



**Министерство природных ресурсов  
и охраны окружающей среды  
Республики Беларусь**

**ПОСОБИЕ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**П-ООС 17.02-06-2018**

Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 08.06.2009 № 38 «Об утверждении инструкции о порядке сбора, накопления и распространения информации о наилучших доступных технических методах»

**«Охрана окружающей среды и природопользование.  
Наилучшие доступные технические методы для производства  
технического углерода»**

**Минск**

---

**Ключевые слова:** наилучшие доступные технические методы; технический углерод

---

### **Предисловие**

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению техническим нормированием и стандартизацией в области охраны окружающей среды установлены Законом Республики Беларусь «Об охране окружающей среды».

1 РАЗРАБОТАНО и ВНЕСЕНО Республиканским унитарным предприятием «Центр международных экологических проектов, сертификации и аудита «Экологияинвест»

2 УТВЕРЖДЕНО И ВВЕДЕНО В ДЕЙСТВИЕ Приказом Центра по техническому нормированию и стандартизации в области охраны окружающей среды и природопользования Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь (Государственного предприятия «Экологияинвест») от 28 февраля 2018 г. № 13 (в ред. П-ООС от 26.04.2023 № 16-ОД)

3 ВВЕДЕНО ВПЕРВЫЕ

Настоящее пособие не может быть воспроизведено, тиражировано и распространено в качестве официального издания без разрешения Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь

**Содержание**

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Термины и определения.....	1
4 Общие сведения о производстве технического углерода.....	2
5 Применяемые методы и технологии.....	4
6 Текущие уровни воздействия на окружающую среду.....	17
7 Методы, рассматриваемые при определении наилучших доступных технических методов.....	24
8 Наилучшие доступные технические методы для производства технического углерода.....	49
Библиография	54



---

**ПОСОБИЕ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

---

**Охрана окружающей среды и природопользование**

Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 08.06.2009 № 38 «Об утверждении инструкции о порядке сбора, накопления и распространения информации о наилучших доступных технических методах»

**«Охрана окружающей среды и природопользование.  
Наилучшие доступные технические методы для производства  
технического углерода»**

---

**Срок действия с 2018-04-01  
до 2023-03-31  
продлен до 2028-04-25**

## **1 Область применения**

Настоящее пособие в области охраны окружающей среды и природопользования (далее - пособие) устанавливает наилучшие доступные технические методы для производства технического углерода (далее - техуглерод).

Настоящее пособие распространяется на промышленные объекты для производства техуглерода.

Положения настоящего пособия носят рекомендательный характер и служат для информирования природопользователей о применяющихся при производстве техуглерода технических методах и признанных среди них наилучшими, применение которых позволит снизить нагрузку на компоненты природной среды, получить информацию о возможности использования тех или иных технологий при выборе вариантов проектирования, технического перевооружения предприятия.

При применении настоящего пособия необходимо обеспечивать соблюдение законодательства об охране окружающей среды и рациональном использовании природных ресурсов, а также учитывать установленные для природопользователей режимы использования территорий, иные условия осуществления хозяйственной и иной деятельности.

## **2 Нормативные ссылки**

В настоящем пособии использованы ссылки на государственные стандарты:  
СТБ ISO 14001-2017 Системы управления (менеджмента) окружающей среды. Требования и руководство по применению

## **3 Термины и определения**

В настоящем пособии применяют следующие термины с соответствующими определениями:

**3.1 воздействие на окружающую среду:** Любое прямое или косвенное воздействие на окружающую среду хозяйственной и иной деятельности, последствия которой приводят к изменению окружающей среды.

**3.2 комплексное природоохранное разрешение:** Единый разрешительный документ, удостоверяющий право на выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух, специальное водопользование, хранение и захоронение отходов производства с учетом возможного внедрения наилучших доступных технических методов и устанавливающий нормативы допустимого воздействия на окружающую среду, условия осуществления хозяйственной и иной деятельности в части использования природных ресурсов и (или) оказания воздействия на окружающую среду, и заменяющий собой разрешения на выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух, специальное водопользование, хранение и захоронение отходов производства.

**3.3 наилучшие доступные технические методы; НДТМ:** Технологические процессы, методы, порядок организации производства продукции и энергии, выполнения работ или оказания услуг, проектирования, строительства и эксплуатации сооружений и оборудования, обеспечивающие уменьшение и (или) предотвращение поступления загрязняющих веществ в окружающую среду, образования отходов производства по сравнению с применяемыми и являющиеся наиболее эффективными для обеспечения нормативов качества окружающей среды, нормативов допустимого воздействия на окружающую среду при условии экономической целесообразности и технической возможности их применения.

**3.4 сточные воды:** Воды, сбрасываемые от жилых, общественных и производственных зданий и сооружений после использования их в хозяйственной и иной деятельности, а также воды, образующиеся при выпадении атмосферных осадков, таянии снега, поливке и мытье дорожных покрытий (поливомоечные работы) на территории населенных пунктов, объектов промышленности, строительных площадок и других объектов и сбрасываемые в окружающую среду, в том числе через систему канализации.

## **4 Общие сведения о производстве технического углерода**

**4.1** Около 65 % мирового потребления техуглерода приходится на производство шин для автомобилей и других транспортных средств.

Примерно 30 % используется при производстве других резиновых изделий, таких как шланги, ремни, механические и формованные изделия, обувь и т.д.

Остальное применяется при производстве пластмасс, чернил, красок, бумаги и т.д. [1].

**4.2** Ожидаемый долгосрочный рост потребления техуглерода тесно связан с ростом производства изделий из резины и пластмасс и в среднем составляет 1-2 % в год [1], [2].

Относительно низкий процент - по сравнению с данными об автомобильной промышленности - объясняется тем, что срок службы шин постоянно увеличивается. Поэтому более заметны темпы роста других производств, использующих техуглерод. [2] Изменение темпа роста будет зависеть от стоимости энергии и экологических проблем, включающих в себя, в том числе, частичное вытеснение техуглерода на диоксид кремния при производстве «зеленых» шин [1].

**4.3** В настоящее время объем мирового производства техуглерода составляет около 8 млн.т./год, при этом спрос на техуглерод порядка 6 млн.т./год. Это количество техуглерода производится более чем на 150 заводах в 35 странах [2]. Наиболее важными регионами производства являются Северная Америка, Западная и Восточная Европа и Азия, по сравнению с Южной Америкой, Африкой и Австралией, находящимися последними в списке.

**4.4** Относясь к группе углеродсодержащих веществ, техуглерод во многом отличается от других углеродных материалов, причем важным отличием является

его насыпная плотность. Это свойство обусловило расположение предприятий по производству техуглерода вблизи его потребителей, поскольку расходы на транспортирование техуглерода значительно выше, чем на транспортирование сырья для его производства. Следовательно, предприятия по производству техуглерода сконцентрированы в тех частях мира, где расположены основные отрасли промышленности, использующие данный материал.

#### 4.5 Применение технического углерода

Хотя, до начала XX века техуглерод использовался исключительно в качестве пигмента, отправной точкой для нового быстро расширяющегося использования стало его применение в качестве активного наполнителя в резине. На производстве автомобильных шин было обнаружено, что протекторы, наполнителем в которых является техуглерод, имеют значительно более высокую стойкость к истиранию, чем те, наполнитель которых - оксид цинка. Это открытие, совместно с увеличением использования транспортных средств, определило важность техуглерода как наполнителя в резинах. Сегодня в качестве наполнителей для резины используются не менее 35 различных марок техуглерода, а в пигментах или иной продукции - около 80 марок [2].

В таблице 1 показаны области применения техуглерода.

**Таблица 1 – Применение технического углерода**

Производство изделий из резины	%	Производство изделий нерезиновых	%
<b>Всего по отрасли</b>	<b>90</b>	<b>Всего по отрасли</b>	<b>10</b>
Шины	72	Печатные чернила	30
Резинотехнические изделия (РТИ)	28	Пластмассы	36
		Краски	9
		Бумага	4
		Иные	21
<b>Итого</b>	<b>100</b>	<b>Итого</b>	<b>100</b>

Примерно 90 % всех продаж техуглерода приходится на шинную промышленность [2]. Помимо основного использования техуглерода шинной промышленностью, его используют в автомобилестроении как основной компонент при производстве резинотехнических изделий. Поэтому производство техуглерода во многом зависит от развития автомобильной промышленности.

Остальные 10 % продаж приходятся на остальные отрасли производства. Техуглерод используют в печатной промышленности (как пигмент в чернилах) и производстве пластмасс.

Около 90 % производимого техуглерода используется при производстве изделий из резины в качестве армирующего наполнителя в шинах, трубах, конвейерных лентах, кабелях, резиновых профилях и других резиновых изделиях.

Печные марки преимущественно используются в производстве резин.

Для получения резиновых смесей с высокой устойчивостью к истиранию (например, протекторам шин) используются активные марки (армирующие, усиливающие), с малым размером частиц.

Менее дисперсные марки (полуактивные, полуусиливающие) используются в резиновых смесях, требующих низкого тепловыделения и стойкости к постоянной деформации во время динамического напряжения (например, соединения каркаса, крепления оборудования и уплотнения).

Грубодисперсным техуглеродом (с ещё большим размером частиц, чем у полуактивных марок) (неармирующий) наполняют смеси с высокой эластичностью и хорошими свойствами к экструзии.

Количественно, производство пигментного техуглерода не так значительно, как техуглерода для резин. Он используется для изготовления печатных красок, красителей, волокон, лаков, покрытий и бумаги. Окисленный техуглерод часто используются в промышленности для чернил и покрытий. В то время как пигментный газовый техуглерод по-прежнему преобладает в лаках и покрытиях, печные марки всё больше и больше важны в полимерах, покрытиях и чернилах. Помимо двух основных применений в качестве армирующих наполнителей и пигментов, небольшое количество техуглерода используется электротехнической промышленностью в производстве сухих элементов, электродов и угольных щёток.

## 5 Применяемые методы и технологии

### 5.1 Основные положения

Термин «технический углерод» используется для группы определенной промышленной продукции, которая производится в строго контролируемых условиях. Физико-химические свойства каждой марки техуглерода, требования к физико-химическим показателям для каждой марки техуглерода определяются исходя из требований спецификаций потребителя.

Технический углерод - это форма высокодисперсного элементного углерода с чрезвычайно маленькими частицами. В зависимости от сырья и производственных процессов, техуглерод также содержит химически связанные водород, кислород, азот и серу.

### 5.2 Сырье

Смеси газообразных или жидких углеводородов, имеющих разную температуру кипения, представляют собой сырье, предпочтительное для промышленного производства техуглерода. Поскольку алифатические углеводороды дают меньший выход, чем ароматические углеводороды, при производстве высокодисперсного техуглерода применяются последние. Максимальный выход дают незамещенные полиядерные соединения с 3 - 4 кольцами [2].

Материалы богатые этими полиядерными соединениями – это определенные фракции каменноугольной смолы, тяжелый газойль каталитического крекинга, тяжелые остатки производства пиролиза нефти в этилен, вместе называемые конверсионным маслом, являются типичным сырьем для производства техуглерода. Эти ароматические масла, которые представляют собой смеси различных веществ, сегодня являются наиболее важным сырьем. Сырье на нефтехимической основе является преобладающим. Ароматическая группа типичного нефтехимического масла состоит из 10-15 % моноциклических, 50-60 % бициклических, 25-35 % трициклических и 5-10 % тетрациклических ароматических соединений [2].

Важными характеристиками, определяющими качество исходного сырья, является отношение C/H, определенное по элементному анализу, и индекс корреляции VMCI (Bureau of Mines Correlation Index) – индекс корреляции разработан Шахтным Бюро в Колорадо (США), который рассчитывается из плотности и средней температуры кипения, или из плотности и вязкости.

Как отношение C/H, так и VMCI дают некоторую информацию о степени ароматизованности и, следовательно, ожидаемом выходе. Другими характеристиками являются вязкость, средняя температура кипения, температура затвердевания, содержание щелочных металлов (из-за их влияния на структуру техуглерода), содержание серы, воды и механических примесей.

Природный газ, который ранее являлся преобладающим сырьем для канального способа производства, утратил свою значимость по экономическим причинам. Тем не менее, природный газ по-прежнему является самым важным вторичным сырьем в



производстве печных марок, хотя в некоторых случаях используются другие углеводороды (жидкие или газообразные). Термин «вторичное сырье» используется для отличия от первичного сырья как основного источника углерода для техуглерода. По тексту настоящего пособия будет проведено практическое различие между первичным сырьем и вторичным сырьем.

Термин «топливо» будет относиться к процессам сжигания, не связанным с реакторами. В некоторых патентах, в качестве вторичного сырья, был предложен отходящий (остаточный) газ в сочетании с кислородом или обогащенным воздухом, но не приобрел коммерческого значения. Кроме того, ацетилен, по причине высокой цены, используется только в качестве сырья для производства высокоспециализированного электропроводного техуглерода (например, для производства батарей сухих элементов).

Содержание серы в сырье, используемом при производстве техуглерода, имеет ключевое значение для оценки воздействия на окружающую среду [2]. Разрешенные среднегодовые уровни содержания серы в сырье, используемом на заводах по производству техуглерода в Европе и США составляют 0,6 – 4,5 %.

### 5.3 Процесс производства

Сводка наиболее важных производственных процессов приведена в таблице 2. В целом, процессы делятся на две группы: те, которые используют неполное или частичное горение, и те, которые основаны на термическом крекинге (пиролизе) [2]. Эта номенклатура несколько вводит в заблуждение, поскольку техуглерод, образующийся в результате процесса частичного горения, также образуется при пиролизе. Два типа процессов отличаются тем, что в процессах частичного сгорания воздух используется для сжигания части исходного сырья, что приводит к образованию энергии, необходимой для проведения пиролиза, тогда как в процессе термического крекинга тепло генерируется снаружи и вводится в процесс.

**Таблица 2 - Производственные процессы и сырье, применяемые при производстве технического углерода**

Химический процесс	Производственный процесс	Процент мирового производства	Сырье
Частичное горение	Печной способ	> 95 %	Нефтехимическое, коксохимическое, природный газ, масла каменноугольной смолы*, сланцевая нефть*
	Газовый способ	< 5 %	Масла каменноугольной смолы
	Канальный способ		Природный газ
	Ламповый способ		Нефтехимическое, масла каменноугольной смолы
Термический крекинг	Производство термического техуглерода		Природный газ, нефть
	Производство ацетиленового техуглерода		Ацетилен

\*Не относится к наилучшим доступным техническим методом. Возможно для предприятия по производству технического углерода ввиду его уникальности и адаптации производства к условиям Республики Беларусь

В настоящее время печной способ производства техуглерода является самым важным производственным процессом. На его долю приходится более 95 % всего мирового производства [2]. Преимуществами процесса производства печного техуглерода являются его высокая гибкость, которая позволяет производить различные марки и его экономичность по сравнению с другими процессами. Для аналогичных марок техуглерода производительность одного пламени канальным способом составляет 0,002 кг/ч, газовым способом - приблизительно 0,2 кг/ч, а современного печного способа - около 2000 кг/ч. Некоторые реакторы печного способа имеют производительность до 8000 кг/ч.

Однако, несмотря на более выгодный печной процесс производства, другие способы, перечисленные в таблице 2 (за исключением канального техуглерода, который больше не применяется) все еще используются для производства специальных марок, которые не могут быть получены иначе.

### 5.3.1 Печной способ производства

В последние несколько десятилетий, быстро растущей автомобильной промышленности требуется большее разнообразие шин с различными характеристиками. Это привело не только к разработке новых марок резины, но и к разработке новых марок техуглерода, требующих разработки новых и усовершенствования существующих производственных процессов производства печным способом. В отличие от старого канального способа, описанный печной позволяет производить практически все марки техуглерода, требуемые резиновой промышленностью.

Процесс производства печного техуглерода разработан в Соединенных Штатах Америки в 1920-х годах, и с тех пор был значительно усовершенствован. В конце 1930-х годов он был разработан как непрерывный процесс, осуществляемый в закрытых реакторах, так что все вводы можно было тщательно контролировать.

Основным элементом установки производства печного техуглерода является реактор (печь), в котором образуется техуглерод. Сырье вводят, как правило, в распыленной форме, в высокотемпературную зону высокой плотности энергии, что достигается сжиганием вторичного сырья (природный газ или нефть) с воздухом.

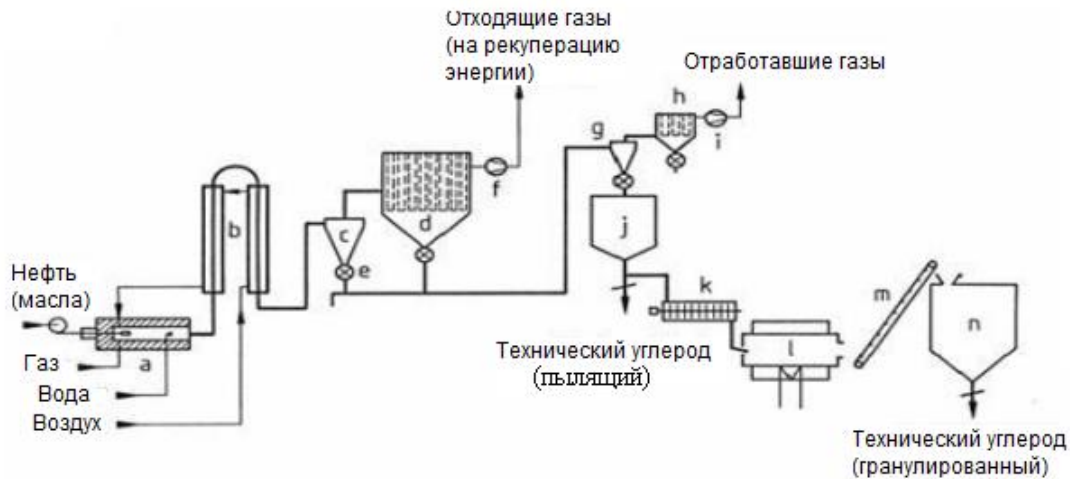
Кислород, который находится в избытке по отношению ко вторичному сырью, в то же время находится в недостатке для полного сгорания основного сырья. Большая часть из которого под воздействием высоких температур разлагается с образованием техуглерода при 1200 — 2000 °С.

Затем реакционную смесь гасят водой и дополнительно охлаждают в теплообменниках, а техуглерод выделяют из отходящего (остаточного) газа с помощью системы улавливания.

В конце 2010-х годов появились технические разработки, позволяющие получать значительный энергетический эффект от процессов охлаждения углеродогазовой смеси (УГС), за счет установки дополнительных рекуператоров тепла (так называемого энергоэффективного оборудования — котлов-теплоутилизаторов, пароперегревателей, подогревателей сырья, воздуха), встраиваемых в технологическую цепочку, что не только существенно сокращает издержки на производство продукции (за счет экономии вторичного сырья — природного газа или нефти), но и позволяет получать избыточное количество вторичных продуктов производства (в частности тепловую энергию). При этом сокращается использование прямого впрыска воды в УГС для ее охлаждения, что значительно снижает влагосодержание остаточного газа и увеличивает его энергетический потенциал (теплотворную способность) при меньшем удельном объеме.

Реакторный (печной) способ получения технического углерода является основным в настоящее время. Он позволяет получать различные марки с определенным набором свойств.

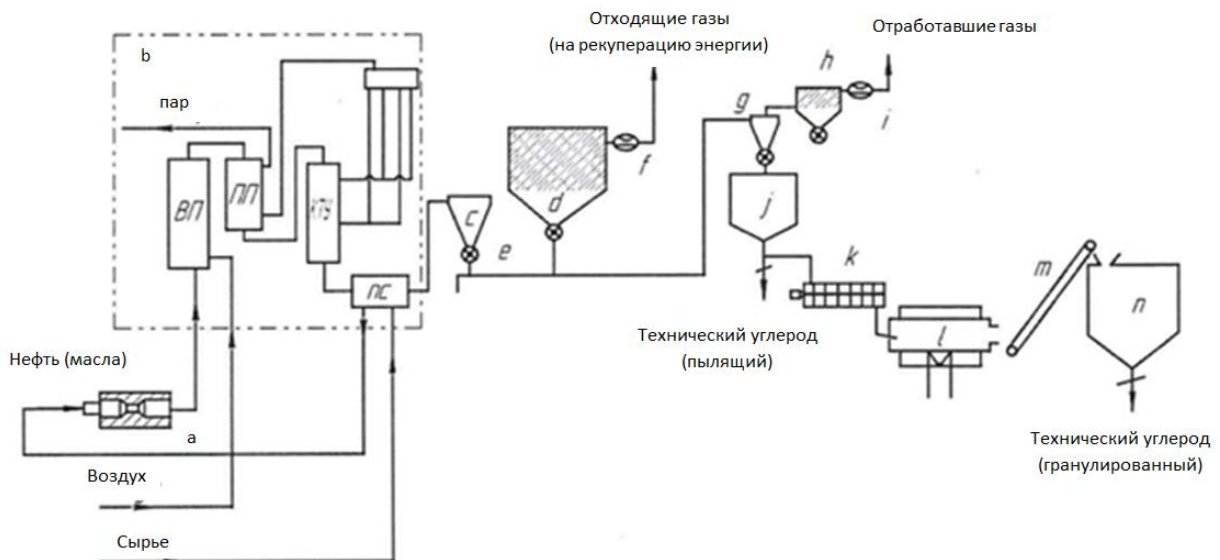
На рисунке 1 схематично показана технологическая схема завода по производству печного техуглерода.



- а) Реактор печного техуглерода; б) Теплообменник; в) Циклон; д) Рукавный фильтр; е) Технический углерод на выходе системы пневмотранспорта; ф) Нагнетатель отходящих газов; г) Коллектор; h) Фильтр отходящих газов; и) Нагнетатель воздуха для пневмотранспорта; j) Танкер для пылящего техуглерода; к) Установка по гранулированию; л) Сушильный барабан; м) Ленточный конвейер; н) Бункер для хранения гранулированного технического углерода

**Рисунок 1 – Схема производства печного техуглерода**

На рисунке 2 схематично показана технологическая схема завода по производству печного техуглерода с блоком дополнительного энергоэффективного оборудования.



- а) Реактор печного техуглерода; б) Блок рекуператоров тепла (энергоэффективного оборудования — воздухоподогреватель, пароперегреватель, котел-теплоутилизатор, подогреватель сырья); в) Циклон; д) Рукавный фильтр; е) Технический углерод на выходе

системы пневмотранспорта; f) Нагнетатель отходящих газов; g) Коллектор; 11) Фильтр отходящих газов; i) Нагнетатель воздуха для пневмотранспорта; .j) Танкер для пылящего техуглерода; K) Установка по гранулированию; 1) Сушильный барабан; т) Ленточный конвейер; п) Бункер для хранения гранулированного технического углерода

**Рисунок 2 – Схема производства печного техуглерода с блоком дополнительного энергоэффективного оборудования**

Первичное сырье подается к реактору по теплоизолированным трубопроводам через теплообменник, где его нагревают до 150 — 250 °С для уменьшения вязкости, подходящей для распыления. В целях повышения эффективности использования вторичных энергоресурсов подогреватель сырья встраивают в газопровод транспортировки углеродогазовой смеси (УГС). Для введения первичного сырья в реакционную зону используются различные типы распылительных устройств (форсунок), в том числе с использованием перегретого пара в качестве распыляющего агента (для получения требуемых качественных показателей продукции по содержанию посторонних включений при использовании низкокачественного сырья с высокой коксуетемостью).

Поскольку на структуру техуглерода влияет присутствие ионов щелочных металлов в реакционной зоне, их соли, (предпочтительно водные растворы, например, карбонат калия, гидроксид или хлорид), часто добавляют в сырье перед форсунками, или присадку могут распылять отдельно в камеру сгорания. В особых случаях аналогичным образом вводятся другие присадки, например, соединения щелочноземельных металлов, которые увеличивают удельную площадь поверхности.

Энергия разрыва связей C-H, вырабатываемая из сырья, обеспечивает нужную температуру реакции для конкретной марки техуглерода. В качестве вторичного сырья могут использоваться природный газ, нефтехимические масла или другие газы, например, коксовый газ или испаренное жидкое нефтяное топливо. В зависимости от типа вторичного сырья используются специальные горелки для быстрого и полного сгорания. Необходимый воздух предварительно нагревается в теплообменниках углеродогазовой смесью, выходящей из реактора. Это экономит энергию и, следовательно, увеличивает выход техуглерода. Температура подогретого воздуха составляет 500 - 1200 °С.

Современные заводы по производству техуглерода устанавливают несколько технологических линий (или потоков) из одного высокопроизводительного реактора на бункер готовой продукции с пропускной способностью от 20000 т/год на поток, что позволяет повысить качество техуглерода и производительность завода.

Реакторы современных установок по производству печного техуглерода значительно различаются по внутренней геометрии, характеристикам потока и способу введения топлива и сырья.

Тем не менее, все они имеют общие основные этапы процесса: образование горячих продуктов от полного сгорания вторичного сырья в зоне горения, впрыскивание первичного сырья, быстрое смешивание его с газообразными продуктами сгорания, испарение сырья, пиролиз в реакционной зоне и быстрое охлаждение реакционной смеси в зоне закалки до температур 800 - 950 °С.

Все реакторы имеют герметичный металлический корпус, который зафутерован корундовыми огнеупорами на основе оксида алюминия, который устойчив к температурам около 1850 °С, а также циркониевыми огнеупорами на основе диоксида циркония, который устойчив к температурам около 1950 °С. Несколько поясов закалки позволяют отрегулировать эффективный объем реактора. Это позволяет варьировать среднее время нахождения техуглерода при высокой

температуре. Типичное среднее время пребывания техуглерода активных марок – 10-100 мс.

Хотя это достигается при высоких скоростях потока (до 800 м/с) и высоких температурах (до 1800 - 1950 °С), современная футеровка высокоэффективными огнеупорами имеет срок службы от двух лет.

Большинство реакторов располагаются горизонтально. Вертикальные реакторы используются, в частности, для изготовления некоторых полуусиливающих марок.

Свойства техуглерода зависят от соотношения первичного сырья, вторичного сырья и воздуха (удельное соотношение), поэтому его необходимо тщательно контролировать. Размер частиц техуглерода обычно уменьшается с увеличением удельного соотношения. Поскольку избыточный воздух реагирует с первичным сырьем, большее количество воздуха приводит к большему выгоранию первичного сырья, что приводит к повышению температуры в зоне реакции. Как следствие, скорость образования зародышей частиц увеличивается, увеличивается дисперсность и уменьшается общий выход.

Выход техуглерода зависит от получаемой марки и типа первичного сырья, и составляет от 40 до 65 % [2]. Пигментные марки с высокой удельной внешней поверхностью, со значительно меньшим размером частиц, чем у техуглерода для резиновых смесей, имеет меньший выход (10-30 %).

Другими параметрами, влияющими на качество техуглерода, являются способ ввода сырья, его распыление и смешивание с газообразными продуктами сгорания, тип и количеством присадок, температура предварительного подогрева воздуха и место закалки.

В то время, пока техуглерод контактирует с горячими газами при температуре реакции, происходит несколько побочных реакций на поверхности частиц (например, реакция Белла-Будуара, конверсия угарного газа), так что химическая поверхность техуглерода изменяется с увеличением времени обработки. При закалке до температуры ниже 900 °С эти реакции прекращаются. Изменение условий гранулирования и сушки также может дополнительно изменять свойства поверхности техуглерода.

Общая масса, протекающая через реактор, может варьироваться от 2 до 25 т/ч. Хотя это достигается при высоких скоростях потока (до 800 м/с) и высоких температурах (до 1800 °С), современная футеровка высокоэффективными огнеупорами имеет срок службы от двух лет. Корпус реактора служит намного дольше. В связи с тем, что в реакторе образуется высокотемпературная восстановительная среда, отходящий газ, помимо 30-50 % содержания водяного пара, 30-50 % молекулярного азота, 1-5 % оксида углерода IV, содержит некоторое количество горючих газов - оксид углерода II и водород.

Кроме того, в отходящем газе присутствуют следовые количества соединений серы ( $H_2S$ ,  $CS_2$  и  $COS$ ) и азота ( $HCN$ ,  $NO_x$ ,  $NH_3$ ). Количество этих соединений зависит от состава первичного сырья и условий реакции.

Горючие газы, как правило, включают в себя 6 – 12 % оксида углерода IV, 6,5 – 14 % водорода, небольшие количества метана и других углеводородов. Отходящий газ обычно сжигается, а часть его энергии используется, например, для нагрева сушильных барабанов и для производства пара и/или электроэнергии. На многих заводах оставшаяся часть отходящего газа сжигается на факелах.

Углеродогазовую смесь, выходящую из реактора, охлаждают в теплообменниках противоточным воздухом на горение, подогревателе сырья, котлах-теплоутилизаторах, пароперегревателях (состав и компоновка рекуперативных теплообменников зависит от конкретных проектных решений), а затем направляют в отделение улавливания с температурой 250 – 350 °С.

## П-ООС 17.02-06-2018

Ранее использовалась комбинация электрофильтров и циклонов или циклонов и фильтров. В настоящее время предпочтительными являются упрощённые устройства.

Как правило, улавливание состоит всего из одного высокоэффективного рукавного фильтра с несколькими секциями, которые периодически продуваются противоточным фильтрованным газом или импульсными потоками. Иногда между теплообменником и фильтром устанавливается циклон.

В зависимости от мощности установки, фильтр может содержать сотни фильтрующих рукавов с общей площадью фильтрации в тысячи квадратных метров. Обычная нагрузка фильтра составляет от 0,2 до 0,4 м<sup>3</sup>.м<sup>-2</sup> мин<sup>-1</sup>.

Поскольку отфильтрованный газ содержит около 30 - 50 % объемных долей воды, большинство фильтров работают при температурах выше 200 °С, чтобы избежать конденсации. Содержание остаточного техуглерода в отфильтрованных отходящих газах в странах Запада составляет менее 100 мг/м<sup>3</sup>. Отфильтрованный пылящий техуглерод пневмотранспортом направляется в уплотнитель (накопительная ёмкость).

В отдельных случаях реализуется схема отвода очищенных отходящих газов после фильтра доулавливания не в отдельный стационарный источник, а в стационарный источник, отходящий от камеры обогрева сушильного барабана.

Небольшие количества твердых примесей («грит», окалина или частицы кокса) либо удаляются магнитами, классификаторами и инерционными ловушками, либо измельчаются в роторных мельницах до соответствующей фракции.

Пылящий техуглерод имеет чрезвычайно низкую объемную плотность 20-60 кг/м<sup>3</sup>.

Чтобы облегчить обработку потребителем и придать соответствующие транспортабельные свойства, его необходимо уплотнить.

Уплотнение «дегазацией» - процесс, с помощью которого техуглерод проходит через лопастной уплотнитель - это самая простая форма уплотнения и оставляет техуглерод в пылящем состоянии. Эта форма уплотнения используется для некоторых пигментных марок, которые должны сохранять высокую дисперсность. Другие марки, в том числе для резин, уплотняются гранулированием - сухим или мокрым.

Сухая грануляция представляет собой простой и энергоэффективный метод, но применимый не для всех марок техуглерода. Он, в основном, используется для пигментных марок. Сухую грануляцию проводят во вращающихся барабанах, где пылящий техуглерод спрессовывается в небольшие сферы.

Процесс влажного гранулирования используется для большинства марок, используемых в производстве резин. Техуглерод, вода и небольшие количества присадки (например, патока, лигносульфонаты) смешивают в специальном грануляторе. Он представляет собой горизонтальный цилиндр длиной рабочей зоны около 3 м и диаметром 0,7 - 1 м, вал которого - пальцевый ротор, вращающийся со скоростью 300 - 750 об/мин.

Установка влажного гранулирования представлена на рисунке 3.



**Рисунок 3 – Установка влажного гранулирования**

Во время грануляции, вода, содержащая гранулирующие присадки, вводится через распылительные форсунки. Плотность гранулированного техуглерода в 10 раз больше, чем у исходного. Транспортабельные свойства гранулированного техуглерода зависят от условий грануляции, типа и количества гранулирующих присадок. Размер гранул составляет 1-2 мм.

Влажность выходящей из смесителя гранулы составляет приблизительно 50 %. Её сушат в сушильных барабанах различными способами.

Наиболее распространенным методом сушки является косвенный нагрев за счет сжигания отходящего газа. Температура сушки обычно составляет от 150 до 250 °С, что позволяет дополнительно модифицировать свойства техуглерода. Высушенный техуглерод транспортируется конвейерными лентами и элеваторами в бункер готовой продукции или на упаковочную станцию. Плотность (насыпная масса) гранулированного влажным способом техуглерода составляет от 250 до 550 кг/м<sup>3</sup>.

Следующая схема показывает процесс производства печного техуглерода (рисунок 4).

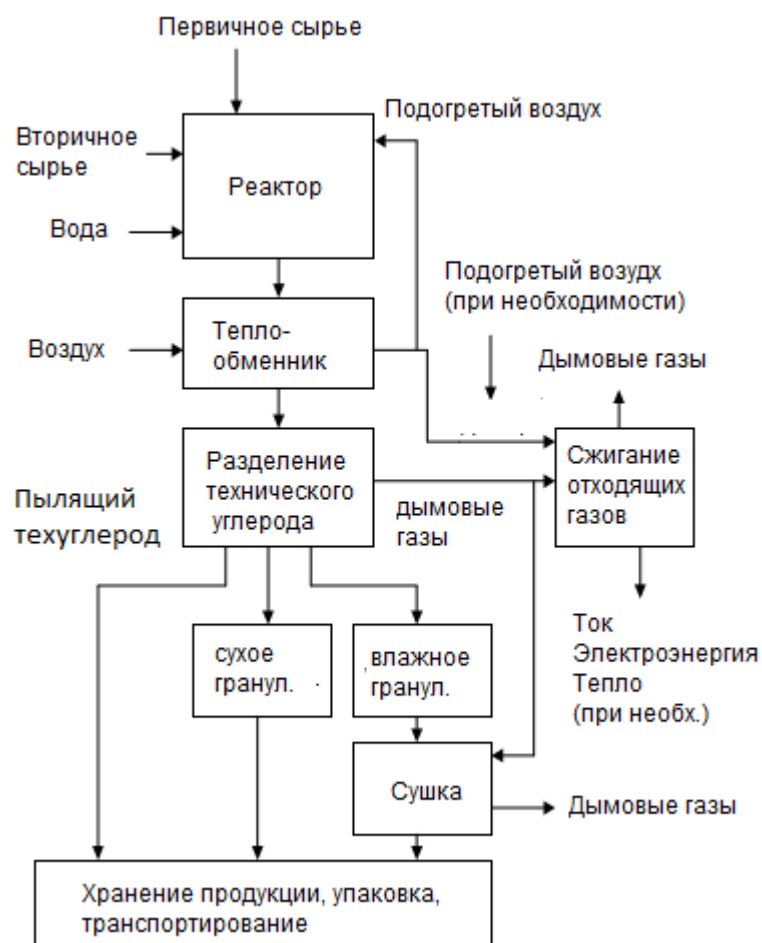


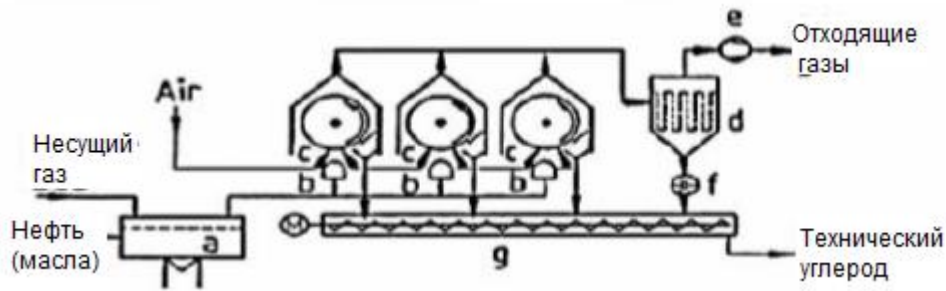
Рисунок 4 - Схема процесса производства печного технического углерода

### 5.3.2 Процесс производства канального и газового технического углерода

Процесс производства канального техуглерода, который использовался в Соединенных Штатах Америки с конца 1800-х годов, был самым старым способом получения техуглерода с небольшим размером частиц в промышленных масштабах. В 1961 году мировое производство канального техуглерода составляло около 120 тыс. т. Из-за низкой прибыльности и экологических трудностей последний завод по производству в США был закрыт в 1976 году. Природный газ использовался в качестве исходного сырья. Выход техуглерода составлял всего 3-6 %.

Процесс производства газового техуглерода был разработан в 1930-х годах в Германии, где природный газ не был доступен в достаточных количествах. Он аналогичен процессу производства канального техуглерода, но вместо природного газа используются каменноугольные смолы. Выход и темпы производства намного выше при использовании сырья на основе нефтепродуктов; этот процесс по-прежнему используется для производства высококачественного пигментного техуглерода со свойствами, сопоставимыми со свойствами канального техуглерода. В процессе производства газового техуглерода, изображенном на рисунке 5, первичное сырье частично испаряется.





- а) Нефтяной сепаратор; б) Горелка; с) Охлаждающий барабан; д) Рукавный фильтр;  
е) Вентиляционная установка; ф) Вращающаяся задвижка; г) Винтовой конвейер

**Рисунок 5 – Схема производства газового техуглерода**

Остаточное масло непрерывно выводится. Пары масла транспортируются в установку с помощью горючего газа - носителя (например, водорода, коксового газа или метана). Воздух может быть добавлен к масляно-газовой смеси для производства мелкодисперсного техуглерода. Хотя этот процесс не такой гибкий, как процесс производства печного техуглерода, различные марки газового техуглерода могут быть получены путем изменения относительных количеств газа-носителя, масла и воздуха. Тип используемых горелок также влияет на свойства техуглерода.

Установка по производству газового техуглерода состоит из трубы горелки длиной около 5 м, которая содержит 30 - 50 диффузионных горелок. Пламя горит в контакте с баком с водяным охлаждением, где осаждается около половины образовавшегося пылящего техуглерода, который непрерывно очищается и транспортируется винтовым конвейером в пневматическую систему транспортировки. Установка по производству газового техуглерода окружена стальным корпусом, открытым снизу. В верхней части вентиляторы транспортируют отходящий газ в фильтры, которые отделяют техуглерод от газа. Клапаны в выхлопных трубах могут регулировать количество воздуха, поступающего в устройство. Несколько установок по производству газового техуглерода объединяются, образуя одну производственную единицу. Один испаритель масла питает весь блок. Производительность и выход установки зависит от типа производимого техуглерода. Для армирующего техуглерода скорость производства составляет 7-9 кг/ч, а выход – 60 %. Выход высококачественного пигментного техуглерода значительно ниже (10-30 %).

Для того, чтобы удалить возможные примеси, газовый техуглерод классифицируется, уплотняется, гранулируется или направляется на кислородное окисление. Такое повышенное поверхностное окисление улучшает свойства техуглерода [2].

### 5.3.3 Ламповый технический углерод

Процесс производства лампового техуглерода является устаревшим производственным процессом. В настоящее время несколько заводов по-прежнему производят данный техуглерод (со средним диаметром частиц около 100 нм), обладающий специальными свойствами. Он используется в качестве неармирующего или полуукрепляющего техуглерода в изделиях из резины и в качестве черного оттенка, в материалах с низкой тенденцией к разложению пигментов.

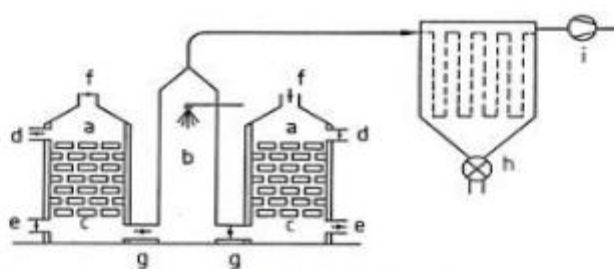
Процесс производства лампового техуглерода только частично непрерывный. Сырье - масло с высоким содержанием ароматических углеводородов - сжигается в плоских стальных емкостях диаметром до 1,5 м.

Масло непрерывно вводится в сосуд, чтобы поддерживать постоянный уровень исходного сырья. Отходящий газ, содержащий техуглерод, поступает в коническую выхлопную трубу, которая покрыта керамическим внутренним вкладышем и ведет к системе охлаждения и сбора. На свойства техуглерода в какой-то степени может повлиять изменение расстояния между сосудом и выхлопной трубой, а также количество воздуха, подаваемого в аппарат. Одна ламповая установка может производить 100 кг/ч техуглерода. Процесс производства должен прерываться через определенные промежутки времени, для удаления из сосудов остатков, содержащих кокс.

### 5.3.4 Термический технический углерод

Некоторые специальные способы получения техуглерода основаны на термическом разложении более низших газообразных углеводородов или распыленных нефтяных масел в отсутствие воздуха. Процесс производства термического техуглерода, который был разработан в 1930-х годах, по-прежнему используется для производства неармирующего техуглерода, применяющегося в резиновой промышленности. В отличие от описанных выше процессов, выработка энергии и реакция пиролиза не выполняются одновременно.

Установка по производству термического техуглерода состоит из двух печей, которые используются по очереди в режиме нагрева и производства около 5 мин (рисунок 6).



а) Реактор термической сажи; б) Охладитель; в) Фильтр; д) ввод сырья; е) ввод вторичного сырья; ф) Отвод сгоревшего вторичного сырья; г) Отвод продуктов пиролиза; h) Выход технического углерода; и) вентилятор

Рисунок 6 – Схема производства термического углерода

Каждая из цилиндрических печей (диаметром 4 м и высотой 6 м) зафутерована жаростойким кирпичом. Печи нагреваются за счет сгорания природного газа (нефти) и воздуха. При температуре около 1400 °С, подача воздуха останавливается и вводится сырье только для пиролиза. Поскольку эта реакция эндотермическая, то температура понижается. При температуре около 900 °С необходим новый период нагрева.

На выходе из печи, техуглерод и чистый водород охлаждают, впрыскивая воду в восходящий канал. Техуглерод отделяется в системе сбора. Разбавление природного газа рециркулируемым водородом может привести к образованию техуглерода с более низким размером частиц.

Таким образом, в свое время был изготовлен термический техуглерод со средним размером первичных частиц 120-200 нм, но производство в настоящее время прекращено.

Термический техуглерод со средним размером частиц 300-500 нм все еще производят и получают с использованием неразбавленного первичного сырья. Выход техуглерода составляет приблизительно 40 % по отношению к общему количеству используемого сырья.

Термический техуглерод используют в резинотехнических изделиях, часто на основе синтетических полимеров. В настоящее время термический техуглерод придает специфические физические свойства конечному продукту, например, устойчивость к сжатию или постоянной деформации, до уровня, который не может быть достигнут с использованием стандартной печи.

### **5.3.5 Процесс производства ацетиленового технического углерода**

Ацетилен и смеси ацетилена с летучими углеводородами являются сырьем для процесса, который использовался с начала 1900-х годов.

В отличие от других углеводородов, разложение ацетилена сильно экзотермично.

Прерывный процесс производства ацетиленового техуглерода, который в основном используется для производства пигментного техуглерода, является устаревшим техническим процессом. Позднее были разработаны непрерывные процессы с производительностью до 500 кг/ч.

Ацетилен или газы, содержащие ацетилен, подают в предварительно нагретый цилиндрический реактор с керамическим внутренним вкладышем. После воспламенения, выделяющееся тепло поддерживает реакцию.

Техуглерод собирают в отстойных камерах и циклонах. Выход составляет приблизительно 95 – 99 % от теоретического.

Первичные частицы ацетиленового техуглерода имеют разную форму. Из-за их относительно высокой цены применение ацетиленового техуглерода ограничено специальным применением, например, в сухих элементах. Общее мировое производство составляет около 40 тыс. т/год.

### **5.4 Окислительная обработка технического углерода**

Кислородсодержащие функциональные группы на поверхности техуглерода сильно влияют на его свойства.

Высокое содержание летучих компонентов, т.е. высоких концентраций поверхностных оксидов, уменьшают скорость вулканизации и улучшают характеристики чернил, увеличивают блеск лаков и покрытий, цветовой тон смещается от коричневатого - голубоватого, и степень черноты часто увеличивается.

Из-за условий производства только газовый и канальный техуглерод в определенной степени покрыты кислотными поверхностными оксидами.

Печной техуглерод содержит только небольшое количество кислорода в виде основных поверхностных оксидов.

Для того, чтобы внести изменения в пигментные свойства, некоторые марки пигментного техуглерода подвергаются обработке путем окисления в промышленном масштабе. В зависимости от окислителя и выбранных условий реакции, различные типы поверхностных оксидов образуются в различных количествах.

Простейший способ окисления поверхности техуглерода заключается в его последующей обработке воздухом при 350 - 700 ° C (рисунок 7).

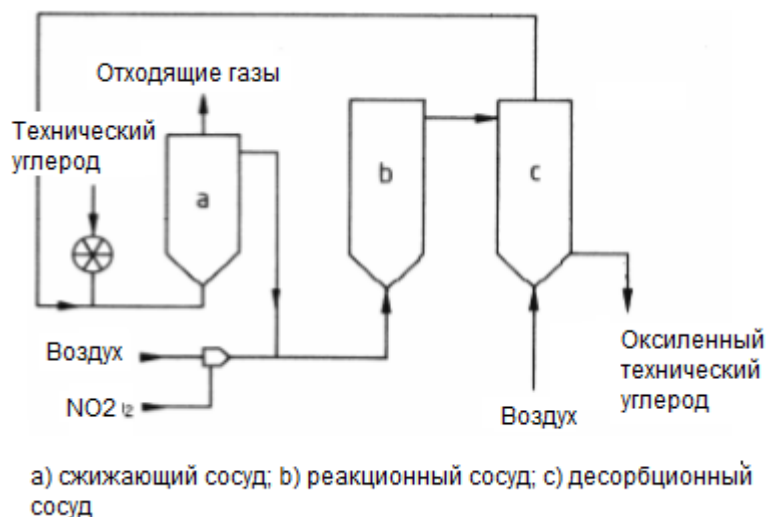
Однако, степень окисления поверхности техуглерода ограничена. Более высокое содержание поверхностных оксидов и лучшее управление процессом достигается азотной кислотой, смесями NO<sub>2</sub> и воздуха или озоном. Кроме того, водные растворы, такие как растворы гипохлорита натрия могут быть использованы в качестве окислителей. Как правило, могут быть использованы все окислительные агенты в виде газа или раствора.

Большинство процессов поверхностного окисления техуглерода проводят при повышенных температурах. После окисления поверхность техуглерода может

содержать до 15 % кислорода по массе. Он сильно гидрофильный и некоторый образует коллоидные растворы в воде.

В производстве печатной краски, а также лаков и покрытий, лучшие показатели смачиваемости и диспергируемости достигаются за счет окисления поверхности, таким образом уменьшая расход связующей добавки.

Поверхностное окисление техуглерода с оксидом азота и воздухом может быть осуществлено в промышленном масштабе в реакторе с псевдооживленным слоем. Подходящий блок последующей обработки состоит из сосуда предварительного нагрева, в котором техуглерод сжимают и нагревают, подают в реакционный сосуд, чтобы осуществить окисление поверхности, и десорбционный сосуд, в котором адсорбированный оксид азота удаляется.



**Рисунок 7 – Схема поверхностного окисления технического углерода**

Температуры реакции составляют от 200 до 300 °С. В зависимости от степени окисления, время пребывания может составлять несколько часов. Оксид азота действует главным образом в качестве катализатора, с кислородом воздуха, являющегося окислителем.

Окисление порошкообразного техуглерода озоном также осуществляется в промышленных масштабах.

Другой распространенный способ окисления поверхности проводится в процессе гранулирования, где вместо воды в качестве агента используется азотная кислота. Поверхность окисляется, а влажные гранулы сушат при повышенной температуре.

## **5.5 Технический углерод: физические и химические свойства**

### **5.5.1 Физические свойства**

Морфология размера частиц техуглерода различает три уровня:

- первичные частицы (определяемые в виде отдельных частиц с методами физического анализа);
- агрегаты (скопления первичных частиц, сплавленных вместе в виде цепочек или кластеров). Агрегаты не могут быть разбиты на первичные частицы с помощью любого процесса диспергирования;
- агломераты (свободные соединения агрегатов, удерживаемые силами Ван-дер-Ваальса).

### **5.5.2 Химические свойства**

#### **Химический состав**

В зависимости от производственного процесса, сырья и последующей химической обработки, химический состав в соответствии с элементным анализом находится в пределах, указанных в таблице 3 [2].

**Таблица 3 - Химический состав технического углерода**

Углерод	80,0 – 99,9 % по массе
Водород	0 – 1,3 % по массе
Кислород	0 – 15,0 % по массе
Азот	0 – 0,7 % по массе
Сера	0 – 2,0 % по массе

Содержание золы в большинстве марок техуглерода составляет менее 1 % по массе. Компоненты золы могут образовываться из сырья, солей, которые вводят для контроля структуры, и солей в технологической воде. Зольность газового техуглерода составляет менее 0,02 %.

#### **Способность к окислению**

Температура самовоспламенения промышленного техуглерода более 250 °С . При воспламенении на воздухе техуглерод медленно тлеет. В отличие от угля пылевые взрывы в обычных условиях испытаний не наблюдаются. Техуглерода в сочетании с высокой энергией (более 1 кДж) и соответствующим распределением пылевой / воздушной смеси техуглерода (нижний предел взрыва составляет 50 г/м<sup>3</sup>) может быть достаточно для взрыва.

## **6 Текущие уровни воздействия на окружающую среду**

### **6.1 Введение**

Воздействие на окружающую среду производства техуглерода отличается в зависимости от типа техуглерода. Однако, поскольку более 95 % мировых заводов используют процесс производства печного техуглерода, в этом разделе рассмотрено воздействие на окружающую среду процесса производства печного техуглерода.

### **6.2 Выбросы в атмосферный воздух**

#### **6.2.1 Возможные выбросы в атмосферный воздух**

В процессе производства печного техуглерода могут осуществляться:

- выбросы недогоревших отходящих газов;
- выбросы от установок по сжиганию отработавших газов (факелы, котлы, печи);
- выбросы от сушки продуктов горения отработавших газов и негерметичности системы фильтрации.

Различные потенциальные загрязняющие вещества и обуславливающие их образование процессы представлены в таблице 4.

**Таблица 4 - Потенциальные загрязняющие вещества от производства технического углерода и обуславливающие их образование процессы**

Загрязняющее вещество	Процессы, обуславливающие образование загрязняющих веществ
CO	- неполное сгорание сырья в реакторе; - неполное сгорание сырья в сушильных барабанах, котлах, факелах и т. д.
CO <sub>2</sub>	- полное сгорание сырья в реакторе; - полное сгорание сырья в сушильных барабанах, котлах, факелах и т. д.
SO <sub>x</sub>	- окисление соединений серы в реакторе; - окисление соединений серы, присутствующих в отходящих газах

## П-ООС 17.02-06-2018

Соединения серы ( $H_2S$ , $CS_2$ , $COS$ )	- разложение и частичное окисление соединений серы в реакторе
$NO_x$	- окисление соединений азота в реакторе; - термический $NO_x$ из реактора; - топливный $NO_x$ из сушильных барабанов, котлов, факелов и т. д. - термический $NO_x$ от сушильных барабанов, котлов, факелов и т. д. - окислительная обработка техуглерода $NO_2$ или $HNO_3$
Иные соединения азота ( $HCN$ , $NH_3$ )	- разложение азотных соединений сырья в реакторе
Летучие органические соединения	- неполное разложение сырья в реакторе
Полициклические ароматические углеводороды	- неполное разложение сырья
Твердые частицы	- неуловленные системой фильтра основного улавливания; - неуловленные системой пылеулавливающих фильтров доулавливания; - попавшие через тепловую камеру сгорания (например, котел, факел) - неорганизованные выбросы в результате хранения, транспортировки и упаковки
Тяжелые металлы	- следы примесей в сырье
Стойкие органические загрязнители*	- неполное разложение сырья
*Не является наилучшим доступным техническим методом. Возможно (при использовании сырья недостаточно высокого качества) для предприятия по производству технического углерода ввиду его уникальности и адаптации производства к условиям Республики Беларусь	

### 6.2.2 Отведение отходящих газов

Важным потенциальным источником выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух являются «отходящие газы». Отходящие газы поступают из реактора после разложения сырья и представляют собой низкокалорийные газы с высоким содержанием влаги, вследствие искусственного прекращения реакции газификации. Они содержат водород ( $H_2$ ), оксиды углерода ( $CO$  и  $CO_2$ ), восстановленные соединения серы ( $H_2S$ ,  $CS_2$  и  $COS$ ), двуокись серы ( $SO_2$ ), соединения азота ( $N_2$ ,  $NO_x$ ,  $HCN$  и  $NH_3$ ) и летучие органические соединения, такие как этан и ацетилен.

Состав отходящих газов может значительно варьироваться в зависимости от этапа производства техуглерода и используемого сырья. Концентрации загрязняющих веществ в удельном объеме отходящего газа напрямую зависят и от его влагосодержания. То есть, чем меньше водяных паров содержится в одном кубическом метре газа, тем больше относительное содержание в нем других компонентов. Это характерно для установок с применением энергоэффективного оборудования, в которых значительное снижение температуры УГС достигается без впрыска излишнего объема воды.

При производстве высокодисперсных марок содержание органических компонентов ниже, выбросы углерод оксида и оксидов азота выше, что соответствует более высоким температурам. Присутствие соединений серы в отходящих газах (оксиды серы, сероводород и летучие органические соединения серы) зависит от содержания серы в сырье и производимой марки техуглерода.

В настоящее время стандартным требованием по обращению с отходящим газом во многих странах является его сжигание для уничтожения токсичных и пахучих компонентов. Кроме того, где это применимо, используются способы восстановления энергии отходящих газов.

Выбросы несгоревших отходящих газов могут быть разрешены во время чрезвычайных ситуаций, периодов пусков и остановок. Некоторым предприятиям

разрешено выбрасывать отходящие газы через непрерывную систему дожига газов. Типичные диапазоны состава отходящих газов приведены в таблице 5.

Однако эти значения не отражают весь спектр состава отходящих газов, встречающихся на установках по производству техуглерода. Значительные изменения происходят из-за использования различного сырья и произведенных марок техуглерода.

**Таблица 5 - Состав отходящих газов производства технического углерода**

Компонент	Минимум (% от об., влажный)	Максимум (% от об., влажный)
H <sub>2</sub> O	29,6	50
N <sub>2</sub>	32,7	46,2
H <sub>2</sub>	6,6	14
CO	6,1	11,7
CO <sub>2</sub>	1,5	3,9
O <sub>2</sub>	0	1,85
CH <sub>4</sub>	0,07	0,78
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,03	0,7
	Минимум (ppmv., влажный)	Максимум (ppmv., влажный)
SO <sub>2</sub>	5	260
H <sub>2</sub> S	63	2500
COS	3	300
CS <sub>2</sub>	11	800
R-SH	Ниже уровня определения	180
NO <sub>2</sub>	5	310
NH <sub>3</sub>	42	60 (400*)
HCN	130	564
Этан	50	3612
Пропан		
Бутан		
Пентан		
Гексан		

\*Не является наилучшим доступным техническим методом. Возможно (при использовании сырья недостаточно высокого качества) для предприятия по производству технического углерода ввиду его уникальности и адаптации производства к условиям Республики Беларусь

### 6.2.3 Выбросы загрязняющих веществ от установок для сжигания отходящих газов

Газообразные токсичные выбросы отходящих газов, такие как H<sub>2</sub>S, летучие органические соединения серы (CS<sub>2</sub>, COS) и CO, удаляются в сжигающих установках: факелах, котлах, печах и топках сушильных барабанов. При этом факельное сжигание газа, помимо пусковых и переходных процессов, может использоваться в непрерывном режиме с минимальным сбросом газа, одновременно с его полезной утилизацией в котлах и топках с целью комплексной организации безопасного технологического процесса.

Термические камеры сгорания могут достичь практически полного окисления органических соединений и могут окислять соединения серы отходящих газов. Эффективность сжигания составляет до 99,6 % для сероводорода и 99,8 % для углерод оксида [2].

Выбросы твердых частиц также могут быть сокращены путем сжигания некоторых частиц техуглерода. Однако выбросы диоксида серы увеличиваются за счет окисления сероводорода и летучих органических соединений серы. Кроме того, важно понимать, что сжигание также увеличивает выбросы оксидов азота, так как процесс вторичного термического окисления неизбежно обеспечивается подачей избыточного количества воздуха, содержащего 78 % азота, который при определенных условиях в процессе сжигания газа также окисляется, и чем выше теплотворная способность газов, тем выше температура горения и больше

образование оксидов азота. Особенно это характерно для установок с дополнительным энергоэффективным оборудованием и сниженным влагосодержанием отходящих газов.

На современных производствах, как правило, применяется восстановление энергии из отработавших газов в виде тепла, пара и/или электроэнергии. Обычно факельное сжигание составляет порядка 10-20 % генерируемого отходящего газа, до 30 % используются в качестве топлива в сушильных установках мокрого гранулирования, а основной объем (около 50-60 %) сжигается в котлах-утилизаторах с параллельным производством тепловой (и, при наличии генерирующих установок, электрической) энергии.

В Западной Европе часто применяется восстановление энергии из отработавших газов в виде тепла, пара и / или электроэнергии. Обычно камеры сгорания обрабатывают около 70 % генерируемого отработанного газа. Остальные 30 % обычно используются в качестве топлива в сушильных установках мокрого гранулирования.

### **6.2.4 Выбросы загрязняющих веществ от сушильных барабанов мокрого гранулирования**

Влажный гранулированный техуглерод транспортируют в сушильный барабан, в котором влажные гранулы высушиваются прямо или косвенно в зависимости от выбранной системы. Косвенная система является наиболее распространенной.

Отработавшие газы обычно используются в качестве источника тепла, так как выгодно снизить расход топлива на сушку. Отходящие газы из сушильного барабана с косвенным нагревом могут быть объединены в один поток с испаренной водой или могут быть удалены из барабана в атмосферный воздух по отдельности. Помимо техуглерода, поступающего из системы газотранспорта, в топках могут присутствовать другие загрязняющие вещества - оксиды серы, оксиды азота и несгоревшая часть каждого вещества, присутствующего в основном в отходящем газе (паровоздушной смеси). Когда техуглерод высушивают напрямую, вышеупомянутые выбросы содержатся в одном и том же потоке газа.

### **6.2.5 Регенерация фильтров**

Техуглерод отделяется от отходящих газов в фильтре, состоящем из специальных рукавов. Техуглерод, который не улавливается в фильтре, концентрируется в отходящих газах. Как правило, уровень содержания техуглерода в отходящем газе после фильтра составляет менее 100 мг / м<sup>3</sup> для штатной работы фильтровальных рукавов. Однако, новые фильтры некоторое время в режиме пуска до набора, так называемого, «постоянного» слоя пыли, имеют увеличенный естественный пропуск продукта, в несколько крат превышающий указанное значение.

Поскольку наличие техуглерода в отходящем газе представляет собой потерю продукта, необходимо контролировать ее потери.

Пылящий техуглерод пневматически транспортируется в другую систему рукавных фильтров, где техуглерод отделяют от транспортирующего газа и подают в гранулятор. Выбросы от этого фильтра, которые обычно составляют менее 50 мг / нм<sup>3</sup>, выводятся в атмосферный воздух.

### **6.2.6 Неорганизованные источники выбросов**

Нефте- и коксохимическое сырье, используемые в промышленности для производства техуглерода, имеет низкое давление паров, а резервуары для хранения сырья - лишь незначительные источники выброса органических веществ.



Неорганизованные выбросы углеводородов осуществляются в процессе очистки, разливов, утечек при хранении и транспортировке сырья.

**6.2.7 Суммарные выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух**

Вследствие разнообразия предприятий, составов исходного сырья и типов продуктов, трудно представить обзор выбросов от предприятий по производству техуглерода, которые подходят для всех заводов.

Некоторые заводы работают с отдельными установками по сжиганию отходящих газов и сушильными барабанами для продуктов, тогда как другие объединяют отходящие газы от этих источников.

Тем не менее, немецкий институт VDI представил обзор выбросов, которые можно ожидать от предприятий по производству печного техуглерода (таблица 6). Эта таблица основана на предположении, что все отходящие газы сжигаются [2].

**Таблица 6 – Значения выбросов загрязняющих веществ от предприятий по производству печного технического углерода**

Компонент выбросов	Удельные выбросы (кг/т технического углерода)	Концентрация выбросов* (мг/м <sup>3</sup> при 10 % O <sub>2</sub> )
Твердые частицы	0,2 – 0,4	10-30
SO <sub>2</sub>	6,0 – 22,0**(25,00***)	400 – 1400 (1900***)
NO <sub>2</sub>	6,0 – 15,0 (25,00***)	400 – 900 (1900***)
Моноксид углерода	2,0 – 3,0 (15,00***)	120 – 200 (600***)
Летучие органические соединения	До 0,7	До 50
Стойкие органические загрязнители***		До 0,1

\* Концентрации выбросов при 273,15 К, 101,3 кПа в сухих условиях, стандартизированные до 10% O<sub>2</sub>.  
 \*\*Диапазон соответствует содержанию серы в исходном сырье 0,3 – 1,0 мас.%. Фактическое допустимое содержание серы в исходном сырье превышает 1% для большинства европейских заводов (см.табл.10)  
 \*\*\* Возможно (при использовании сырья недостаточно высокого качества) для предприятия по производству технического углерода ввиду его уникальности и адаптации производства к условиям Республики Беларусь. Не относится к наилучшим доступным техническим методам

**6.3 Образование и сброс сточных вод**

**6.3.1** В технологическом процессе производства техуглерода используется, как правило техническая вода специального качества (очищенная от взвешенных веществ и нефтепродуктов, а в особых случаях обессоленная).

При использовании воды в процессе влажного гранулирования, закалки и охлаждения техуглерода используемая вода испаряется.

**6.3.2** Производственные сточные воды могут образовываться в процессах охлаждения, очистки отходящих газов и промывки оборудования.

**6.3.3** За исключением воды для охлаждения оборудования, для некоторых типов заводов (экспериментальных, современных) по производству техуглерода можно исключить образование сточных вод.

**6.3.4** В технологическом процессе для прекращения реакции газификации допускается использование сточных вод после их очистки в случае, если качество очищенных сточных вод не влияет на качество продукта.

Сточные воды перед использованием для прекращения реакции газификации фильтруются.

Отфильтрованный осадок (техуглерод) может быть реализован в качестве красителя, а также возвращен в процесс производства..

В производстве техуглерода, используемого для нужд резиновой промышленности, а также в производстве специальных марок «особочистого»

## П-ООС 17.02-06-2018

техуглерода для прекращения реакции газификации необходима вода определенного качества.

Такие показатели качества сточных вод, как минерализация и содержание солей, могут отрицательно влиять на специфические свойства продукта, и, следовательно, ограничивают возможность использования сточных вод в технологическом процессе [2]. В связи с этим полный отказ от сброса (отведения) сточных вод от предприятий по производству технического углерода весьма проблематичен, так как **требуется** значительных дополнительных затрат. Часть стоков после доведения их качественных показателей до нормативных величин требует отведения во внешние приемники.

Показателями качества сточных вод и потенциальными загрязняющими веществами в составе сточных вод, используемых в технологическом процессе, являются химическое потребление кислорода (ХПК), взвешенные вещества (главным образом, техуглерод) и нефтепродукты.

Значение ХПК может быть частично обусловлено качеством исходной воды и составляет обычно менее 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Концентрацию взвешенных веществ (главным образом, техуглерода) снижают перед использованием до уровней менее 20 мг/дм<sup>3</sup> путем фильтрации.

**6.3.5** Учитывая возможность использования в технологическом процессе очищенных сточных вод, сброс сточных вод не оказывает существенного отрицательного воздействия на окружающую среду.

Сброс сточных вод в окружающую среду должен осуществляться в соответствии с законодательством об охране и использовании вод.

### 6.4 Образование отходов производства

Выделяют следующие отходы производства, характерные для производства техуглерода:

- отработанные масла и нефтепродукты;
- нефтяной шлам (например, от очистки резервуаров или утечек);
- некондиционный техуглерод;
- коксовые частицы;
- отработанные рукава (система фильтра);
- частицы «грит»;
- лом футеровки (обмуровки).

В случае невозможности использования образующихся отходов производства (например, в качестве пигмента для строительных материалов или возврата в технологический процесс), они подлежат хранению, захоронению согласно законодательству об обращении с отходами.

Количество образующихся отходов производства относительно невелико по отношению к количеству произведенного техуглерода.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что образование отходов производства имеет второстепенное значение для отрасли производства техуглерода.

### 6.5 Потребление энергии

Трудно сделать точный энергетический баланс для процесса производства техуглерода в целом по следующим причинам:

- точно неизвестно, какая часть сырья преобразуется в техуглерод – конечный продукт;
- рекуперация энергии для внутреннего и внешнего использования происходит в разных формах (например, электричество и пар, тепло отходящего газа, а также его топливная составляющая). Почти все заводы по производству техуглерода

повторно используют значительную часть (от 15 до 30 %) отходящих газов в своих сушильных установках. Однако для сжигания остальной части отходящего газа используются многочисленные конфигурации контролируемых тепловых камер сгорания, котлов, комбинированных теплоэнергетических установок (ТЭЦ) [3] и / или факелов [2];

- сырье и рабочие условия меняются часто, для того, чтобы производить различные марки техуглерода. Следовательно, энергетическое содержание исходного материала, расход и теплотворная способность отходящих газов варьируются. Кроме того, происходят потери энергии во время пуска и останова.

Таблица 7 показывает среднее общее потребление электрической энергии предприятия по производству техуглерода (предполагаемый выход техуглерода - 50 %).

**Таблица 7 - Среднее общее потребление электрической энергии предприятия по производству технического углерода**

Установленная мощность	Тонн технического углерода/год	<50000	50000-70000	>75000
Электрическая энергия	кВтч/т технического углерода	550	480	430
	ГДж/т технического углерода	2	1,73	1,55

Баланс энергоносителей для установки по производству печного техуглерода представлен в таблице 8.

**Таблица 8 - Баланс энергоносителей для установки по производству печного технического углерода**

Вход		Выход	
Поток	ГДж/т технического углерода	Поток	ГДж/т технического углерода
Первичное сырье <sup>1</sup>	57,35 – 66,6	Продукт <sup>3</sup>	33
Вторичное сырье <sup>2</sup>	11,1 – 14,8	Отходящие газы <sup>4</sup>	17-38
Электроэнергия	1,55 – 2,0	Иные	12--27

1 Исходя из теплотворной способности 37 МДж / кг и расхода сырья 1,55-1,80 т / т.  
 2 Исходя из теплотворной способности 37 МДж / Нм<sup>3</sup> природного газа и расхода 300 - 400 Нм<sup>3</sup> / т технического углерода.  
 3 На основе теплотворной способности 33 МДж / кг технического углерода.  
 4 На основе теплотворной способности отходящих газов 1,7 - 3,8 МДж / Нм<sup>3</sup> и образования отходящих газов, составляющего около 10000 Нм<sup>3</sup> /т.

Как можно видеть в таблице 8, основными входящими энергоносителями в реакторе являются: первичное сырье, вторичное сырье и электричество. Основные исходящие потоки энергии можно подразделить на: продукт, отходящие газы и иные (например, потери тепла через отходящие газы, охлаждающую воду и т. д.).

Большинство предприятий используют часть образовавшихся отходящих газов для нагрева сушильных барабанов процесса мокрого гранулирования. Количество этих отходящих газов варьируется от 15 до 35 % производства техуглерода в зависимости от требований к топливу сушильной установки. Многие заводы в Западной Европе используют оставшиеся отходящие газы для производства пара и электроэнергии. Потенциальное извлечение энергии из оставшегося отходящего газа для комбинированной ТЭЦ с общей эффективностью 80 % составляет от 9 до 26 ГДж /т техуглерода.

## 7 Методы, рассматриваемые при определении наилучших доступных технических методов (НТДМ)

В этом разделе представлены методы, которые имеют потенциал для достижения высокого уровня охраны окружающей среды для рассматриваемой отрасли, включая системы управления, интегрированные с технологией методы.

Содержание этого раздела не является исчерпывающим списком методов, и другие методы могут существовать или разрабатываться, они могут быть одинаково действительными в рамках НДТМ.

Методы, широко применяемые в химической промышленности, описанные в BREF по системам очистки сточных вод и систем очистки сточных вод в химическом секторе, не включены в этот раздел (см. BREF по CWW).

### 7.1 Первичное сокращение NO<sub>x</sub>

#### Описание

Выбросы NO<sub>x</sub> от производства техуглерода в основном связаны с сжиганием отходящих газов в специальных камерах сгорания. В этом разделе основное внимание уделяется сокращению выбросов NO<sub>x</sub> в процессе сжигания и сокращению поступления азота, связанного с топливом. Это также называется «первичным сокращением NO<sub>x</sub>».

Существует ряд вариантов, которые потенциально могут быть использованы для сокращения образования NO<sub>x</sub> при горении в зависимости от устройства горения:

- снижение температуры горения во всех реакционных зонах до температуры ниже 1300 ° C;
- уменьшение времени пребывания во всех высокотемпературных зонах;
- снижение содержания кислорода в зонах реакции;
- выбор топлива с более низким содержанием азота.

Принимая во внимание вышеупомянутые варианты, существуют следующие меры по сокращению NO<sub>x</sub>:

1. Низкий избыток воздуха (LEA);
2. Поэтапное сжигание воздуха (SAC);
3. Применение модернизированных горелок, для увеличения полноты сгорания NO<sub>x</sub> (LNB);
4. Снижение предварительного нагрева воздуха (RAP);
5. Низкое содержание азота (LNF);
6. Поэтапное сжигание топлива (SFC);
7. Рециркуляция отходящих газов (FGR);
8. Инжекция воды / пара (WSI).

Следует отметить, что все вышеупомянутые меры рассматриваются только для использования в закрытых камерах сгорания и не используются при работе факелов в качестве сжигающей установки.

Использование первичного сокращения NO<sub>x</sub> в реакторе для производства техуглерода невозможно из-за вмешательства в процесс производства и не эффективно из-за относительно низкого количества NO<sub>x</sub>, который образуется в реакторе. Большая часть NO<sub>x</sub> образуется при сжигании отходящих газов.

Из восьми вышеупомянутых первичных мер снижения NO<sub>x</sub> последние три меры также считаются невозможными для камер сжигания в производстве техуглерода из-за ожидаемой пониженной стабильности пламени. По этой причине SFC, FGR и WSI не будут обсуждаться далее.

Низкий избыток воздуха (LEA) является простейшей формой снижения содержания кислорода в пламени. Изменение соотношения воздух/топливо является простой эксплуатационной модификацией и уменьшит образование теплового NO<sub>x</sub>,

а также образование  $\text{NO}_x$  топлива [2]. Тем не менее, воздействие, которое необходимо учитывать - это выбросы углерод оксида и углеводородов, изменение длины и стабильности пламени. Проблемы устойчивости пламени еще больше усугубляются относительно низкой теплотворной способностью отходящих газов.

В режиме ступенчатого сжигания воздуха (SAC) принцип заключается в снижении уровня кислорода в зонах, где он имеет решающее значение для образования  $\text{NO}_x$ ; количество топлива, сжигаемого при максимальной температуре, также уменьшается.

Теоретически, воздух может подаваться в реактор, сушильную установку или в саму горелку. Однако из-за низкой теплотворной способности отходящих газов и высокого содержания влаги, воздух не может подаваться в сушильную установку или котел в несколько ступеней.

Подача воздуха в печь часто называется двухступенчатым процессом сжигания (TSC), при котором подача воздуха в зоне горения сокращается, а дополнительный воздух вводится после зоны горения для полного сгорания.

Первые горелки для снижения выбросов  $\text{NO}_x$  были построены в 1970-х годах в качестве так называемых «двухрежимных горелок». Большинство производителей котлов и горелок для модернизации и новых установок разработали LNB. Как правило, они предназначены для достижения замедленного сгорания по способу введения воздуха и топлива. Уровень доступного кислорода уменьшается в зонах, которые имеют решающее значение для образования  $\text{NO}_x$ , и количество топлива, сжигаемого при максимальной температуре, также уменьшается. Происходит увеличение длины диффузионного пламени, генерируя двухступенчатое сгорание или низкотемпературную рециркуляцию газа.

Сниженный предварительный нагрев воздуха (RAP) является еще одним способом уменьшения образования  $\text{NO}_x$ . При этом предварительный нагрев воздуха для горения уменьшается, что приводит к более низкой температуре в зоне первичного горения.

В сырье / топливе (LNF) содержание азота для техуглерода колеблется от 0,1 до 1,5 % по массе и связано главным образом с ароматическими структурами. Часть азота в топливе преобразуется в реакторе в цианистый водород (HCN), аммиак ( $\text{NH}_3$ ) и оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ), тогда как другая часть превращается в азот ( $\text{N}_2$ ) или остается в продукте. Образование  $\text{NO}_x$ , связано с топливом, также зависит и от температуры и содержания кислорода, выбор низкоазотного сырья и / или топлива уменьшит количество соединений азота в отходящем газе. Сырье / топливо (LNF) имеет более высокое содержание серы, тогда как сырье с низким содержанием серы (например, каменноугольная смола) может содержать гораздо более высокие концентрации азота. Более подробная информация о свойствах сырья и уровнях азота в исходном сырье представлена в таблице 10.

### **Достижимые экологические преимущества**

Все пять вышеупомянутых методов - это комплексные меры, направленные на сокращение первичного  $\text{NO}_x$ , либо путем сокращения образования  $\text{NO}_x$  в процессе горения, либо путем сокращения ввода азота, связанного с топливом.

Мероприятия для достижения низких концентраций  $\text{NO}_x$  в выбросах в атмосферный воздух:

- низкий избыток воздуха (LEA) уменьшает образование теплового  $\text{NO}_x$ , а также образование  $\text{NO}_x$  топлива;

- поэтапное сжигание воздуха (SAC) снижает уровень доступного кислорода в зонах, где это имеет решающее значение для образования  $\text{NO}_x$ ;

## П-ООС 17.02-06-2018

- низкие  $\text{NO}_x$ -горелки (LNB) уменьшают уровень доступного кислорода в зонах, который являются критическим для образования  $\text{NO}_x$  и количества топлива, сжигаемого при максимальной температуре;

- сниженный предварительный нагрев воздуха (RAP) позволяет уменьшить тепловое образование  $\text{NO}_x$ ;

- низкое содержание азота в топливе/ сырье (LNF) уменьшает количество азота в соединениях отходящего газа, таким образом уменьшается количество образования  $\text{NO}_x$  в установках для сжигания отходящих газов;

- увеличение концентрации кислорода в воздухе, подаваемого на горение в реактор, таким образом снижается количество воздуха, необходимого для горения (воздух состоит на 78 % из азота).

### Данные по эксплуатации

Преимущества и недостатки вышеупомянутых мер сокращения  $\text{NO}_x$  представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Преимущества и недостатки мер сокращения  $\text{NO}_x$

Мера по сокращению $\text{NO}_x$	Преимущества	Недостатки
Низкий избыток воздуха (LEA)	- легкая эксплуатационная модификация; - 10-30%-ное сокращение при получении низкодисперсного техуглерода	- увеличение выбросов CO и $\text{C}_x\text{H}_y$ ; - уменьшение стабильности пламени; - не подходит для факелов
Поэтапное сжигание воздуха (SAC)	- применимо для всех видов топлива; - низкие эксплуатационные расходы; - 30-60 %-ное сокращение при получении низкодисперсного техуглерода	- более сложная модернизация существующих установок; - не подходит для факелов
Применение модернизированных горелок для увеличения полноты сгорания $\text{NO}_x$ (LNB)	- легко модифицируем; - 30-50 %-ное сокращение при получении низкодисперсного техуглерода	- может быть менее эффективным в существующих установках; - не подходит для факелов
Снижение предварительного нагрева воздуха (RAP)	- решение для избыточной энергии; - 25-65 %-ное сокращение при получении низкодисперсного техуглерода	- сокращение тепловой эффективности
Низкое содержание азота (LNF)	- не требуется модернизация установки по сжиганию	- высокая цена; - ограниченная доступность на рынке; - может компенсировать уровень S в исходном сырье

Реализация указанных мероприятий вне производства техуглерода обеспечивает сокращение выбросов  $\text{NO}_x$  до 65 %. Однако маловероятно, что применение описанных методов при производстве техуглерода приведет к таким сокращениям по следующим причинам:

- содержание азота в отходящих газах. Как показано в таблице 5, отходящие газы производства техуглерода обычно содержат значительное количество аммиака ( $\text{NH}_3$ ) и синильной кислоты ( $\text{HCN}$ ). Эти компоненты частично преобразуются в  $\text{NO}_x$  в тепловой камере сгорания, котле или факеле;

- низкой теплотворной способностью отходящих газов. В принципе, газы с низкой теплотворной способностью будут выделять более низкие (тепловые) выбросы  $\text{NO}_x$  по сравнению с природным газом из-за снижения пиковых температур пламени. Тем не менее, низкая теплотворная способность также препятствует

возможности регулировки условий горения из-за опасности уменьшения стабильности пламени;

- могут наблюдаться значительные изменения в потоке и теплотворной способности сжигаемых отходящих газов. Это происходит из-за того, что на большинстве предприятий установка по сжиганию одновременно сжигает отходящие газы от нескольких реакторов. Изменения усложняют управление сжиганием.

### Применимость

Как упоминалось выше, пять описанных первичных мер сокращения NO<sub>x</sub> применимы только для сжигания отходящих газов.

### Экономические аспекты внедрения

Как правило, более экономически эффективно снижать NO<sub>x</sub>, насколько это возможно, посредством комплексных мер. Как инвестиционные, так и эксплуатационные расходы, как правило, ниже по сравнению с мерами по сокращению NO<sub>x</sub> на «конце трубы». Даже если применяются методы сокращения выбросов NO<sub>x</sub>, в некоторых случаях дополнительное применение интегрированных процессов может существенно снизить капитальные и эксплуатационные расходы оборудования по сокращению выбросов NO<sub>x</sub>.

### Цель внедрения

Сокращение воздействия на окружающую среду путем сокращения выбросов NO<sub>x</sub> в атмосферный воздух.

## 7.2 Первичное сокращение SO<sub>x</sub>

### Описание

Большая часть серы, которая присутствует в исходном сырье будет преобразована в газообразные соединения серы, которые выходят из реактора в качестве компонента отходящих газов. Эти газообразные соединения серы будут окислены до SO<sub>x</sub> в установках для сжигания отходящих газов, а затем выбрасываются в атмосферный воздух. Существует два основных интегрированных в процесс «механизма», которые уменьшают выбросы SO<sub>x</sub> от предприятий по производству техуглерода:

- использование исходного сырья с низким содержанием серы;
- увеличение содержания серы в продукте.

Использование сырья с низким содержанием серы является самым простым способом сокращения общего количества выбросов серы от предприятия. Однако, обычно сырье для производства техуглерода часто имеет относительно высокое содержание серы – особенно продукты каталитического крекинга, являющиеся наиболее доступным сырьем.

В таблице 10 представлены диапазоны содержания серы и азота в сырье, используемом при производстве техуглерода.

**Таблица 10 - Диапазоны содержания серы и азота в сырье, используемом при производстве технического углерода**

Сырье	Синоним	Содержание S (%)	Содержание N (%)
1	2	3	4
Осадок каталитического крекинга	Нефтяная эмульсия	<1 - 6	0,1 – 0,3
Осадок этиленового крекинга	Этиленовая смола	< 0,5	0,1 – 0,4

## П-ООС 17.02-06-2018

1	2	3	4
Дистиллят каменноугольной смолы	Каменноугольное масло	< 1	0,7 – 1,5
Природный газ		0,005	-
Фракция > 420 °С*	Нефтяное сырье	< 2	-
Сырье коксохимическое для производства технического углерода*	Коксохимическое сырье (низкая плотность)	< 1	-
Полимеры регенерации каменноугольного поглотительного масла*	Коксохимическое сырье (низкая плотность)	< 1	-
Фракция нефтяных экстрактов тяжелая*	Нефтяное сырье	< 4	-
Продукт кубовый комбинированной установки каталитического крекинга*	Нефтяное сырье	< 1,2	-
Продукт пиролиза тяжелый*	Нефтехимическое сырье	< 0,5	-
Масло единое коксохимическое для производства технического углерода*	Коксохимическое сырье (низкая плотность)	< 1	-
Масло каменноугольное марки «Б»*	Коксохимическое сырье (низкая плотность)	< 1	-
Жидкие продукты пиролиза. Фракции 35 - 230°С и 32 - 320°С*	Нефтехимическое сырье	< 1	-
Топливо котельное (мазут)*	Нефтяное сырье	< 1 - 6	-
Полимеры бензольных отделений*	Коксохимическое сырье (низкая плотность)	-	-
Смолы нефтяные тяжелые*	Нефтехимическое сырье	< 1	0,3
Сланцевое топочное масло, марка KESK*	Сланцевая нефть	< 1	-
Остаток тяжелый нефтяной*	Нефтяное сырье	< 2,5	-
Топливо нефтяное (мазут)*	Нефтяное сырье	< 1 - 6	-
Смола каменноугольная для переработки*	Коксохимическое сырье (низкая плотность)	< 1	-
Сырье коксохимическое для производства технического углерода*	Коксохимическое сырье (низкая плотность)	< 1	-
Масло единое каменноугольное*	Коксохимическое сырье (низкая плотность)	-	-
Смола пиролизная тяжелая*	Нефтехимическое сырье	0,05	-

\*Применение предложенного сырья не относится к наилучшим доступным техническим методам Европейского Союза. Данное сырье возможно для применения предприятием по производству технического углерода ввиду его уникальности и адаптации к условиям Республики Беларусь



Содержание серы в техуглероде является еще одним механизмом, который влияет на общие выбросы  $SO_x$ . Чем больше серы сохраняется в продукте, тем меньше будет содержание серы в отходящем газе, что приведет к снижению выбросов  $SO_x$  в атмосферный воздух.

Тем не менее, существуют ограничения на количество серы в техуглероде, но при производстве шин сера применяется для регулирования времени вулканизации и производители шин все чаще пересматривают требования в сторону увеличения содержания серы в техуглероде. Известно, что увеличение или уменьшение содержания серы в техуглероде соответствует содержанию серы в сырье. Однако это не обязательно прямо пропорционально проценту содержания, поскольку также имеет значение марки техуглерода и условий в реакторе. Содержание серы в продукте колеблется в пределах 35 – 60 % от содержания серы в исходном сырье. По причинам, указанным выше, использование низкосернистого исходного сырья считается основным способом снижения общего объема выбросов серы при производстве техуглерода. В следующих пунктах данная информация будет рассмотрена более подробно.

### **Экологические преимущества**

Основной интегрированный в процесс метод - использование низкосернистого исходного сырья, направлен на снижение первичного образования  $SO_x$ , с тем чтобы уменьшить выбросы  $SO_x$  в атмосферный воздух.

### **Влияние на другие среды**

Более глубокое обессеривание сырья, в частности осадка каталитического крекинга (FCCR) от нефтеперерабатывающих заводов, потребовало бы дополнительных инвестиций и увеличения потребления энергии завода. С другой стороны, снижение  $SO_x$  в сырье говорит об увеличении содержания в сырье  $NO_x$ , что, в свою очередь, может привести к увеличению выбросов  $NO_x$ . В свою очередь, в связи с увеличением содержания серы в продукте существуют ограничения на количество серы в техуглероде, которое приемлемо для потребителя.

### **Данные по эксплуатации**

Преимущества:

Выбросы  $SO_x$  могут быть сокращены до очень низких уровней при использовании сырья с низким содержанием серы. Конкретные выбросы  $SO_2$  в воздух (в кг/т техуглерода) могут быть рассчитаны, если известны следующие параметры:

- уровень серы в сырье;
- количество исходного сырья, используемого на тонну произведенного техуглерода;
- содержание серы в продукте.

Большинство предприятий по производству техуглерода имеют рабочие параметры по сценарию высоких и низких уровней выбросов.

Если известно количество выбросов от сжигания отходящих газов ( $nm^3/t$  техуглерода), можно рассчитать концентрацию  $SO_2$  в отходящих газах. Количество отходящих газов зависит от объема и теплоты сгорания отходящего газа. Выбросы отходящих газов в  $10000 nm^3/t$  техуглерода вполне приемлемы на практике. Исходя из этого предположения, когда используется сырье с 1 % содержанием серы, следует ожидать концентрацию выбросов  $SO_2$  от 1550 до 2340 мг/ $nm^3$  при содержании 3 %  $O_2$  в отходящих газах. Это соответствует показателю 1400 мг/ $nm^3$  при 10 %  $O_2$ , указанном в VDI 2580, что равно 2300 мг/ $nm^3$  при 3 %  $O_2$ .

На рисунке 7 приведена зависимость между уровнем серы в исходном сырье и удельными выбросами  $SO_2$  для трех разных сценариев.

Низкий уровень выбросов: S-удержание составляет 50 %, а отношение сырья к продукту - 1,55;

Высокий уровень выбросов: S-удержание составляет 35 %, а отношение сырья к продукту - 1,80.

Средний уровень выбросов представляет собой промежуточные значения. Уровни выбросов, указанные на рисунке 8, достигаются при предположении, что вторичным сырьем является природный газ. При производстве специального техуглерода (высокодисперсного) ожидается более высокий уровень выбросов.

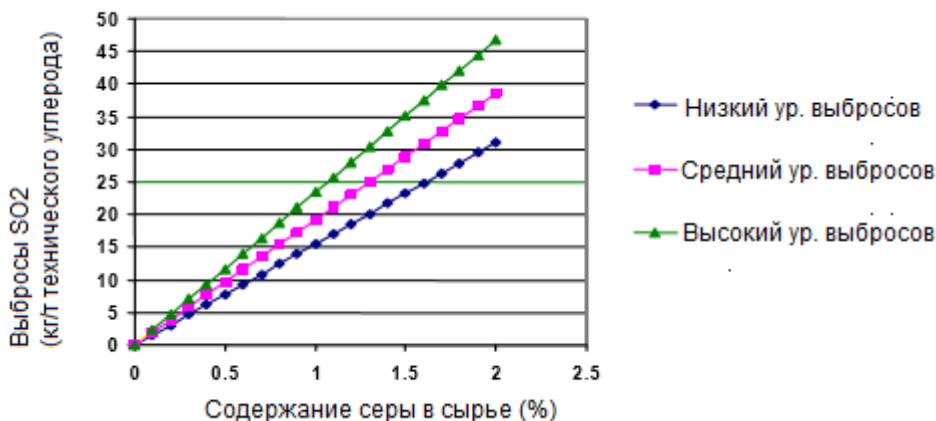


Рисунок 8 - Зависимость между уровнями серы в сырье и удельными выбросами  $SO_2$

#### Недостатки:

- применение низкосернистого сырья приводит к увеличению расстояния транспортировки сырья с соответствующим загрязнением от транспортных средств. Из исследования [2] стало ясно, что экологическая польза от применения низкосернистого сырья больше, чем вред, нанесенный окружающей среде при транспортировке на дальние расстояния (межконтинентальные). Это будет оправдывать транспортировку исходного сырья на большие расстояния с экологической точки зрения.

- некоторое низкосернистое сырье (например, дистилляты угольных смол - CTD) содержит более высокие уровни  $NO_x$ , чем осадок каталитического крекинга (FCCR). Таким образом, уменьшение  $SO_x$  с низким содержанием серы может привести к увеличению выбросов  $NO_x$ . С другой стороны, если применяется осадок этиленового крекинга (ECR) используемого вместо осадка каталитического крекинга (FCCR) или дистиллятов угольных смол (CTD), такого недостатка не наблюдается.

#### Применимость

Использование сырья с низким содержанием серы может применяться на всех предприятиях по производству техуглерода. Для небольшого количества высокодисперсных марок техуглерода показатель серы в продукте должен быть очень низким. В таких случаях выбирается малосернистое сырье. В результате эти продукты имеют более высокую цену, которая обычно отражается на потребителе.

#### Экономические аспекты внедрения

Применение малосернистого сырья связано со следующими аспектами:

- недостаточное количество сырья, неспособного перекрыть потребность в малосернистом сырье;
- сырье с низким содержанием серы имеет более высокую рыночную стоимость, чем сырье с более высоким содержанием серы; стоимость исходного сырья составляет примерно 50-60% от общей стоимости производства техуглерода, и поэтому покупка сырья играет важную роль;
- нестабильность нефтяного рынка;
- существует вероятность того, что увеличение спроса на сырье с низким содержанием S приведет к повышению цен.

Вышеупомянутые аспекты показывают, что экономические последствия использования низкосернистого сырья могут быть весьма значительны и в некоторых случаях могут превышать маржу прибыли предприятия.

#### **Цель внедрения:**

Сокращение воздействия на окружающую среду путем сокращения выбросов  $SO_x$  в атмосферный воздух.

### **7.3 Впрыск сорбента**

#### **Описание**

Принцип реакции впрыска сорбента заключается в введении реакционного материала и его дисперсии в поток отходящих газов. Этот материал реагирует с  $SO_x$  с образованием твердого вещества, которое затем должно удаляться из потока отходящих газов (часто с применением фильтров).

Наиболее часто используемые сорбенты:

- известняк и его производные;
- доломит и его производные;
- гидрокарбонат натрия (бикарбонат натрия);
- карбонат натрия (кальцинированная сода).

Выбор сорбента зависит от условий процесса (температура, расход, влажность, содержание загрязняющих веществ) и его доступности.

Эти сорбенты также эффективны при удалении других газов, в частности гидрохлорида (HCl) и гидрофторида (HF).

Существует три метода впрыска сорбентов:

- впрыск сухого сорбента;
- впрыск полусухого (полувлажного) сорбента;
- впрыск влажного сорбента.

При впрыске **сухого сорбента** тонкодисперсный сорбент (при использовании бикарбоната натрия, он часто измельчается до оптимального размера) либо впрыскивается в поток отходящих газов, либо подается в реакционную башню, причем последний метод является более эффективным. Сорбент можно вводить в поток отходящих газов в различных положениях в зависимости от температуры и условий, при которых он наиболее реакционно способен. Это показано на рисунке 9.

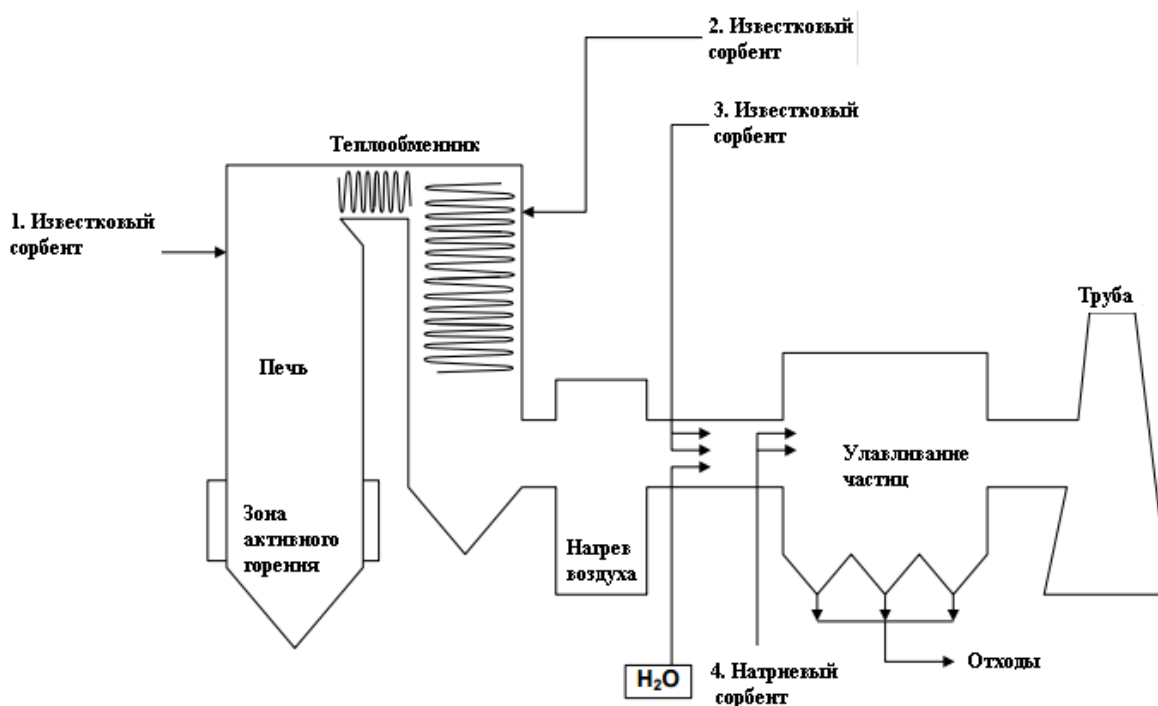


Рисунок 9 - Впрыск сухого сорбента для удаления диоксида серы (позиции впрыска)

Обычно используемые позиции впрыска и соответствующие сорбенты:

- впрыск в печь известняка при температурах от 1100 °С до 1250 °С;
- впрыск в теплообменник гашеной извести при температурах около 550 °С;
- впрыск после печи гашеной извести при относительно высокой влажности при температуре на 5-15 °С выше температуры насыщения дымовых газов;
- впрыск соединений натрия, например, бикарбоната натрия, между теплообменником и устройством для улавливания твердых частиц, в диапазоне температур от 140 до 250 °С или, если позволяет фильтрующий материал, до 400 °С.

Использование рукавного фильтра является предпочтительным, поскольку реакция может продолжаться с непрореагировавшим сорбентом, осажденным на фильтрующий материал.

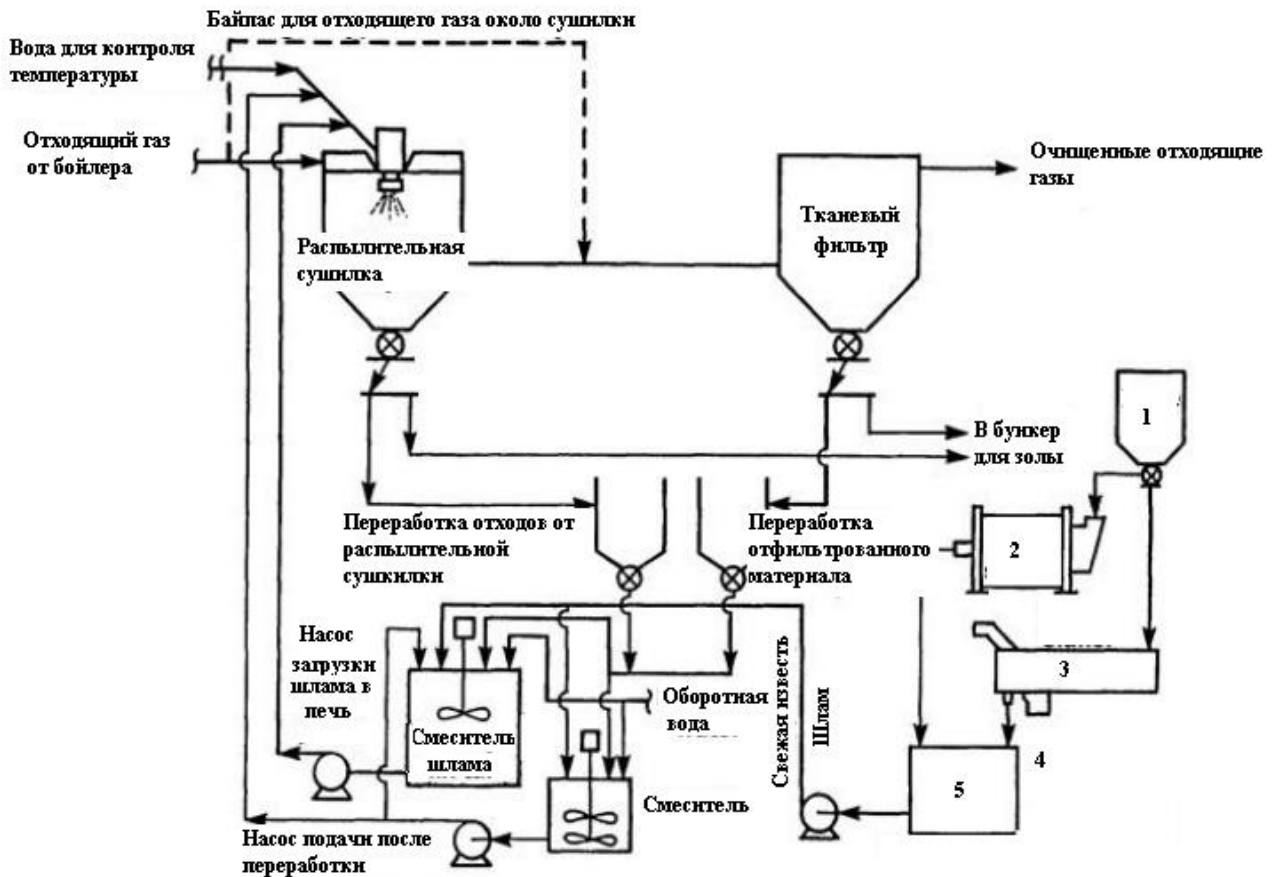
При использовании электрофильтра, предпочтительно вводить сорбент в реактор, чтобы гарантировать достаточное время контакта между сорбентом и отходящим газом до электрофильтра.

Благодаря способности работать при относительно высоких температурах и очень высокой эффективности в отношении снижения содержания SO<sub>2</sub>, сухой бикарбонат натрия может использоваться перед системой селективного каталитического восстановления, применяемого для снижения выбросов NO<sub>x</sub>, без предварительного нагрева отходящего газа перед входом в систему селективного каталитического восстановления, что позволяет вырабатывать энергию и существенно сэкономить средства.

При использовании **впрыска полусухого сорбента** сорбент добавляют в виде суспензии или раствора в реакционную камеру таким образом, что жидкость непрерывно испаряется во время реакции. В результате получается сухой продукт, собранный в основании камеры или в устройстве для удаления частиц. Этот метод показан на рисунке 10 с использованием тканевого фильтра для улавливания твердых частиц, который может быть заменен системой селективного каталитического восстановления.

Система впрыска полусухого сорбента состоит из:

- распылительной сушилки, то есть распылителя, и реакционной камеры (колонна или канал, с одновременным потоком раствора и отходящего газа);
- соответствующего оборудования для суспензии/раствора (известковые суспензии или растворы карбоната/бикарбоната натрия);
- устройство сбора твердых частиц;
- устройство рециркуляции твердых частиц.



1 – известковый силос; 2 – устройства для гашения извести (шаровая мельница); 3 – устройство для гашения извести в полужидком виде; 4 – задерживающее устройство для гашения извести (не показано); 5 – танкер разжижения извести

**Рисунок 10 – Система впрыска полусухого сорбента**

При введении **влажного сорбента**  $SO_2$  удаляется из отходящего газа в абсорбере путем непосредственного контакта с суспензией щелочного сорбента (например, водной суспензией мелко измельченного известняка, известкового шлама, морской воды) после системы улавливания твердых частиц и прохождения через теплообменник. Очищенный отработанный газ проходит через каплеуловитель и выбрасывается в атмосферный воздух. Продукты реакции выводятся из абсорбера и направляются на сушку и дальнейшую обработку.

Поскольку впрыск известняка является одной из наиболее распространенных систем, то она приведена ниже с целью иллюстрации.

Процесс заключается в:

- поглощении  $SO_2$  с помощью промывочной жидкости с диапазоном pH 4-5,5, основным продуктом которого является бисульфит кальция ( $Ca(HSO_3)_2$ );
- окислении бисульфита до сульфата;

- кристаллизация образовавшегося сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );
  - отделение кристаллов сульфата кальция от раствора.
- Метод представлен на рисунке 11.

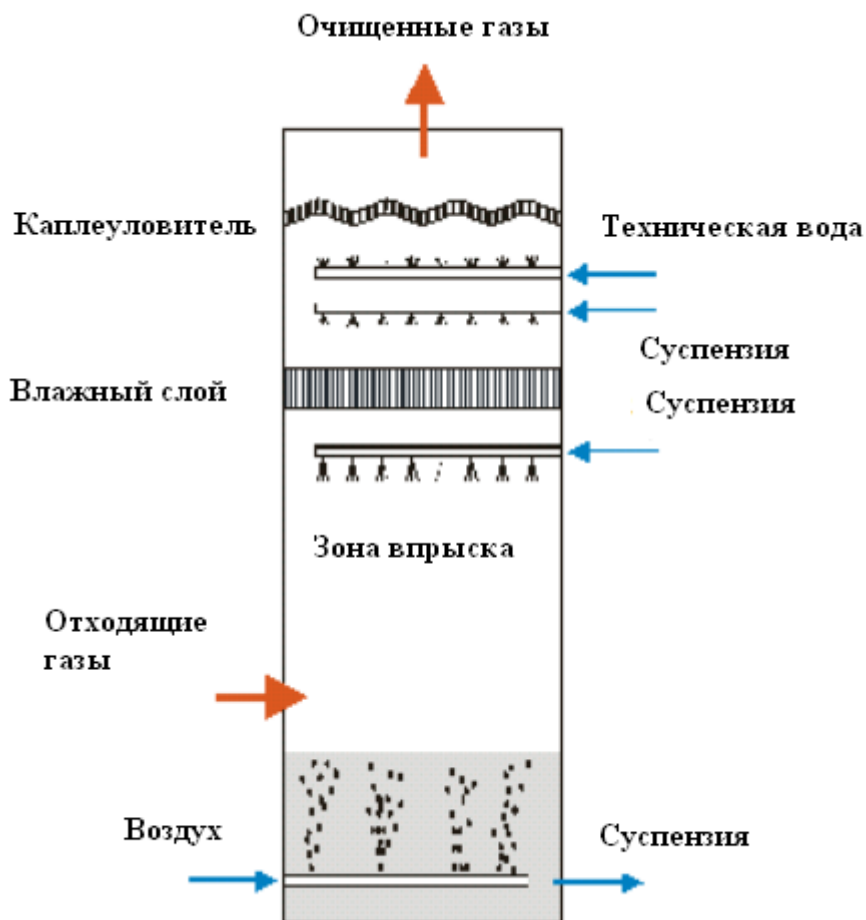


Рисунок 11 – Известковый скруббер

Твердую часть системы скруббера в основном составляет сульфат кальция с концентрацией 100-120 г/л. Современные установки для сжигания работают с достаточно разнообразной смесью, а содержание кислорода в отходящем газе часто недостаточно для завершения окисления бисульфита, что требует выдувания воздуха в сборник в нижней части скруббера. Чтобы предотвратить загрязнение чистого газа, устройства обычно снабжены каплеуловителями.

Уровень обессеривания зависит от соотношения жидкость/газ (L/G). Поперечное перемешивание жидкости и газа может увеличиваться при высоких скоростях потока газа, благодаря чему улучшается массообмен и, как следствие, уровень обессеривания. С другой стороны, для иных устройств характерно, что высокие скорости потока газа уменьшают время пребывания и, следовательно, уровень обессеривания.

Чтобы уменьшить концентрацию хлоридов в промывной жидкости до уровня ниже 30 г/л, часть ее отделяют от процесса и очищают для удаления тяжелых металлов и снижения ХПК. Для замены промывной жидкости добавляется свежее известковое молоко.

Очищенные отработанные газы покидают устройство в более или менее насыщенном состоянии. Для обеспечения того, чтобы точка росы была превышена,

требуется повторный нагрев (как правило, регенеративный теплообменник) и достаточный восходящий поток в трубе или градирне.

**Экологические преимущества**

Температура, при которой достигается максимальная эффективность удаления загрязняющих веществ варьируется от соединения к соединению. Кроме того, загрязняющие вещества отработавших газов имеют различную реакционную способность с различными абсорбентами, и между различными видами возникают параллельные реакции, особенно если соотношение между реагентами и газами относительно невелико. Поэтому скорость абсорбции зависит от конкретного количества абсорбента, состава отходящего газа (например, загрязняющих веществ, влажности, содержания кислорода) и температуры реакции. Из-за природы реакции газ / твердое вещество скорости поглощения сильно зависят от удельной активной площади абсорбента, времени пребывания и температуры газа в точке впрыска. Для борьбы с HCl идеальный диаметр абсорбента составляет менее 35 мкм, в то время как для сокращения SO<sub>2</sub> с эффективностью более 95 % оптимальный диаметр составляет менее 20 мкм. Поэтому обычно необходимо иметь избыточное стехиометрическое соотношение абсорбента.

Как упоминалось выше, достигнутые сокращения зависят от различных факторов, включая температуру отходящего газа, молярное соотношение между сорбентом и загрязнителем и дисперсию сорбента. Различные показатели эффективности при различных условиях приведены в таблицах 11 - 15.

**Таблица 11 - Эффективность сухой абсорбции и уровень выбросов с применением извести в качестве сорбента с различными температурами и системами улавливания твердых частиц**

Загрязняющее вещество	Эффективность сокращения <sup>(1)</sup> , %			Уровень выбросов, мг/нм <sup>3</sup>
	Селективное каталитическое восстановление		Рукавный фильтр	
	ок. 400°C	200-280°C	130-240°C	
SO <sub>2</sub>	50	10	10-70	нет данных
SO <sub>3</sub>	80	90	95	нет данных
HCl	70	35	80	< 10
HF	95	95	95	< 1

(<sup>1</sup>) Эффективность зависит от конкретной конфигурации установки и условий эксплуатации; указанные показатели основаны на получасовых средних значениях.

**Таблица 12 - Стехиометрические соотношения сухой абсорбции и эффективность сокращения выбросов с применением бикарбоната натрия в качестве сорбента и систем улавливания твердых частиц**

Загрязняющее вещество	Стехиометрическое соотношение		Эффективность сокращения <sup>(1)</sup> , %	
	Селективное каталитическое восстановление	Рукавный фильтр	Селективное каталитическое восстановление	Рукавный фильтр
SO <sub>2</sub>	1,4 – 1,7	1,2 – 1,3	> 90	> 95
SO <sub>3</sub>			> 95	> 98
HCl			> 95	> 98
HF			> 90	> 95

(<sup>1</sup>) Эффективность зависит от конкретной конфигурации установки и условий эксплуатации; указанные показатели основаны на получасовых средних значениях.

## П-ООС 17.02-06-2018

**Таблица 13 - Эффективность сухой абсорбции SO<sub>x</sub> с применением извести в качестве сорбента с различными температурными диапазонами и молярными соотношениями Ca/S**

Молярное соотношение Ca/S	Эффективность сокращения SO <sub>x</sub> , %	
	130-140 °С	170-180 °С
1	30	22
2	50	40
3	70	55

**Таблица 14 - Эффективность полусухой абсорбции SO<sub>x</sub> с применением извести в качестве сорбента с различными температурными диапазонами и молярными соотношениями Ca/S**

Молярное соотношение Ca/S	Эффективность сокращения SO <sub>x</sub> , %	
	130-140 °С	
1	80	
1,5	90	
2	92	

**Таблица 15 - Эффективность сухой и полусухой абсорбции с применением карбоната натрия в качестве сорбента**

Загрязняющее вещество	Эффективность сокращения SO <sub>x</sub> , %	
	Сухая абсорбция <sup>1</sup>	Полусухая абсорбция
SO <sub>2</sub>	< 50	90-95
SO <sub>3</sub>	90	нет данных
HCl	50-75	> 90
HF	10-40	> 85

(1) – диапазон температур – 300 – 400 °С

Эффективность сокращения выбросов и уровни выбросов, связанные с впрыском сорбента приведены в таблице 16.

**Таблица 16 - Эффективность сокращения выбросов и уровни выбросов, связанные с впрыском сорбента**

Загрязняющее вещество	Сухая абсорбция		Полусухая абсорбция		Влажная абсорбция	
	Эффективность <sup>1</sup> , %	Уровень выбросов <sup>2,3</sup> , мг/нм <sup>3</sup>	Эффективность <sup>1</sup> , %	Уровень выбросов <sup>3</sup> , мг/нм <sup>3</sup>	Эффективность <sup>1</sup> , %	Уровень выбросов <sup>3</sup> , мг/нм <sup>3</sup>
SO <sub>x</sub>	10-70	< 40	85-90	< 40	90-97 <sup>(4)</sup>	< 40
	90-95 <sup>(5)</sup>	< 5 <sup>(5)</sup>	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
SO <sub>2</sub>	75-98 <sup>(6)</sup>	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
HCl	> 95-98 <sup>(7)</sup>	< 2 <sup>(5)</sup> - 10	> 99	< 10	нет данных	< 10
	75-98 <sup>(6)</sup>	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
HF	> 90-95 <sup>(7)</sup>	< 1	> 85	< 1	нет данных	< 1
	75-98 <sup>(6)</sup>	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
NO <sub>x</sub>	35-50 <sup>(6)</sup>	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных

(1) Эффективность зависит от конкретной конфигурации установки и условий эксплуатации; указанные показатели основаны на получасовых средних значениях.

(2) Достижимые уровни выбросов, но обычно сухая сорбция не используется для таких низких концентраций, где предпочтительным методом может быть мокрая очистка или сорбция.

(3) Указанные уровни выбросов свидетельствуют о том, что достигается на некоторых промышленных объектах в нормальных условиях эксплуатации; поскольку уровни выбросов сильно зависят от конкретной конфигурации установки и условий эксплуатации, указанные значения следует использовать с учетом этого.

(4) В зависимости от отношения L/G (90% к 8 л / нм<sup>3</sup>; 95% у 14 л / нм<sup>3</sup>; 97% к 20 л / нм<sup>3</sup>).

(5) С впрыском бикарбоната натрия;

(6) С впрыском бикарбоната натрия (стехиометрическое соотношение между 0,8 и 1,2 и отношением SO<sub>2</sub> / NO<sub>x</sub> = 8;

(7) С впрыском бикарбоната натрия.

Снижение выбросов NO<sub>x</sub> обеспечивается при использовании карбоната натрия или бикарбоната в полусухом процессе; для бикарбоната натрия оптимальный



диапазон температур составляет от 140 до 250 °С. Эффективность зависит от соотношения SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>. Эффективность очистки обеспечивается при высоком соотношении и умеренных температурах.

### Влияние на другие среды

Данные по потреблению сырья и материалов, необходимых для впрыска сорбента, приведены в таблице 17.

**Таблица 17 - Данные по потреблению сырья и материалов, необходимых для впрыска сорбента**

Сырье и материалы	Количество		
	Сухая сорбция	Полусухая сорбция	Влажная сорбция
Сорбент <sup>(1)</sup> Молярное соотношение Ca/S	3 и более (для извести)	1,5 -3 (для извести)	< 1,1
Вода <sup>(2)</sup> (л/нм <sup>3</sup> )	Не применимо	0,027 – 0,04 <sup>(4)</sup>	8-20 <sup>(3)</sup>
Энергия (кВтч/1000 нм <sup>3</sup> )	Зависит от системы улавливания твердых частиц	1 <sup>(4)</sup>	нет данных
Статическое давление (кПа)	Зависит от системы улавливания твердых частиц	2,5 <sup>(4)</sup>	нет данных
Шум	Если шлифование сорбента осуществляется на месте без соответствующих мер защиты от шума	нет данных	нет данных

<sup>(1)</sup> Гидрокарбонат натрия требует значительно меньшего избытка. Нет необходимости в избытке бикарбоната натрия до достижения 80 % снижения SO<sub>2</sub>; отношение 2Na/S = 1,2-1,3 для 95 % сокращения SO<sub>2</sub>.  
<sup>(2)</sup> Соотношение жидкость / газ.  
<sup>(3)</sup> 8 л / нм<sup>3</sup> соответствует 90 % обессериванию, 14 л / нм<sup>3</sup> - до 95% и 20 л / нм<sup>3</sup> - до 97%.  
<sup>(4)</sup> В зависимости от последующей системы улавливания твердых веществ.

В случае впрыска сухого и полусухого сорбента остаток представляет собой смесь исходного сорбента и продуктов реакции и, если его невозможно восстановить или повторно использовать, его нужно направлять на захоронение, включая все загрязняющие вещества, которые не были уничтожены во время процесса сжигания, например, соединения тяжелых металлов и / или диоксины, в зависимости от входящих потоков на установку для сжигания. Иногда твердые частицы частично перерабатываются.

Когда бикарбонат натрия используется в сухом впрыске для снижения содержания HCl или SO<sub>2</sub>, его остатки можно обрабатывать и повторно использовать в качестве рассола NaCl на заводах по производству кальцинированной соды, сульфат натрия можно перерабатывать в некоторых отраслях промышленности (производство стекла и цемента).

При влажной сорбции остаток представляет собой сульфат кальция. При сжигании ископаемого топлива (уголь, лигнит, нефть) сульфат кальция часто имеет высокую чистоту (> 99% CaSO<sub>4</sub> по массе) и может использоваться.

### Данные по эксплуатации

#### Конструкция и техническое обслуживание

## П-ООС 17.02-06-2018

Необходим регулярный осмотр системы для предотвращения засорения трубопровода и движущихся частей и обеспечения хорошей производительности фильтра (например, тканевого фильтра, электрофильтра).

### Мониторинг

Производительность системы впрыска сухого и полусухого сорбента оценивается путем определения концентрации газа и эффективности улавливания твердых частиц.

В случае различного состава выбросов впрыск сорбента регулируется онлайн-анализатором SO<sub>2</sub>, чтобы обеспечить соответствие предельным значениям выбросов и минимизировать количество используемого сорбента.

Регулярно осуществляется мониторинг температуры и падения давления (и соотношения потока жидкости и газа в полусухом варианте) регулярно контролируются в (рукавном) фильтре. Когда используется электрофильтр, контролируется электрический ток и напряженность поля, чтобы предупредить о любых неисправностях в устройстве улавливания твердых частиц.

### **Применимость**

Впрыск сухого и полусухого сорбента обычно используется для снижения выбросов кислотных газов.

Впрыск сухого сорбента также подходит для небольших установок или для переоснащения, где инвестиционные затраты для других систем могут быть очень высокими. Впрыск сухого сорбента с использованием бикарбоната натрия можно легко монтировать на существующую установку.

Для сокращения других загрязняющих веществ (например, тяжелых металлов, диоксинов/фуранов) в сухой сорбент можно добавлять гранулированный активированный уголь.

Условия и ограничения применения метода приведены в таблице 18.

**Таблица 18 - Условия применения и ограничения применения метода**

Показатель	Условие/ограничение
Типичный поток отходящих газов (нм <sup>3</sup> /ч)	10000-300000(сухой сорбент)
	более 1 000 000 (полусухой сорбент)
	50 – 500000 (влажный сорбент)
Температура (°C)	Температурные пределы и ограничения зависят, в частности, от метода впрыскивания сорбента, типа сорбента и системы сокращения выбросов. Например, при температуре 140 ° C-300 ° C эффективность сушки бикарбоната натрия считается оптимальной.
Давление (мБар)	около 25 (полусухой сорбент)
Концентрация SO <sub>x</sub>	очень широкий диапазон, до 10 000 мг/Нм <sup>3</sup>
Концентрация галогенводородов (HCl, HF)	Широкий диапазон для сухого, полусухого и влажного впрыска сорбента

Преимущества и недостатки метода приведены в таблице 19.

**Таблица 19 – Преимущества и недостатки метода впрыска сорбента**

Преимущества	Недостатки
Общие: Удаление неорганических кислотных соединений (SO <sub>x</sub> , HCl, HF)	Общие: Необходимо относительно большие пространства
Впрыск сухого сорбента: - не требуется дополнительных установок, поскольку обычно устанавливается система	Впрыск сухого сорбента: - добавленный сорбент может взаимодействовать с золой, что вызывает

<p>улавливания твердых частиц;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- высокая эффективность снижения загрязнений может быть достигнута при установке хорошо спроектированной реакционной камеры или башни;</li> <li>- низкая стоимость по сравнению с другими;</li> <li>- отсутствие сточных вод;</li> <li>- сухой впрыск бикарбоната натрия позволяет использовать селективное каталитическое восстановление без повторного нагрева дымовых газов;</li> <li>- возможная рециркуляция натрийсодержащих остатков.</li> </ul>	<p>загрязнение поверхности теплообменника;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- большой избыток сорбента, который должен быть удален (большой избыток сорбента для высокой скорости удаления при использовании извести по сравнению с использованием бикарбоната натрия).</li> </ul>
<p>Полусухой впрыск:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- относительно простой монтаж;</li> <li>- более дешевый, чем влажный впрыск;</li> <li>- отсутствие сточных вод.</li> </ul>	<p>Полусухой впрыск:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- плохое разделение частиц в реакционной камере;</li> <li>- влажность может быть проблемой, если для последующего удаления частиц используется тканевый фильтр.</li> </ul>
<p>Влажный впрыск:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- очень высокая эффективность;</li> <li>- компактное оборудование;</li> <li>- может работать при относительно высоких температурах (50-80°C);</li> <li>- косвенный мониторинг путем стехиометрического дозирования химических веществ (при регулировании pH);</li> <li>- повторное использование продукта при применении извести, сульфата кальция.</li> </ul>	<p>Влажный впрыск:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- значительное использование воды и образование сточных вод;</li> <li>- потребление энергии для подогрева отходящих газов до выброса.</li> </ul>

### **Экономические аспекты внедрения**

Затраты на внедрение метода включают в себя инвестиционные затраты, зависящие от имеющейся системы улавливания твердых частиц, эксплуатационных расходов, стоимости сорбента и воды.

### **Цель внедрения**

Снижение выбросов неорганических кислотных соединений.

### **7.4 Устройства для сжигания отходящих газов и утилизации энергии**

#### **Описание**

Отходящие газы содержат значительное количество водорода, углерод оксида, метана и этана / ацетилена. Эти соединения при сжигании образуют двуокись углерода (CO<sub>2</sub>) и воду (H<sub>2</sub>O) и могут использоваться для получения энергии. Отходящие газы также содержат восстановленные соединения серы (CS<sub>2</sub>, COS и H<sub>2</sub>S) и соединения азота (HCN и NH<sub>3</sub>), все из которых являются токсичными и очень пахучими. Во время сгорания, соединение серы превращается в менее токсичные SO<sub>2</sub>. Соединения азота превращаются в инертные N<sub>2</sub> и менее токсичные NO<sub>x</sub>.

Существует четыре типа устройств, которые в настоящее время используются для сжигания отходящих газов на предприятиях по производству техуглерода:

1. Камеры сгорания сушильных установок;
2. Котлы или установки комбинированного производства тепловой и электрической энергии (ТЭЦ)
3. Факелы
4. Иные сжигающие установки

Сушильные установки используются для сушки влажного гранулированного техуглерода. В настоящее время часть отходящих газов сжигается для производства тепла. 15 – 30 % отходящих газов сжигается в сушильных установках. Это уменьшит

## **П-ООС 17.02-06-2018**

потребление топлива (природного газа) на этой установке. Большинство современных предприятий по производству техуглерода в сушильных установках используют горелки с низким содержанием  $\text{NO}_x$  в продуктах сгорания отходящего газа.

Отходящие газы можно сжигать в котлах. Иногда добавляется дополнительное топливо из-за высокого содержания влаги и, следовательно, относительно низкой калорийности отходящих газов ( $1,7 - 3,8 \text{ МДж / м}^3$ ) или для обеспечения горения в течение коротких периодов, при переходных режимах производства техуглерода. Высокотемпературный пар высокого давления может быть сгенерирован и впоследствии использован для различных целей на заводе по производству техуглерода. Однако, когда сжигается весь отходящий газ, предприятия по производству техуглерода не могут найти применение для всего генерируемого пара. Оставшийся пар, таким образом, экспортируется в соседние отрасли, или конденсируется. Установка одновременно производит электроэнергию и тепло. Количество произведенного пара ниже, чем в автономном котле, из-за производства электроэнергии. Установка используется только тогда, когда доход, который можно получить от продажи электроэнергии, оправдывает инвестиции в саму установку.

Факелы могут также использоваться для сжигания отходящих газов без восстановления энергии. Поэтому, как правило, используются для удаления избыточных отходящих газов. Факелы на предприятиях по производству техуглерода различаются по цвету по сравнению с таковыми в нефтяной промышленности из-за более низкой теплотворной способности отходящих газов. На предприятиях по производству техуглерода диаметр факела увеличивается для того, чтобы уменьшить скорость потока газа, вступающего в контакт с пламенем. Это увеличивает стабильность пламени и время контакта пламени и отходящих газов. Чтобы обеспечить стабильное пламя, вокруг наконечника факела размещается стекло.

Хотя основная функция тепловых камер сгорания и факелов заключается в сжигании отходящего газа, эффективность, затраты и конструкции различны. Факел представляет собой простую конструкцию, в которой пламя (подвергается воздействию атмосферы) получается в конце открытой трубы, тогда как пламя камеры сгорания заключено в саму камеру. Поскольку пламя закрыто, контролируется температура и время, в течение которого отходящие газы остаются в контакте с пламенем. Температура камеры сгорания колеблется от  $650$  до  $1000 \text{ }^\circ \text{C}$  или более. Недостатком более высокой рабочей температуры и более длительного времени удерживания является увеличение производства теплового  $\text{NO}_x$ . Помимо камеры сгорания необходима система управления горелкой для природного газа и воздуходувки. Камеры сгорания способны обеспечить эффективность сгорания, аналогичную сушильным установкам и котлам или установкам ТЭЦ. Камеры сгорания, как правило, как и факелы, можно использовать только для утилизации избыточных отходящих газов.

### **Экологические преимущества**

Отходящие газы могут быть в значительной степени удалены сжиганием, тем самым снижая воздействие производства техуглерода на окружающую среду.

### **Влияние на другие среды**

Сжигание отходящих газов сопровождается излишним образованием энергии, в связи с чем, при отсутствии потребителей энергии, отходящие газы должны либо сжигаться в факелах без рекуперации тепла, либо вентилироваться, либо пар, образующийся в котлах, должен конденсироваться с последующей потерей энергии.

Сжигание отходящих газов также предполагает использование определенного количества поддерживающего топлива (природного газа) и увеличение выбросов  $\text{NO}_x$ .

### **Данные по эксплуатации**

Преимущества:

Восстановление энергии, создаваемое отходящими газами, может иметь большую выгоду для завода по производству техуглерода и позволит ему использовать полученную таким образом энергию, будь то электрическая или тепловая. Объем потенциальной восстановленной энергии, которая может быть восстановлена, зависит от теплотворной способности отходящих газов и колеблется от 17 до 30 ГДж/т техуглерода. Энергия, остающаяся сверх собственных потребностей завода, может быть продана внешнему потребителю.

Выбросы  $\text{NO}_x$  от факела будут ниже, чем выбросы  $\text{NO}_x$  от камер сгорания / котлов из-за более низкого теплового образования  $\text{NO}_x$  в факеле.

Недостатки: Предприятия, которые полностью восстанавливают энергию отходящих газов, потребляют только часть генерируемой энергии (пара / электричества). Поиск внешнего клиента может решить эту проблему. Однако найти внешнего потребителя для пара/электричества часто сложно, а затраты на установку ТЭЦ существенны.

### **Применимость**

Использование отходящих газов в сушильных установках для влажных гранул широко используется в промышленности. Большинство предприятий по производству техуглерода должны быть технически способны устанавливать котел или установку ТЭЦ и таким образом восстанавливать и использовать генерируемую энергию. Надежность котлов намного выше, чем у ТЭЦ благодаря их более простой работе. Если все отходящие газы сгорают, генерируется избыток тепла и/или мощности. В этом случае экономические возможности продажи или повторного использования избыточного пара и мощности требуются там, где существуют местные рынки. Факела и тепловые камеры сгорания также обычно применяются в производстве техуглерода.

Большинство предприятий в Европе используют комбинацию устройств утилизации отходящих газов.

### **Экономические аспекты внедрения**

Экономическая эффективность ТЭЦ зависит от местных затрат на электроэнергию и цены, которую можно получить за рекуперированную электроэнергию.

Экономическая жизнеспособность котла зависит от потребности в паре на заводе и доходов, которые могут быть получены при его продаже.

### **Цель внедрения**

Основными преимуществами для сжигания отходящих газов являются извлечение энергии и сокращение выбросов в атмосферный воздух.

## **7.5 Селективное некаталитическое восстановление**

### **Описание**

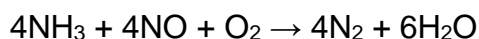
Выбросы  $\text{NO}_x$  можно контролировать либо во время процесса сжигания, либо применением технологий «на конце трубы». Коммерчески доступная технология «на конце трубы» для снижения выбросов  $\text{NO}_x$  представляет собой селективное некаталитическое восстановление (SNCR) и селективное каталитическое

## П-ООС 17.02-06-2018

восстановление (SCR). SNCR и SCR основаны на одном и том же механизме, в котором SCR отличается от SNCR использованием катализатора.

Процесс SCR описан в подпункте 7.5, в то время как настоящий подпункт посвящен процессу SNCR.

SNCR является коммерчески доступным процессом сокращения выбросов NO<sub>x</sub>. В процессе SNCR в качестве химического вещества для снижения выбросов NO<sub>x</sub> используется аммиак (NH<sub>3</sub>). Ниже приведена основная реакция между NH<sub>3</sub> и NO<sub>x</sub>.



Вышеупомянутая химическая реакция протекает быстро, обычно менее, чем за 0,1 сек. Однако на практике требуется более длительное время пребывания (до нескольких секунд). Диапазон температур, при которых происходит реакция, называется температурным окном. NH<sub>3</sub> наиболее эффективно реагирует с NO<sub>x</sub> между 850 и 1150 °С. Если температура слишком высокая, реакция вызывает нежелательный NO<sub>x</sub>. Если температура слишком низкая, эффективность снижения NO<sub>x</sub> уменьшается, и может произойти выброс остаточного аммиака (скольжение NH<sub>3</sub>).

NH<sub>3</sub> можно вводить в отходящие газы либо путем прямого впрыска газообразного аммиака, либо путем инъекции водного раствора. В первом случае аммиак в его жидкой безводной форме превращается в газообразный аммиак в испарителе и затем инжектируется газом-носителем (пар низкого давления или сжатым воздухом) в поток дымовых газов. Если выбранным методом является инъекция водного раствора, наиболее часто используемыми растворами являются гидроксид аммония (NH<sub>4</sub>OH) или мочевины (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

Инъекции газообразного аммиака и гидроксида аммония имеют более низкие оптимальные температуры реакции, чем инъекция мочевины 950-1050 °С по сравнению с 1000-1150 °С соответственно. Отмечается, что хорошее смешивание реагентов и NO<sub>x</sub> в отходящих газах при оптимальной температуре имеет важное значение для достижения высокого уровня снижения NO<sub>x</sub> (50 - 80%). Чтобы соответствовать оптимальной температуре и компенсировать колебания температуры, необходимо установить несколько наборов форсунок и регистраторов температуры на разных уровнях.

### Экологические преимущества

Селективное некаталитическое восстановление (SNCR) - это процесс «на конце трубы», применяемый для снижения выбросов NO<sub>x</sub> в атмосферный воздух.

### Влияние на другие среды

SNCR связано с определенным количеством аммиачного скольжения, контроль над которым сложнее в периоды изменения качества техуглерода и других эксплуатационных изменений (например, изменение потока отходящих газов). Кроме того, ниже 280 °С, проскок аммиака образует отложение солей в отходящих газах, таким образом, вызывая выброс бисульфата аммония твердых частиц и коррозию. Эти отложения могут быть предотвращены путем увеличения рабочей температуры до температуры выше 280 °С, однако это приведет к снижению эффективности котла на 7-10 %.

### Данные по эксплуатации

Преимущества:

SNCR не требуется никакого катализатора (означает: меньше затрат), как в случае с селективным каталитическим восстановлением (SCR).

Недостатки: SNCR использует определенное количество аммиака, контроль за прохождением которого является более сложным в периоды изменения качества техуглерода и других рабочих изменений.

Кроме того, ниже 280 °С и в присутствии SO<sub>x</sub>, скользящие аммиака могут образовывать отложения солей, что решается путем:

- поддержания содержания аммиака ниже 5 промилле по объему при выходе из реакционной зоны;
- поддержания температуры дымовых газов выше 280 °С;
- увеличение частоты чистки оборудования.

Хранение и использование газообразного или сжиженного аммиака подразумевает повышенный риск для безопасности. Осложнения и расходы, связанные с обработкой и хранением аммиака в соответствии с правилами техники безопасности, делают выгодным использование водных растворов аммиака или других химических веществ, такие как растворы мочевины. Однако использование мочевины может привести к образованию закиси азота (N<sub>2</sub>O) в качестве побочного продукта. Закись азота представляет собой парниковый газ, и его образование окажет негативное влияние на общую экологическую эффективность SNCR.

### **Применимость**

В принципе, SNCR может применяться, когда температурное окно доступно в диапазоне от 850 до 1150 °С. В промышленности по производству техуглерода это окно происходит в реакторе при выпуске техуглерода или в установке по сжиганию отходящих газов.

Существует несколько причин, по которым применение SNCR невозможно в реакторе:

- SNCR нарушает процесс производства техуглерода. Ожидается, что впрыск аммиака будет мешать характеристикам техуглерода и отрицательно скажется на качестве продукта;

- из-за высоких скоростей газа в реакторе (до 450 м/с) время пребывания газов в реакторе слишком мало, чтобы обеспечить любую значительную реакцию между NH<sub>3</sub> и NO<sub>x</sub>. Кроме того, уровень NO<sub>x</sub> в газах из реактора относительно низок. Большая часть NO<sub>x</sub> от производства техуглерода является тепловым NO<sub>x</sub> и топливным NO<sub>x</sub>, образующимся при сжигании отходящих газов в специальных устройствах сжигания.

Поэтому единственное оставшееся место для внедрения SNCR на заводах по производству техуглерода находится внутри или сразу после сжигающих установок (т.е. котла или тепловой камеры сгорания) отходящих газов.

Системы SNCR лучше всего работают, когда непрерывно обеспечен доступ к требуемому температурному режиму. Таким образом, устойчивые рабочие условия обеспечивают требуемую производительность. Когда рабочие условия не стабильны, может произойти скопление аммиака (чрезмерное выделение аммиака) или неадекватная обработка NO<sub>x</sub>, что приведет к значительному увеличению выбросов NO<sub>x</sub>.

Производительность SNCR можно отслеживать в режиме онлайн путем непрерывного измерения температуры в зоне впрыска, а также скопления аммиака и NO<sub>x</sub>. Если параметры превышают заданные уровни, обычно принимаются автоматические корректирующие меры. Эти меры могут состоять в изменении конфигурации впрыска и увеличении или уменьшении впрыскивания аммиака.

**Цель внедрения**

Сокращение выбросов NO<sub>x</sub> в атмосферный воздух.

**7.6 Селективное каталитическое восстановление**

**Описание**

Селективное каталитическое восстановление (SCR) представляет собой коммерчески доступный процесс снижения выбросов NO<sub>x</sub>. В методе SCR концентрация NO<sub>x</sub> в отходящих газах снижается путем инъекции аммиака (NH<sub>3</sub>) в присутствии катализатора.

На заводах по производству техуглерода рабочие условия не всегда устойчивы, с частыми изменениями потока отходящих газов из-за изменения работы сушильных установок. Во время этих изменений различный расход и теплотворная способность отходящих газов влияют на распределение температуры внутри и после устройства их сжигания. Это может привести к снижению производительности SCR до достижения нового устойчивого состояния.

**Экологические преимущества**

Селективное каталитическое восстановление (SCR) - это процесс «на конце трубы», применяемый для снижения выбросов NO<sub>x</sub> в атмосферный воздух.

**Влияние на другие среды**

При выборе типа катализатора следует учитывать повышенную пылевую нагрузку (например, при сбое рукавного фильтра основного продукта). SCR связан с определенным количеством аммиачного скольжения, управление которым более сложно в периоды изменения качества техуглерода и других эксплуатационных изменений (например, изменение потока отходящего газа). Кроме того, температура ниже 280 ° C и в присутствии SO<sub>x</sub>, могут образовывать отложения солей.

**Данные по эксплуатации**

Преимущества: эффективность удаления NO<sub>x</sub> от 75 до 95 % реализуется в нескольких отраслях промышленности, таких как энергетика и стекольная промышленность. Однако, опыт SCR-процесса не используется в промышленном масштабе в отрасли производства техуглерода. Фактическое снижение NO<sub>x</sub> зависит от начальной концентрации NO<sub>x</sub>, температуры и количества катализатора. Минимальный уровень остаточного NO<sub>x</sub>, который можно получить, на практике ограничивается риском непрореагировавшего аммиака и допускает концентрацию выбросов аммиака.

**Недостатки:**

- хотя отходящие газы из установки по сжиганию отходящих газов на заводах по производству техуглерода обычно содержат не более чем 35 мг/нм<sup>3</sup> пыли, временную повышенную пылевую нагрузку до 1000 мг/нм<sup>3</sup> можно ожидать в случае сбоя работы рукавного фильтра. Это необходимо учитывать при выборе типа катализатора. Выбирается либо пластинчатый высокодисперсный SCR-катализатор (с меньшей удельной площадью, но также с более низким перепадом давления), либо сотовый низкосортный SCR-катализатор с фильтром восходящего потока или с системой обхода SCR во время отказа фильтра.

Для применения с высокой концентрацией пыли могут потребоваться дополнительные дутьевые аппараты.

- SCR связан с определенным количеством аммиачного скольжения. Общепромышленная практика показывает, что в устойчивых условиях это скольжение может поддерживаться ниже 15 ppm в нормальном диапазоне снижения NO<sub>x</sub>. Это будет иметь негативное влияние на срок службы катализатора.



- надлежащая работа системы SCR требует (непрерывного или периодического) мониторинга аммиака и  $\text{NO}_x$ .
- во многих странах существуют строгие правила для транспорта и включая выгрузку, газообразного или сжиженного аммиака из-за повышенного риска для безопасности. Усложнение и затраты, связанные с обращением и хранением в соответствии с правилами безопасности, позволяют использовать аммиачные растворы (25 %).

### **Применимость**

В принципе, SCR может применяться, когда температурное окно доступно в диапазоне от 270 до 430 °C (или 100-150 °C для применений с активированным углем). В отрасли производства техуглерода — это окно имеется в теплообменниках с отходящим газом (подогреватели воздуха в печи и котле для отработанного тепла) и после устройств(а) сжигания отходящих газов.

Существует несколько причин, по которым применение SCR невозможно:

- уровень  $\text{NO}_x$  в газах из реактора относительно низок. Большая часть  $\text{NO}_x$  из установок на основе техуглерода является тепловым  $\text{NO}_x$  и топливным  $\text{NO}_x$ , образующимся при сжигании хвостовых отработанных газов в специальных устройствах сгорания. Поэтому было бы весьма неэффективно фокусироваться на уменьшении  $\text{NO}_x$  в отходящих газах;
- температурная зона не совпадает с доступным температурным диапазоном отработанного газа. Это означает, что необходимо дополнительное охлаждение или повторный нагрев;
- можно ожидать, что SCR препятствует работе установки (падение давления, отрицательное воздействие на продукт) и наоборот (засорение SCR, коррозия катализатора).

Поэтому единственным оставшимся местом для внедрения SCR на заводах по производству техуглерода – после сжигания отходящих газов.

Основными факторами, определяющими выбор катализатора и его конфигурацию, являются температура газа, содержание серы и пыли. Могут быть ограничения в отношении осаждения бисульфата аммония. Кроме того, отмечается, что оптимальная температура процесса для SCR может быть настроена с котлом. Однако во многих случаях это приведет к потере эффективности котла.

Установка SCR после факела невозможна из-за сгорания на открытом воздухе.

Кроме того, засорение катализатора возможно за счет образования бисульфата аммония и сульфата аммония, что произойдет, если не используется менее эффективный пластинчатый катализатор с более низкой удельной площадью.

### **Экономические аспекты внедрения**

Оценочные капитальные затраты на установку SCR включают: перепроектирование котлоагрегатов дымовых газов, каталитический модуль и его корпус, фильтрацию дымовых газов вверх и вниз по потоку, хранилище аммиака, систему управления и впрыска, дополнительный вентилятор и новое оборудование.

Ориентировочные эксплуатационные расходы включают дополнительный обслуживающий персонал, материалы для ремонтных работ, содержание рабочих мест в ремонтных службах, катализаторы, химикаты, коммунальные услуги и удаление пыли.

Объем требуемого дополнительного топлива из-за потери эффективности котла составляет 35 % от общего объема, а замена катализатора – 5 %. Катализатор меняется раз в 3 года.

**Цель внедрения**

Сокращение выбросов  $\text{NO}_x$  в атмосферный воздух.

Установка SCR является коммерчески доступным процессом и широко используется для сокращения выбросов  $\text{NO}_x$  от оборудования для сжигания - от газовых турбин до угольных паровых установок. Кроме того, SCR успешно внедряется в нескольких отраслях промышленности (химическая промышленность, стекольная промышленность, сталелитейная промышленность). Однако, с учетом текущих знаний, в отрасли производства техуглерода SCR-процесс не внедряется.

**7.7 Десульфатация отходящих газов**

**Описание**

В целях снижения выбросов серы в атмосферный воздух, могут быть применены:

- удаление соединений серы в отходящих газах;
- окисление соединений серы в  $\text{SO}_x$  (этап 1), а затем очистка содержащих  $\text{SO}_x$  отходящих газов «на конце трубы» (этап 2).

Известно около 30 методов удаления серы «на конце трубы» в различных отраслях.

**Экологические преимущества**

Сокращение выбросов  $\text{SO}_x$  в атмосферный воздух.

**Применимость**

Мокрые процессы, полусухие процессы и сухие процессы коммерчески широко доступны и внедряются во многих отраслях промышленности.

Мокрые процессы на основе щелочей обычно применяются на больших установках для сжигания (например, на электростанциях).

Полусухие и сухие процессы на основе щелочей приобретают все большее значение, особенно для обрабатывающей промышленности (например, в черной металлургии, стекольной промышленности). Опыт работы с не щелочными и/или катализируемыми процессами менее распространены и более ограничены.

В принципе, большинство из мокрых, полусухих, сухих и других процессов десульфатации, доступных для промышленности, будут применяться к десульфатации отходящих газов, поступающих от установки по сжиганию, комбинированных тепловых и электростанций, или других устройствах сжигания отходящих газов.

Однако существуют большие различия в стоимости, надежности, эффективности удаления, поперечных средах и т. д. Теоретически удаление  $\text{SO}_x$  также может происходить в отходящих газах непосредственно после фильтра основного блока. Тем не менее, так как большая часть соединений серы в реакторе и отходящих газов находятся в восстановленной форме, эффективность оборудования по снижению  $\text{SO}_x$  будет крайне низкой и, таким образом, неэффективным.

**Цель внедрения**

Сокращение выбросов  $\text{SO}_x$  в атмосферный воздух.

**7.8 Удаление пыли**

**Описание**

В промышленности по производству техуглерода удаление пыли по существу означает отделение техуглерода от различных газовых потоков. Тип применяемого фильтра зависит от газового потока:

- углеродогозовая смесь из реактора;
- газы, отходящие из сушильных установок;
- газы аспирационные из системы транспортировки техуглерода;
- пылевоздушная смесь фильтра аспирации;
- газы из камеры обогрева сушильного барабана.

Чтобы отделить техуглерод от технологических потоков, существуют следующие методы пылеулавливания:

- циклоны;
- тканевые (рукавные) фильтры;
- электрофильтры (ESP);
- скрубберы.

На практике применяются только тканевые фильтры и скрубберы. Циклоны плохо работают из-за малого размера частиц техуглерода. Они применяются только в сочетании с фильтрующими системами ниже по потоку в дымовых газах из сушильных установок.

Электрофильтры предполагают более высокие инвестиции с меньшей эффективностью разделения по сравнению с тканевыми фильтрами и не применяются в производстве техуглерода.

Ключевыми характеристиками тканевых фильтров для использования в фильтрации газа являются температура и устойчивость к кислотам, щелочам и изгибу (из-за очистки рукава). Кроме того, влажность газа может влиять на прочность и стабильность размеров тканей из-за гидролиза. Несколько основных свойств волокна приведены в таблице 20 ниже.

**Таблица 20 – Основные свойства волокна тканевых фильтров**

Материал	Максимальная температура, °C	Устойчивость		
		Кислоты	Щелочи	Гибкость
Хлопок	80	Неуд.	Хор.	Очень хор.
Полипропилен	95	Отл.	Отл.	Очень хор.
Шерсть	100	Удовл.	Неуд.	Очень хор.
Полиэстер	135	Хор.	Хор.	Очень хор.
Нейлон	205	От неуд. до удовл.	Отл.	Отл.
Тефлон	235	Отл.	Отл.	Удовл.
Стекловолокно	260	От удовл. до хорошей	От удовл. до хорошей	Удовл.

Наиболее важными критериями производительности фильтрующих устройств являются эффективность сбора и падение давления, которые определяются удельной площадью фильтра. Конкретная загрузка области фильтра на заводах по производству техуглерода для разделения продукта обычно составляет:

- до 0,5 м<sup>3</sup>/мин.м<sup>2</sup> фильтров с обратным потоком и механическим встряхиванием;
- 0.25 до 0,4 м<sup>3</sup>/мин.м<sup>2</sup> фильтров только с обратным потоком очистки;
- до 1,2 м<sup>3</sup>/мин.м<sup>2</sup> фильтров со струйной очисткой.

При загрузке фильтрующих областей падение давления фильтра составляет от 8 до 35 м бар.

Отработанный газ из реактора переносит продукты техуглерода в основной фильтр, где продукт отделяется от отработанного газа. Фильтры для производства техуглерода состоят из тканевых рукавов, которые весьма специфичны, и большинство компаний имеют собственный тип данных рукавов. В целях увеличения срока службы тканевых рукавов, а также степени улавливания технического углерода перед фильтром устанавливаются инерционные ловушки, григ который имеет абразивные свойства и негативно влияет на целостность ткани.

## П-ООС 17.02-06-2018

Температура отработанного газа в секции разделения составляет около 200-250 °С, поэтому выбор ткани ограничен (см. таблицу 11). Содержание техуглерода в отходящих газах составляют менее 100 мг/м<sup>3</sup>, но иногда из-за неправильной работы рукава могут достигать до 1000 мг/м<sup>3</sup> в отходящих газах.

Следует отметить, что отходящие газы обычно не выбрасываются в атмосферный воздух, а направляются на установку сжигания отходящих газов.

Кроме того, любой техуглерод, проходящий через фильтр, означает потерю продукта, и поэтому в интересах промышленности поддерживать этот показатель на низком уровне.

Во время пуска (разогрева) и выключения (охлаждения) газы из реактора обычно выпускаются вверх по потоку в специальном штабеле. Во время пуска и останова газы из реактора не содержат частиц техуглерода, поскольку подача сырья прекращается или еще не запущена. Однако во время аварийных остановок сбрасываемые газы могут содержать большое количество техуглерода. Таким образом, выбросные точки обычно оснащены простыми мокрыми скрубберами, которые задерживают большую часть техуглерода перед выбросом в атмосферный воздух.

Продувочный газ из сушильных установок переносит частицы техуглерода из сушильных барабанов, которые обычно обрабатываются с помощью тканевых фильтров. В связи с высоким содержанием воды этих продувочных газов, температура должна быть выше температуры точки росы. В связи с этим, температура часто поддерживается выше 150 °С, и, следовательно, нейлон, тефлон или стекловолокно могут быть использованы в качестве ткани. Что касается вентиляции пневматической системы транспортировки техуглерода, транспортируемый воздух фильтруется перед выпуском. Здесь температура ниже 150 °С, что позволяет использовать многочисленные типы фильтров. Типичные нагрузки для этих фильтров в диапазоне от 0,6 до 1,4 м<sup>3</sup>/мин(м<sup>2</sup>), а концентрации твердых частиц после фильтра составляет 30 мг/нм<sup>3</sup>.

В принципе, системы сбора пыли сопоставимы с пневматической системой транспортировки из-за низкой температуры и использования атмосферного воздуха.

Отходящие газы из устройства для сжигания отходящих газов обычно не обрабатываются. Концентрация пыли этого потока составляет от 10 до 30 мг/нм<sup>3</sup> (при 10 % O<sub>2</sub>) и содержит, главным образом, твердые частицы, образованные после сгорания, аэрозоли (например, аммоний, сульфаты, серная кислота) и несгоревший техуглерод.

### Экологические преимущества

Снижение выбросов пыли в атмосферный воздух.

### Влияние на другие среды

См. Недостатки в таблице 21 ниже.

### Данные по эксплуатации

Преимущества и недостатки указанных выше типов методов удаления пыли представлены ниже в таблице 21.

**Таблица 21 - Преимущества и недостатки методов удаления пыли**

Метод удаления пыли	Преимущества	Недостатки
Циклон	Надежный, относительно простой. Широко применяется в отрасли производства резиновых изделий.	Низкая эффективность для удаления пыли от техуглерода. Производство побочных продуктов / отходов.
Тканевый фильтр	Фильтр сушильных установок:	Может генерировать техуглерод

	<p>&lt;30 мг/нм<sup>3</sup>; &gt; 99,90 % эффективности Фильтр конвейерной системы: &lt;30 мг / Нм<sup>3</sup>; &gt; 99,99 % эффективности Фильтр для сбора пыли: &lt;30 мг/Нм<sup>3</sup>; &gt; 99,90 % эффективности Относительно простой и надежный. Широко применяется при производстве техуглерода</p>	<p>вне спецификации (*). Относительно высокое потребление энергии. Чувствительный к влаге.</p>
Электрофильтр	<p>Не применяется при производстве техуглерода</p>	<p>Производство побочных продуктов / отходов. Зависимость эффективности удаления пыли из-за производственных изменений. Коррозия ниже точки росы в присутствии H<sub>2</sub>S, HCN или SO<sub>x</sub>. Осаждение аммиачных солей ниже 280 °C из-за присутствия NH<sub>3</sub> в случае SNCR / SCR.</p>
Скруббер	<p>Надежный, относительно простой и дешевый</p>	<p>Низкая эффективность</p>

\*Может быть возвращена обратно в определенный этап процесса. Это может быть сделано путем смешивания небольших количеств техуглерода из фильтра с гранулированным техуглеродом.

### Применимость

При производстве техуглерода широко используются тканевые фильтры. Тем не менее, каждое предприятие имеет свой специфический тип тканевого фильтра:

- тканевые фильтры специального и часто запатентованного типа используются на всех заводах по производству техуглерода по всему миру для отделения продукта из углеродогоазовой смеси в основном технологическом фильтре;

- тканевые фильтры широко используется для обработки отходящих газов сушильных установок, часто в сочетании с восходящими циклонами для уменьшения нагрузки по пыли на тканевом фильтре;

- тканевые фильтры общей (низкотемпературной, с низкими перепадами давления) обычно используются в качестве фильтра для аспирационной системы транспортировки на заводах по производству техуглерода по всему миру.

### Цель внедрения

Сокращение выбросов пыли в атмосферный воздух.

## 8 Наилучшие доступные технические методы для производства технического углерода

В этом разделе представлены методы и, насколько это возможно, уровни потребления и выбросов, связанные с использованием НДТМ, которые считаются подходящими для сектора в целом и во многих случаях отражают текущую производительность некоторых установок в секторе. Там, где представлены уровни выбросов или потребления, «связанные с наилучшими доступными техническими методами» это следует понимать как означающее, что эти уровни отражают экологические показатели, которые можно было бы ожидать в результате применения в данном секторе описанных методов, принимая во внимание баланс затрат и преимуществ, присущих этим технологиям. Однако они не являются ни предельными значениями выбросов, ни предельными значениями потребления и не должны пониматься как таковые. В некоторых случаях может оказаться технически

возможным достичь более высоких уровней выбросов или потребления, но из-за связанных с этим затрат или соображений, касающихся различных сред, они не считаются подходящими в качестве НДТ для сектора в целом.

Концепцию «уровней, связанных с НДТМ», описанную выше, следует отличать от термина «достижимый уровень». Если уровень описывается как «достижимый» с использованием определенной техники или комбинации технологий, это следует понимать как то, что этот уровень будет достигнут в течение значительного периода времени при хорошо обслуживаемой и эксплуатируемой установке или процессе с использованием этих технологий.

Наилучшими доступными техническими методами, наряду с методами, установленными для химической промышленности в [4], для производства техуглерода являются следующие методы.

### **8.1 Внедрение и сертификация систем управления (менеджмента) окружающей средой**

- определение экологической политики для установки руководством предприятия (обязательство руководства предприятия считается неременным условием для успешного применения других характеристик системы мероприятий по охране окружающей среды);

- планирование и введение необходимых процедур;

- реализация процедур, при этом особое внимание уделяется следующему:

а) структура и ответственность;

б) обучение, осведомленность и компетенция;

в) коммуникация;

г) участие сотрудников;

д) документация;

е) эффективное управление технологическим процессом;

ж) программы технического обслуживания;

з) готовность и реагирование на аварийные ситуации;

и) предохранительные устройства, соответствующие экологическому законодательству;

- проверка уровня охраны окружающей среды и принятие корректирующих мер, при этом особое внимание уделяется следующему:

а) мониторинг и измерение (см. также «Справочный документ по основным принципам мониторинга»);

б) корректирующее и профилактическое действие;

в) сохранение записей;

г) независимая (где это возможно практически) внутренняя аудиторская проверка с целью определить, соответствует ли система мероприятий по охране окружающей среды запланированным мерам или нет и осуществляется ли она надлежащим образом или нет;

- анализ со стороны руководства.

Для внедрения указанного НДТМ рекомендуется внедрить систему управления (менеджмента) окружающей среды и пройти процедуру экологической сертификации системы управления (менеджмента) окружающей средой аккредитованным органом по экологической сертификации на соответствие требованиям СТБ ISO 14001.

### **8.2 Мониторинг**

Контроль за надлежащим функционированием производственных процессов и процессов очистки, в целях проверки, выполняются ли установленные экологические цели, а также выявления аварий (инцидентов) и их отслеживания.

Необходимо проводить регулярно отбор проб и проведение измерений. Параметры, подлежащие мониторингу, должны включать:

- точечные источники: организованные и неорганизованные источники выбросов в атмосферный воздух; сбросов в водные объекты;
- отходы производства, особо опасные отходы;
- загрязнение почв (грунтов), водных объектов и атмосферного воздуха;
- использование воды, топлива, энергии, кислорода, азота и других газов;
- сброс тепловой энергии, шума и пыли;
- воздействие на определенные области окружающей среды и экосистемы.

Однако мониторинг не ограничивается отбором проб и проведением измерений. Он также включает в себя регулярное техническое обслуживание, визуальные проверки и проверки безопасности.

### **8.3 Использование низкосернистого сырья**

Использование первичного сырья с низким содержанием серы в диапазоне 0,5-1,5 % в среднем в год.

Соответствующий удельный уровень выбросов НДТМ составляет 10-50 кг SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub>)/т техуглерода, произведенного в среднем в год.

Эти уровни достигаются в случае, если вторичным сырьем является природный газ. Могут также использоваться другие жидкие или газообразные углеводороды.

При производстве высокоактивного (высокодисперсного) техуглерода ожидается более высокий уровень выбросов.

### **8.4 Подогрев воздуха, необходимого в процессе для экономии энергии**

Воздух, необходимый в производственном процессе, предварительно нагревается в рекуперативных подогревателях воздуха горячими газами (содержащими техуглерод), отходящими от реактора. Применение высокотемпературных подогревателей воздуха<sup>1</sup>

### **8.5 Поддержание оптимальных эксплуатационных параметров в системе сбора технического углерода**

Поддержание оптимальной работы высокоэффективного рукавного фильтра, чтобы обеспечить высокую эффективность улавливания техуглерода и минимальные выбросы техуглерода в отфильтрованном отходящем газе.

### **8.6 Использование энергетического потенциала отходящих газов**

Для новых предприятий этот аспект следует рассматривать до выбора места расположения завода по производству техуглерода, поскольку это дает максимальный потенциал для извлечения энергии. При сжигании отходящих газов можно получить на выходе мощность, пар, горячую воду и сам отходящий газ.

Сжигание оставшегося отходящего газа без извлечения энергии, как в случае с факелом, может быть рассмотрено только при исчерпании всех возможностей экономически эффективных методов извлечения энергии.

### **8.7 Применение первичных методов сокращения содержания NO<sub>x</sub> в газах от сжигания отходящих газов в энергогенерирующих системах**

Новые предприятия. Среднечасовые уровни выбросов, связанные с НДТМ, составляют менее 0,6 г NO<sub>x</sub>/нм<sup>3</sup>, при 3 % O<sub>2</sub> (1,5 г NO<sub>x</sub>/нм<sup>3</sup>, при 10 % O<sub>2</sub>)<sup>1</sup> при нормальных условиях эксплуатации. Более высокие выбросы NO<sub>x</sub> можно ожидать во время изменений ассортимента техуглерода.

Существующие заводы. Среднечасовые уровни выбросов находятся в диапазоне 0,6-1,0 г NO<sub>x</sub>/нм<sup>3</sup> при 3 % O<sub>2</sub> (0,3-1,9 г NO<sub>x</sub>/нм<sup>3</sup>, при 10 % O<sub>2</sub>)<sup>1</sup> при нормальных условиях эксплуатации. Более высокие выбросы NO<sub>x</sub> можно ожидать во время изменений ассортимента техуглерода.

Выбросы NO<sub>x</sub> от факелов должны поддерживаться как можно ниже при правильном проектировании и эксплуатации.

---

<sup>1</sup> Не является наилучшим доступным техническим методом Европейского Союза. Применимо для предприятия по производству технического углерода ввиду его уникальности и адаптации к условиям для Республики Беларусь

**8.8 Установка рукавных фильтров для системы подачи воздуха, системы сбора воздуха и сушки газа**

Для низкотемпературных систем подачи воздуха и вентиляционного коллектора соответствующие уровни выбросов пыли составляют от 10 до 30 мг/нм<sup>3</sup> в среднем за полчаса. Для фильтров продувки сушильных установок соответствующие уровни выбросов составляют <20-30 мг/нм<sup>3</sup> в среднем за полчаса.

Для всех фильтров следует отметить, что более низкий уровень диапазона выбросов более сложно достичь при обработке высокодисперсных марок техуглерода.

**8.9 Переработка технического углерода и возврат его в производственный процесс**

Это может быть сделано путем смешивания небольших количеств повторно используемого техуглерода с обычным техуглеродом.

**8.10 Повторное использование воды**

Изучите возможность повторного использования воды после ее фильтрации в технологическом процессе, если качество воды не влияет на качество продукта.

**8.11\* Установка энергосберегающего оборудования (закалочный котел, пароперегреватель, котел-теплоутилизатор, подогреватель сырья).**

Для рационального использования физическое тепло отходящих газов, углеродогоазовой смеси по тракту транспортировки с целью снижения потребления закалочной и охлаждающей воды. А также снижению влажности отходящего газа и увеличению калорийности отходящего газа.

**8.12\* Использование высокотемпературных огнеупоров в камере горения реактора.**

За счет применения новых огнеупоров, начиная с огнеупорностью — от 1770 до 2000 °С: за счет чего значительно сокращается потребление сырья для производства технического углерода. Необходимо отметить, что зарубежные заводы техуглерода начали широко использовать циркониевые огнеупоры.

**8.13\* Использование перегретого пара для распыла сырья при подаче в реактор.**

За счет использования пара в качестве распыляющего агента при подаче в реактор через специальные форсунки альтернативных видов сырья (с высокой коксуетемостью) достигаются необходимые качественные показатели продукции по содержанию посторонних включений.

\*Технология производства технического углерода, применяемая в ИООО «Омск Карбон Могилев», предполагает применение следующих новых процессов, не описанных в НДТМ:

- применение в качестве сырья каменноугольной смолы, полимеров бензольных отделений, косвенно относящихся к нефтехимическому сырью, полимеров регенерации каменноугольного поглотительного масла, косвенно относящихся к коксохимическому сырью, смолы пиролизной тяжелой, косвенно относящейся к нефтехимическому сырью;

- применение в технологических линиях по производству технического углерода энергоэффективного оборудования — дополнительных рекуператоров тепла для охлаждения технологического газа в процессе производства технического углерода с полезным использованием теплоты (до 80%), без впрыска излишнего объема охлаждающей воды в поток газа;

---

\* Не является наилучшим доступным техническим методом Европейского Союза. Возможно для предприятия по производству технического углерода ввиду его уникальности и адаптации к условиям для Республики Беларусь



- применение перегретого пара вместо сжатого воздуха для распыла сырья в пневмо-акустических форсунках на вводе в реакторы, что позволяет сохранить/улучшить качество продукции при использовании альтернативных видов сырья с ухудшенными физико-химическими свойствами. Такое использование перегретого пара помимо технологического эффекта дает возможность показать его полезное использование в энергетическом балансе предприятия, смещая обоснованную необходимость в увеличении генерирующей мощности собственной блок-станции (мини-ТЭЦ) и избытка электроэнергии;
- возможно применение сырья с сернистостью от 1,5 до 20%.

**Библиография**

- [1] EIPPCB (2000). «Inorganic Chemical Sector», Version 1.
- [2] InfoMil (2002). «Dutch Notes on BAT for the Carbon Black industry», ISBN 90-7632307-0.
- [3] EIPPCB, C., MS, (2004-2005). «Process BREFs, Mini-BREFs, Presentations, Papers, Notes and Documents, as well as Comments concerning the BREF on LVIC-S».
- [4] EIPPCB (2016) «Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector»
- [5] EIPPCB (2023) «Common Waste Gas Management and Treatment Systems in the Chemical Sector»