ель, кедр и лиственница [7].

Исследовательские и обзорные статьи по орехам кедра (*Pinus sibirica* Du Tour) до настоящего времени были посвящены преимущественно биохимическим характеристикам его семян, перспективам использования продуктов из них в медицинских, пищевых и технических целях. При этом технологические аспекты производства таких продуктов в научной литературе освещены недостаточно.

Актуальность создания комплексной технологии, ориентированной на переработку кедровой шишки и ореха, обусловлена следующими причинами:

1) ядра и скорлупа составляют основную массу семян, и получение из них товарных продуктов делает переработку кедрового ореха практически безотходной;

2) основная часть белков, жиров и углеводов ореха сосредоточена в его ядрах, которые используются в качестве продукта питания, сырья для получения кедрового масла и высококалорийной витаминизированной муки;

3) скорлупа кедрового ореха является перспективным сырьем для получения активированного угля [8].

Кедровый орех – ценнейший пищевой продукт, который по калорийности, питательности и усвоемости превосходит мясо, хлеб, яйцо, коровьи сливки и др. Из кедрового ореха также можно получать высококачественное кедровое масло, имеющее пищевое и техническое назначение. Для оценки перспектив переработки кедровых орехов в кедровое масло рассмотрим кратко данные по химическому составу кедровых орехов и характеристики масла, получаемого из его ядер [9].

В состав кедровых орехов из органических веществ входят жиры (жирное кедровое масло), азотистые вещества (в основном представлены белками), углеводы (крахмал и сахар), органические кислоты, дубильные вещества, витамины, а также минеральные вещества. В состав скорлупы, помимо клетчатки, входят красящие вещества, лигнин, незначительное количество дубильных веществ, белки и жиры.

Этот орех – богатый источник йода. Исследования доказали, что кедровые орешки являются прекрасным источником калия, необходимого для нервно-мышечной деятельности, а также магния, фосфора и железа, которые помогают противостоять стрессу и способствуют образованию красных кровяных телец. Содержат орехи также небольшое количество клетчатки и фруктозу. Растительный белок кедрового ореха идеально сбалансирован и по составу близок к белкам ткани человека и усваивается организмом на 99%.

Кедровый орех является источником лецитина, необходимого для питания нервных клеток и поддержания активной деятельности мозга и к тому же обладает омолаживающим эффектом, способствует ускорению регенерации клеток. Кроме того, в ядрах кедровых орехов содержится значительное количество минеральных веществ. Установлено, что в семенах кедра присутствуют, как и у других орехоплодных пород, 5 макро- и 14 микроэлементов [10].

Целью данных исследований (на основании проведенного анализа кедровой шишки и ореха) является разработка и в перспективе внедрение в производство безотходной технологии переработки кедровой шишки в условиях Восточного Казахстана, так как данный регион обладает достаточной площадью лесов.

Технология переработки семян кедра – многоступенчатый процесс, в котором применяется широкий спектр оборудования с электрическим приводом и электронагревательными элементами. Технологический цикл переработки кедрового ореха имеет ряд присущих только ему особенностей: оптимальные для сохранения карты питательных веществ и витаминов; температурные и временные режимы сушки ореха кедра и ядра ореха; особенности удаления скорлупы в связи с её высокой прочностью по сравнению со схожими процессами шелушения семян других культур; фракционирование, учитывающее геометрические параметры семени, наиболее важные при дальнейшей обработке.

В технологии кедрового производства имеются резервы совершенствования процесса переработки, его оптимизации и рационализации конструкторских решений при проектировании и изготовлении оборудования, заключающихся в оптимизации методов сушки кедрового ореха и его ядра, рационализации способов фракционирования и отделения скорлупы от ядра ореха.

Для безотходной переработки кедровой шишки в условиях Восточного Казахстана предлагаем в перспективе технологию производства, которая будет реализована по технологической линии, представленной на рис. 1.

Технология безотходной переработки кедровой шишки и ореха включает в себя следующие этапы производства:

1. Сбор шишек в лесу. Используется колот или встряхиватель деревьев. Затем шишка собирается с земли вручную.

2. Шелушение шишки в лесу. Шишки загружаются в шелушильно-веяльную машину, которая очищает семена от остава и шелухи. Процесс шелушения мешка шишки весом 13-15 кг занимает не более трех минут. Выход ореха из шишки составляет 40-50%.

3. Транспортировка ореха в цех. Используется грузовой автомобильный транспорт.

4. Мойка сырья. Используется ванна моечная с перфорированными лотками или лоток из оцинкованного решета.

5. Сушка ореха. Очищенный орех нуждается в сушке, для чего используют сушильную машину. Орех загружают в машину примерно на 10 часов.

6. Фракционирование. Следующая стадия производства – разделение ореха на фракции и отделение мусора. Эти процессы осуществляются с помощью пневмосепаратора, который очищает продукт, и фракционера, который разделяет зерновую смесь на качающихся решетах по размерам. Фракционный состав семян и механические свойства кедро-

вого ореха сильно варьируются как в зависимости от региональных и климатических характеристик зоны его заготовки, так и от технологии заготовки и первичной переработки. Большой разброс по физическим характеристикам заставляет уделять повышенное внимание первой стадии технологического процесса. Первичное провеивание и калибровка позволяют выделить орех с недоразвитыми ядрами и сор. Величина первичных отходов может колебаться от 3 до 15% от общего веса сырья. Очень большее значение имеет влажность поступающих на переработку семян, которая может варьироваться от 10 до 30%.

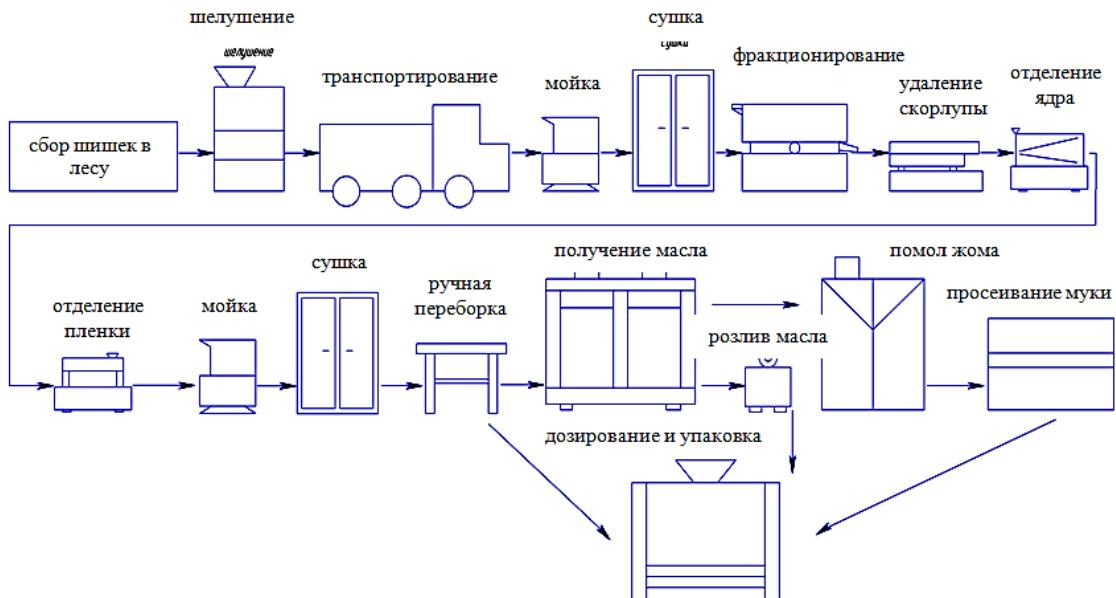


Рисунок 1 – Технологическая линия комплексной переработки кедровой шишки и ореха

7. Удаление скорлупы. Для отделения скорлупы от ядер используется шелушильная абразивная машина, обеспечивающая максимальное количество дробленого ядра без замачивания. При загрузке 100 кг ореха можно получить от 15 до 30 кг ядра.

8. Отделение ядра. Скорлупа отделяется от ядра, а также выделяется необруша на пневмосепараторе и фракционере.

9. Отделение пленки. Для снятия околоплодной пленки нужна специальная машина. Иногда ядро приходится пропускать через машину несколько раз.

10. Мойка ядра. Процесс мытья ядра кедрового ореха происходит в специальной мойке, состоящей из ванны, рамы и лотков с перфорированным дном. Ядро засыпается в лотки и ставится в ванну.

11. Сушка ядра. Ядро нуждается в сушке, для чего используют сушильную машину.

12. Ручная переборка ядра. Переборка ядра — это одна из главных стадий, от которой в значительной мере зависит дальнейшее качество продукта. В переборке ядра принимает участие персонал, специально обученный, проработавший на предприятии не один год. Эту ручную работу по переработке кедрового ореха не заменит ни одно оборудование.

13. Получение масла. Для холодного отжима ядра помещаются в пресс, выделенное масло фильтруется или отстаивается. Считается, что для процесса отжима масла нужно использовать только деревянный пресс, потому что от контакта с металлом масло пор-

тится. Промышленные прессы, как правило, металлические. Цикл состоит из загрузки, отжима и выгрузки, продолжительность цикла - 20-30 минут.

14. Розлив масла. Розлив производится в бутылки для дальнейшей реализации.

15. Помол жома. Оставшиеся после отжима части подвергают размолу на вальцовом агрегате.

16. Просеивание муки. После помола образуется мука, которую необходимо просеять через набор сит.

17. Дозировка и упаковка. Полученные компоненты - ядро, кедровое масло и муку - необходимо дозировать и упаковать.

В результате прохождения всех этапов предложенной технологической линии можно получить следующие основные компоненты для реализации на рынке: ядро кедрового ореха, кедровую муку, кедровое масло. Также появляется побочный продукт производства – шелуха кедрового ореха, которая используется в качестве наполнителя подушек и в производстве конструкционно-плиточного материала.

В результате проведенного исследования нами была разработана технологическая линия комплексной безотходной технологии переработки кедровой шишки в Восточно-Казахстанской области. Предложенную безотходную технологию можно рекомендовать для внедрения в производство в Катон-Карагайском районе.

#### Список литературы

1. Колесников С.И. Экологические основы природопользования. - Ростов н/Д: Март, 2004. - 332 с.
2. Анучин Н.П. Лес в современном мире / Н.П. Анучин, В.Г. Атрохин, Г.И. Воробьев. - М.: Лесная промышленность, 1978. - 399 с.
3. Бесчетов П.П. По лесам Казахстана / П.П. Бесчетов, С.Н. Мальцев, Ш.Ж. Алиев. - Алма-Ата: Казахстан, 1976. - 144 с.
4. Лесная энциклопедия. - М., 1986. - Т. 1. - 563 с.
5. Гуриков Д.Е. Экология - наука для всех. - Алма-Ата: Кайнар, 1990. - 216 с.
6. Егорина А.В. Физическая география Восточного Казахстана / А.В. Егорина, Ю.К. Зинченко, Е.С. Зинченко. - Усть-Каменогорск: Альфа-Пресс, 2002. - 182 с.
7. Рудковский А.В. Технология комплексной переработки кедровых орехов / А.В. Рудковский, О.Г. Парфенов, М.Л. Щипко и др. / Институт химии и химической технологии СО РАН. - Красноярск: Академгородок, 2000. - № 1. - С. 61-68.
8. Оффан К.Б. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200-500 °C / К.Б. Оффан, В.С. Петров, А.А. Ефремов. - Сибирский государственный технологический университет. - Красноярск, 2011. - 4 с.
9. Лутай С.С. Переработка кедровой шишки и ореха в Восточном Казахстане / С.С. Лутай, А.О. Лутай // Материалы XIV Респуб. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и молодых ученых «Творчество молодых - инновационному развитию Казахстана». - Усть-Каменогорск, 2014. - С. 79-80.
10. Lutay S.S. Technology of wasteless processing of the cedar cone and nut in East Kazakhstan / S.S. Lutay, L.P. Osipova, K.B. Alipina, A.O. Lutay // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Зеленая экономика - будущее человечества», 24, 25 мая. - 2014. - Ч. III. - С 120-129.

Получено 25.08.2016