

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**

**Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»**

18.03.02 Энерго - и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,  
нефтехимии и биотехнологии

## **БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: **Разработка технологических решений, направленных на снижение  
негативного воздействия отработанного катализатора на примере ООО  
«Тольяттикаучук».**

Студент	<u>В.А. Молодцов</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
Руководитель	<u>Ю.Н. Шевченко</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение» к.п.н., М.В.Кравцова \_\_\_\_\_

(ученая степень, звание, И.О. Ф.) (личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г.

Тольятти 2016

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**  
**Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»**

УТВЕРЖДАЮ  
Зав. кафедрой «РПиР»  
\_\_\_\_\_ М.В.Кравцова  
(подпись) (И.О. Фамилия)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**ЗАДАНИЕ**  
**на бакалаврскую работу**

Студент: Молодцов Вячеслав Алексеевич

1. Тема: Разработка технологических решений, направленных на снижение негативного воздействия отработанного катализатора на примере ООО «Тольяттикаучук».

2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 10.06.2016 г.

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе:

3.1 технологический регламент производства ТР-БК-2

4. Содержание выпускной квалификационной работы:

4.1 Вариант модернизации системы по переработке катализаторного шлама.

5.Срок выдачи задания «16» марта 2016 г.

Руководитель бакалаврской работы

\_\_\_\_\_ (подпись)

Ю.Н. Шевченко

\_\_\_\_\_ (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_ (подпись)

В.А.Молодцов

\_\_\_\_\_ (И.О. Фамилия)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**

**Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»**

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой «РПиР»

\_\_\_\_\_ М.В.Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**

**бакалаврской работы**

Студента: Молодцова Вячеслава Алексеевича  
по теме: Разработка технологических решений , направленных на снижение  
негативного воздействия отработанного катализатора на примере ООО  
«Тольяттикаучук»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководи теля
Введение	18.03.2016			
Теоретический анализ негативного воздействия катализаторного шлама ИМ-2201 на окружающую среду	01.04.2016			

Разработка технических решений, направленных на снижение негативного воздействия	22.04.2016			
Заключение	01.06.2016			

Руководитель бакалаврской работы

Ю.Н. Шевченко

\_\_\_\_\_  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

В.А. Молодцов

\_\_\_\_\_  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

**Бакалаврскую работу выполнил:** Молодцов В.А.

**Тема работы:** Разработка технологических решений, направленных на снижение негативного воздействия отработанного катализатора на примере ООО «Тольяттикаучук».

**Научный руководитель:** Шевченко Ю.Н.

**Цель работы:** Снижение нагрузки на окружающую среду со стороны отработанного катализатора ИМ-2201.

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие **задачи:**

1. Провести анализ негативного воздействия катализаторного шлама ИМ-2201 на окружающую среду.
2. Проанализировать существующие системы водоочистки от катализаторного шлама, применяемые методы утилизации.
3. Предложить технологические решения по переработке катализаторного шлама.

Предметом исследования является отработанный катализаторный шлам ИМ-2201.

Краткие выводы по бакалаврской работе: в работе была проанализирована технологическая схема утилизации катализаторного шлама на ООО «Тольяттикаучук»; предложены технические решения по улучшению утилизации.

Бакалаврская работа состоит из введения, двух глав, заключения, библиографического списка и приложений.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи исследования.

В первой главе проведен анализ негативного воздействия катализаторного шлама на окружающую среду.

Во второй главе изложены теоретические аспекты технологической схемы утилизации шлама на химическом предприятии производства дегидрирования изобутана.

В третьей главе предложены технологические решения по переработке катализаторного шлама.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 3-х разделов, заключения, списка литературы из 67 источников и 1 приложения. Общий объем работы, без приложений 58 страниц машинописного текста, в том числе таблиц – 7, рисунков – 11.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ Г.О.ТОЛЬЯТТИ	10
1.1 Анализ негативного воздействия предприятия на окружающую среду	12
1.2 Характеристика токсичности сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства	15
1.3 Характеристика состава катализатора ИМ-2201	16
1.4 Воздействие шестивалентного хрома на человека и окружающую среду	17
ГЛАВА 2. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ НА ПРОИЗВОДСТВЕ	24
2.1 Существующая схема производства изобутан- изобутиленовой фракции и очистки воды от катализаторного шлама	27
2.2 Очистки воды от катализаторного шлама и принцип действия скруббера	31
2.3 Шламонакопитель катализаторного шлама ИМ-2201	35
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО СНИЖЕНИЮ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗИТОРНОГО ШЛАМА	38
3.1 Патентный поиск	38
3.2 Технологическое решение по переработке отработанного катализаторного шлама ИМ-2201	44
3.3 Варианты модернизации схемы переработки катализаторного шлама ИМ-2201	46
3.4 Экономическая эффективность	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	54
ПРИЛОЖЕНИЕ	60

## ВВЕДЕНИЕ

В данной бакалаврской работе рассматривается одна из острых проблем г.о.Тольятти – проблема отработанного катализаторного шлама ИМ-2201, который используется на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

Предметом исследования является проблема негативного воздействия катализаторного шлама им-2201 на окружающую среду, который образуется в процессе дегидрирования изобутана на установке БК-2 производства ООО«Тольяттикаучук» и имеет следующий состав:  $Al_2 O_3$  –70%;  $SiO_2$  – 15%;  $Cr_2 O_3$  – 12%;  $CrO_3$  – 3%.

Значительное количество отходов процесса дегидрирования изобутана, представляют собой экологически агрессивные образования шестивалентного хрома, техногенное обезвреживание которого до настоящего времени не получило комплексного решения.

Шламонакопитель находится вблизи производства ООО «Тольяттикаучук», что негативно сказывается на состоянии грунтовых вод и почвы Центрального района г.о. Тольятти.

Шламонакопитель для размещения шлама алюмохромового катализатора ИМ-2201 было введено в эксплуатацию в 1992 г, который в настоящее время заполнен до проектной отметки и дальнейшее его использование приостановлено. Создания нового шламонакопителя стоит более 30 миллионов рублей, что экономически не выгодно для производства[1].

Таким образом внедрение способов переработки катализаторного шлама является актуальной проблемой на сегодняшний день .

Классический подход (например, сжигание и захоронение) предполагает одновременно физическое уничтожение полезного продукта, содержащегося в отходах в виде органических и неорганических составляющих. При этом, возникают невозвратные потери минерального сырья, а сами отходы, содержащие токсичные компоненты усиливают экологическую нагрузку на территорию предприятия (например, хранение отработанного шлама на дорогостоящих шламохранилищах). Такой подход к решению проблемы

является экологически и экономически нецелесообразным и требует новых технологий перевода отработанных алюмохромовых катализаторов и высококипящих отходов в полезный и экологически безопасный продукт. Проблему обеспечения экологической безопасности при утилизации отходов процесса дегидрирования с дополнительным извлечением минерального сырья следует рассматривать в аспекте приоритетов развития и создания новых технологий XXI века. При этом решаются три главные задачи, обеспечивающие: комплексность утилизации, предполагающей создание безотходных производственных процессов; экологическую безопасность, предусматривающей перевод всех составляющих отходов в экологически безопасные или инертные вещества; дополнительное извлечение сырья, предполагающее расширение минерально-сырьевой базы за счет трансформации отходов в полезный товарный продукт.

**Цель работы:** Снижение нагрузки на окружающую среду со стороны отработанного катализатора ИМ-2201.

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие **задачи:**

4. Провести анализ негативного воздействия шлама на окружающую среду.
5. Проанализировать существующие системы водоочистки от катализаторного шлама, применяемые методы утилизации.
6. Предложить технологические решения по переработке катализаторного шлама.

## ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ Г.О.ТОЛЬЯТТИ

Особое место в загрязнении окружающей среды среди городов Поволжья занимает город Тольятти. Плотность промышленной застройки в городе Тольятти примерно в 3-4 раза больше, чем в среднем по России[2]. По условиям рассеивания загрязнений Тольятти относится к зоне с повышенным потенциалом загрязнения атмосферы. В городском воздухе постоянно наблюдается превышение предельно допустимых концентраций по:

1. формальдегиду - 3,7 ПДК;
2. диоксиду азота — 1,1 ПДК;
3. бензапирену — 1,9 ПДК;
4. гидрофториду - 1,2 ПДК;
5. аммиаку — 1,7 ПДК.

По индексу загрязненности атмосферы (ИЗА) Тольятти относится к сильно загрязненным городам (индекс загрязнения атмосферы 10 - 12). Особую опасность с точки зрения загрязнения воздушной среды представляет наличие на территории г.о. Тольятти ряда крупных химических предприятий («Тольяттикаучук», «Куйбышевазот», «Тольяттиазот») и крупнейшего производителя автомобилей ОАО «АВТОВАЗ». Соответствующие исследования в городе Тольятти показали, что среди основных загрязняющих веществ, выбрасываемых химическими предприятиями города в воздух к наиболее неприятно пахнущим веществам относятся соединения серы  $H_2S$ ,  $SO_2$ , соединения азота  $NO$ ,  $NO_2$ , формальдегид, олигомеры, метилстирола и др. Данные вещества входят в состав газовых выбросов химических заводов ООО «Тольяттикаучук», АО «Куйбышевазот», ОАО «ТольяттиАзот» и в совокупности превышают пороговую норму концентрации в воздухе, вследствие чего являются основными источниками загрязнения в городе, особенно в Центральном районе.

В таблице 1 приведена климатология г. Тольятти, а в таблице 2 коэффициенты, определяющие условия рассеивания.

**Таблица 1 – Климатология г. Тольятти**

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
<i>Средняя месячная и годовая температура воздуха (°С)</i>												
-11,0	-10,7	-4,5	6,4	14,4	18,8	20,7	18,7	13,0	5,5	-2,3	-7,9	10,7
<i>Среднее месячное и годовое количество осадков (мм)</i>												
36	28	26	29	40	56	61	49	46	47	37	36	492
<i>Число дней с осадками более 1мм</i>												
9,3	7,8	5,7	5,8	6,2	8,3	7,4	7,7	8,1	8,8	8,6	9,8	93,5
<i>Число дней с туманом</i>												
1,4	1,6	2,4	1,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,4	1,0	1,6	0,9	11,2
<i>Средняя месячная и годовая скорость ветра (м/с)</i>												
3,7	3,5	3,5	3,4	3,3	2,9	2,7	2,6	3,0	3,8	3,9	3,9	3,4

**Таблица 2 - Фоновые концентрации вредных веществ в воздухе**

Перечень вредных веществ	Номер поста	Фоновая концентрация, мг/м <sup>3</sup>				
		При скорости 0-2 м/с, любое направление	При скорости ветра 3-8 м/с, и направлении			
			Север	Восток	Юг	Запад
Азота диоксид	2	0,106	0,087	0,089	0,074	0,078
Серы диоксид	2	0,006	0,006	0,006	0,005	0,006
Углерода оксид	2	2,23	2,04	2,15	1,70	1,82
Суммарные углеводороды - в пересчете на метан	2	3,44	3,53	3,95	3,00	3,73
Азота оксид	4	0,026	0,022	0,021	0,023	0,04
Толуол	8	0,036	0,033	0,039	0,042	-
Ксилол	8	0,061	0,054	0,052	0,041	0,048

Таким образом, Тольятти, как и другие крупные промышленные города превращается в центр острейших экологических проблем. Как следствие, ухудшается экологическая ситуация на Куйбышевском водохранилище. Приплотинная зона водохранилища, у которой находится Тольятти, является самой неблагоприятной среди верхних Волжских и Камских водохранилищ.

На участке от Казани до приплотинной части во всех пробах отмечается высокое содержание кадмия, ртути, фенолов, нефтепродуктов.

Непосредственно в приплотинной зоне средние значения ПДК по нефтепродуктам превышаются в 1,5 раза, по фенолам — в 3,5 раза, по меди и марганцу в 8 раз, а максимально разовые значения ПДК превышаются по нефти в 25 — 28 раз, по меди и фенолам — в 30 и более раз[3]. Куйбышевское водохранилище слабопроточное, что способствует заиливанию и накоплению загрязнений. Таким образом, по загрязнению и наличию токсикантов в окружающей среде, Тольятти можно отнести к городам с повышенными факторами риска для здоровья населения.

### **1.1 Анализ негативного воздействия предприятия на окружающую среду**

Выброс и сброс вредных веществ, захоронение отходов допускаются на основе разрешения, выдаваемого специально уполномоченным на то государственным органам Российской Федерации. В разрешении устанавливают норматив предельно допустимых выбросов и сбросов вредных веществ и другие условия, обеспечивающие охрану окружающей природной среды и здоровье человека.

Нормативы ПДК и ПДВ вредных веществ устанавливают с учетом производственных мощностей объекта, по каждому источнику загрязнения согласно действующим ПДК вредных веществ в окружающей среде, которые утверждают специально уполномоченным на то государственный орган Российской Федерации в области охраны окружающей среды (по химическим веществам), санэпиднадзор (по микроорганизмам и биологическим веществам). Норматив предельно допустимым уровнем (ПДУ) вредных физических воздействий (шума, вибраций и др.) устанавливают аналогично.

*Выбросы в атмосферу.* В процессе производства изобутан — изобутиленовой фракции происходят выбросы в воздушную среду.

Выбросы могут быть организованными. К организованным выбросам относятся выбросы, осуществляемые через построенные газоотходы и трубы. А также могут быть неорганизованными. К ним относятся все выбросы,

попадающие в атмосферу в виде направленных газовых потоков по причине поломки или разгерметизации оборудования или недостаточному отсосу газа (залповые выбросы). Это однократные выбросы, превышающие допустимые выбросы на предприятии. В этой ситуации должна быть найдена и устранена поломка оборудования, рабочими должны быть проведены мероприятия по расследованию данного происшествия.

На предприятии случаются аварии, при которых происходит увеличение концентрации загрязняющих веществ. В таких ситуациях предприятие должно установить оборудование, из-за которого будут лучше очищаться загрязняющие вещества.

#### Организованные выбросы в атмосферу:

1. Газы регенерации из скруббера с постоянной периодичностью выбрасываются в суммарном объеме 4,93 м<sup>3</sup>/сна высоте 50 м. Они состоят из оксида алюминия, соединений трехвалентного хрома, неорганической пыли, шестивалентного хрома, оксида углерода и карбоната калия.
2. Дымовой газ из печей выбрасывается в атмосферу постоянно объемом 2,96 м<sup>3</sup>/сна высоте 44,2 м. В его составе оксид углерода, оксид и диоксид азота.
3. Вытяжная вентсистема насосного отделения постоянно выбрасывает суммарным объемом 9,16 м<sup>3</sup>/с изобутан, изобутилен, бутадиен.
4. Из-за потери по вине неплотности оборудования в окружающую среду поступают изобутан, изобутилен, оксид углерода, метан, этилен, пропилен, бутан и бутилен.
5. Из вытяжных систем компрессорного помещения на высоте 26 м выбрасываются пропан, изобутан, изобутилен, бутадиен, толуол в концентрациях не превышающих ПДК.

Из-за неплотности оборудования наружной установки на высоте 25 м в атмосферу попадают метан, этилен, пропан, изобутан, изобутилен, толуол,

пропилен, бутан, бутилен, изопентан, пентан, амилены, изопрен, бензол, ксилол, а также оксид углерода.

*Сбрасываемые сточные воды.* Предприятия потребляют воду и сбрасывают очищенную воду в водоемы. Поверхностные воды загрязняются из-за :

1. неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод;
2. стоки с производства;
3. утечки вредных веществ из трубопроводов и других сооружений;
4. сброс сточных вод при авариях.

На данном производстве постоянно сбрасывается паровой конденсат котлов – утилизаторов по 3 м<sup>3</sup>/ч и по мере накопления из емкости сбрасываются атмосферные осадки.

*Твердые и жидкие отходы.* Отходы производства это остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, иных изделий или продуктов, которые образовались в процессе производства или потребления, а также товары (продукция), утратившие свои потребительские свойства. К отходам производства относят образующиеся в процессе производства попутные вещества, не находящие применения в данном производстве: например твердые вещества, улавливаемые при очистке отходящих технологических газов и сточных вод, и т.п. Наряду с отходами производства на промышленных предприятиях образуются и отходы потребления, к которым относят в основном твердые, порошкообразные и пастообразные отходы (мусор, стеклобой, лом, макулатуру, пищевые отходы, тряпье и др.), образующиеся в результате жизнедеятельности работников предприятия.

Отходы производства и потребления требуют для складирования не только значительных площадей, но и загрязняют вредными веществами, пылью, газообразными выделениями атмосферу, территорию, поверхностные и подземные воды. В связи с этим, деятельность природопользователя должна быть направлена на сокращение объемов (массы) образования отходов, внедрение малоотходных технологий, преобразование отходов во вторичное

сырье или получение из них какой-либо продукции, сведение к минимуму образования отходов, не подлежащих дальнейшей переработке, и захоронение их в соответствии с действующим законодательством.

На производстве изобутан – изобутиленовой фракции образуются следующие отходы:

1. Отработанный катализаторный шлам, который представляет собой жидкую водно – шламовую суспензию с плотностью 1,22 – 1,34 т/м<sup>3</sup>, состоящую из оксида хрома (III), оксида хрома (VI), оксида алюминия. Он вывозится для размещения в шламохранилище.
2. Сухой отработанный катализатор, плотностью 1,55 т/м<sup>3</sup> и состоящий из оксида хрома (III), оксида хрома (IV), оксида алюминия, оксида кремния, оксида калия, оксида железа (III), кокса. Передается на использование в другое предприятие.

## **1.2 Характеристика токсичности сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства**

Воздействие на организм человека основных компонентов производства:

1. Изобутан - При низких концентрациях действует как наркотик, при высоких концентрациях – токсичен.

2. Изобутилен – При высоких концентрациях в воздухе действует угнетающе на нервную систему, а малых концентрациях раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Острое отравление характеризуется общей слабостью, сонливостью, головной болью, шумом в ушах, ощущение опьянения.

3. Катализатор ИМ-2201, ИМ-2201М - Длительное вдыхание вызывает снижение обоняния, поражение гайморовых пазух, изъязвление носовых перегородок. Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз, кожи.

4. Топливный газ (смесь различных газов) – Головная боль, состояние опьянения, слабость, действует на нервную систему.

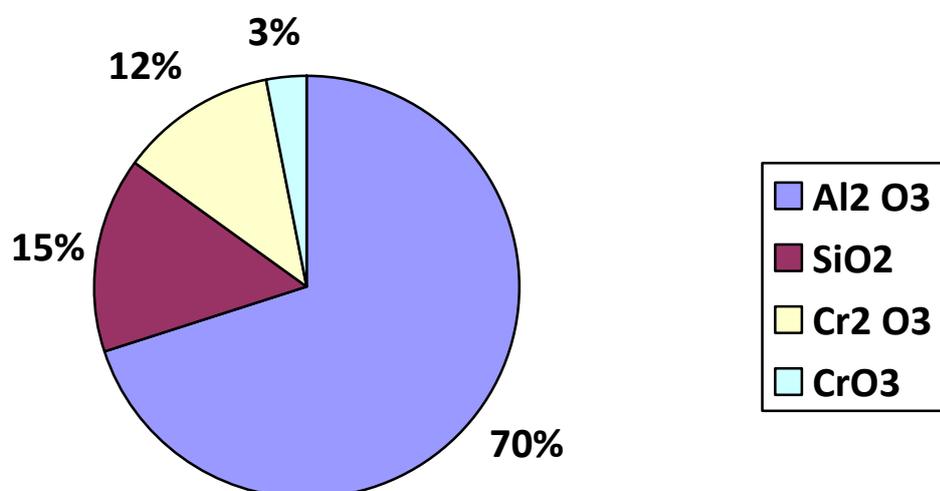
5. Природный газ (метан) – Вызывает удушье.
7. Пропан - Наркотическое. Головокружение, тошнота, головная боль и слабость. Сжиженные газы, попадая на кожу, вызывают ее обморожение.
8. Дизельное топливо - Вызывает раздражение слизистых оболочек и кожи.
9. Метанол - Сильнодействующий яд, вызывающий поражение центральной нервной системы и сердечно - сосудистой системы. При приеме внутрь вызывает слепоту и смерть. Смертельная доза - 30 см<sup>3</sup>. Тяжелое отравление, сопровождающееся слепотой, вызывают 5-10 см<sup>3</sup>.
10. Окись углерода - Бесцветный горючий угарный газ. При невысоких концентрациях вызывает удушье, при высоких концентрациях и длительном воздействии - приводит к смерти.
11. Азот - Не токсичен. Накопление газообразного азота вызывает явление кислородной недостаточности и удушье.
12. Фракция изобутан – изобутиленовая - При высоких концентрациях в воздухе действует угнетающе на нервную систему, в малых - раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей.
13. Абсорбент - Действует угнетающе на нервную систему. Вызывает общую слабость, сонливость, головную боль, шум в ушах.
14. Отработанный катализатор ИМ-2201 - Вызывает раздражение верхних дыхательных путей, слизистых оболочек глаз. Оказывает общетоксикологическое, сенсibiliзирующее действие.

### **1.3 Характеристика состава катализатора им-2201**

В процессе дегидрирования парафиновых углеводородов образуется отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201, который складывается в земляном шламонакопителе. Расходная норма катализатора до 21 кг на тонну изобутилена - очень высока, поэтому эксплуатация катализатора связана с рядом проблем: защита окружающей среды от выбросов катализаторной пыли, утилизация отработанного катализатора. Большинство ранее построенных

хранилищ и отведённые зоны под «промзахоронения» исчерпали свои возможности.

Строительство новых полигонов требует значительных до 40 млн. рублей и более инвестиций. В состав отработанного алюмохромового катализатора (ОК) входят следующие соединения:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 70%;  $\text{SiO}_2$  – 15%;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 12%;  $\text{CrO}_3$  – 3%, т.е. примерно, в 100 тыс. тонн ОК содержится 42,5 тыс. тонн алюминия и до 10 тыс. тонн хрома.



**Рисунок 1- Структура состава катализаторного шлама и класс опасности веществ**

**Таблица 3 –Токсикологический анализ состава катализаторного шлама**

<b>№</b>	<b>Наименование вещества и класс опасности</b>	<b>Результаты определения выбросов, мг/ м<sup>3</sup></b>	<b>ПДВ, мг/м<sup>3</sup></b>	<b>Воздействие на окружающую среду и организм человека</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
1	Оксид алюминия (4)	14,4	18,16	Болезни костно-мышечной системы;· болезни кожи и подкожной клетчатки;· болезни крови;· болезни органов дыхания;· бронхиальная астма.
2	Шестивалентный хром (1)	0,12	0,15	Образование раковых клеток, мутации, дисфункциональные изменения клеток и тканей, бронхит, астма, дерматиты, экземы.
3	Оксид углерода (4)	9,7	14,8	головная боль, ухудшение внимания и память, органические поражения нервной системы, сосудистые спазмы

#### **1.4 Воздействие шестивалентного хрома на человека и окружающую среду**

В настоящее время соединения хрома используются как катализаторы химических процессов во многих отраслях промышленности – химической, химико-фармацевтической, жидкого топлива, органического синтеза, нефтяной, пищевой и многих других. Среди соединений хрома наиболее ядовитыми являются производные шестивалентного хрома.

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о интенсивном загрязнении среды соединениями хрома. Источниками их являются заводы по производству химической промышленности. Следует отметить, что соединения этого металла, поступающие в окружающую среду вследствие техногенных эмиссий представляют большую опасность для экосистем. Все это настоятельно указывает на необходимость глубоких исследований поведения этого тяжелого металла в экосистемах, особенностей его накопления растениями для оценки санирующей роли отдельных видов и разработки биологических методов как необходимой компоненты технологии очистки атмосферы и почвы на загрязненных территориях.

Они чаще используются в производственных и технологических процессах и чаще встречаются в отходах производства. Хром как металл-загрязнитель встречается в воздухе, воде и почве. Существенное загрязнение почвы этим тяжелым металлом наблюдается на расстоянии 250– 500 м. Возле предприятий содержание  $\text{CrO}_3$  превышало норму в 7–15 раз. Разработаны максимально ограниченные дозы внесения хрома в почву с осадком сточных вод – 1000 кг/га в пересчете на 30 лет. хром, как металл-загрязнитель, встречается в воздухе, воде и почве, что объясняется его широким использованием в производственных процессах.. Для почв ПДК  $\text{Cr}^{6+}$  – 0,05 мг/кг. В растворимой форме токсикант может находиться в виде хроматов и бихроматов. Поведение хрома зависит как от pH, так и от окислительно-восстановительного потенциала. На поведение хрома существенное влияние оказывают органические вещества. При загрязнении почв  $\text{Cr}^{6+}$  подкисление, а затем

применение восстанавливающих агентов (например, серы) используется для восстановления его до  $\text{Cr}^{3+}$ , после чего проводится известкование для осаждения соединений  $\text{Cr}^{3+}$ . Шестивалентный хромовый компонент высоко мобилен в почвах и очень токсичен для растений. Это связано с тем, что  $\text{Cr}^{6+}$  является анионом хромовой кислоты и в составе аниона практически не фиксируется почвенными коллоидами. При проведении лабораторного эксперимента на миграционной установке, сконструированной на основе прибора Тима показано, что с миграцией хрома (VI) в наибольшей степени в исследуемых грунтах сопряжено следующее распределение: чем больше в песчаный грунт техногенных ландшафтов будет поступать солей хрома, тем больше в горизонте 10–15 см будет накапливаться свинца, меди и магния. Загрязнение почв хромом негативно влияет на их биохимическую активность, жизнедеятельность микрофлоры. Загрязнение грунтовых вод соединениями хрома является очень опасным.

Хром в большом количестве находится в гидросфере. Поверхностные воды содержат хром в концентрациях 10–2 – 10–3 мг/л, но в ряде случаев его максимальное содержание может быть намного выше – до 0,112 мг/л, в водопроводной воде средняя концентрация составляет 0,0023, максимальная – 0,079 мг/л. В питьевой воде ПДК  $\text{Cr}^{(6+)}$  0,05 мг/л [4]. Для наземных диких животных токсична питьевая вода с содержанием хрома 1,0 мг/л, для домашнего скота – 0,5 мг/л. Содержание хрома в водных источниках может значительно возрастать вследствие попадания в них сточных вод. В речных водах основная часть хрома мигрирует со взвесями. Как отмечалось выше, этот элемент в большом количестве содержится в сточных водах металлургических, автомобиле-, станко-, авиастроительных, текстильных, лакокрасочных, резинотехнических, стекольных, керамических, кожевенных, химических, бумажных, спичечных и многих других производств. В результате недостаточной очистки сточных вод многие предприятия сбрасывают в водоемы большое количество хрома. Шестивалентный хром опасен для жизни рыб при концентрации выше 0,05 мкг/л. Так, для водных организмов,

культивируемых в воде озера, рыбохозяйственная ПДК его 0,001 мг/л уже не пригодна для жизнедеятельности ветвистоусых рачков-дафний по таким критериям, как плодовитость и линейные размеры тела. Соединения хрома в концентрации 0,1 мг/л губительно действуют на флору и фауну водоемов, тормозят процессы самоочищения. Из отдельных соединений Cr<sup>6+</sup> наиболее вредное воздействие оказывают хроматы, бихроматы и хромовый ангидрид. Хром оказывает токсическое действие на микрофлору активного ила установок биологической очистки сточных вод в концентрации 2–5 мг/л. Шестивалентный хром может восстанавливаться до трехвалентного химическим и биологическим способом с участием микроорганизмов.

ПДК хрома в воздухе составляют 0,01 мг/м<sup>3</sup>. При концентрации выше 0,025 мг/м<sup>3</sup> раздражает дыхательные пути, ухудшение зрения, поражение ЖКТ, развитие язвенных болезней. Также шестивалентный хром может вызвать изъязвы на руках, глазах и веках, поражает центральную нервную систему.

Соединения шестивалентного элемента — сильные окислители с разъедающим и раздражающим действием. Однако, прежде всего их токсичность связана со способностью окислять и повреждать ДНК. Конкретные механизмы пока неизвестны, но, скорее всего, в этом участвуют токсичные промежуточные соединения пяти- и четырехвалентного элемента, образующиеся в процессе внутриклеточного восстановления шестивалентного. Симптомы отравления хромом зависят от его валентности, конкретного вещества, длительности контакта с ним и пути поступления в организм. Целесообразно разделять проявления острого отравления хромом и хронического (малые дозы).

При попадании в ЖКТ большого количества соединений шестивалентного хрома симптомы сходны с наблюдаемыми при отравлении другими металлами с разъедающим действием. Может начаться желудочно-кишечное кровотечение, иногда с перфорацией кишечника; в дальнейшем возможен некроз печени и поджелудочной железы. Поскольку соединения шестивалентного элемента — сильные окислители, есть опасность гемолиза и ДВС-синдрома. Возможна почечная недостаточность вследствие острого

канальцевого некроза. Среди метаболических нарушений — лактацидоз, гиперкалиемия, уремия. Через кожу соединения шестивалентного хрома, как правило, почти не всасываются, но, будучи едкими веществами, вызывают воспаление и образование язв. Ожоги кожи от хромовой кислоты могут вызвать тяжелое общее отравление, даже если охватывают всего 10% поверхности тела.

Тяжелее всего при отравлении хромом поражаются органы дыхания. Шестивалентный элемент при вдыхании оказывает раздражающее действие, приводя к воспалению, а в дальнейшем к образованию язв (возможна перфорация носовой перегородки). Его sensibilizing действие может вызвать хронический кашель, одышку, профессиональную бронхиальную астму, бронхоспазм и анафилактические реакции. При длительном отложении шестивалентного хрома в легких возможен пневмосклероз и пневмокониоз.

Исследования, проведенные среди работающих на производстве хроматов, говорят о том, что при контакте с шестивалентным хромом значительно возрастает риск рака легких. Обычно рак развивается через 13—30 лет, однако известны случаи, когда после контакта прошло всего 2 года.

Ион хрома  $Cr^{3+}$ , соединяясь с белками, содержащими железо, белками печени, костного мозга, нуклеиновыми кислотами, накапливается в легких. Доказано, что соединения хрома вызывают рак легких и различные аллергии. Подтверждена канцерогенность шестивалентного хрома. Анализ смертности от рака легкого у подвергающихся производственному воздействию шестивалентного растворимого хрома гальванотехников, работающих с ваннами для хромирования, выявили более высокий ее уровень, чем у рабочих других групп. Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о интенсивном загрязнении среды соединениями хрома. Источниками их являются заводы по производству химической промышленности. Следует отметить, что соединения этого металла, поступающие в окружающую среду вследствие техногенных эмиссий представляют большую опасность для экосистем. Все это настоятельно указывает на необходимость глубоких исследований поведения этого тяжелого металла в экосистемах, особенностей

его накопления растениями для оценки санирующей роли отдельных видов и разработки биологических методов как необходимой компоненты технологии очистки атмосферы и почвы на загрязненных территориях.

Расходная норма катализатора до 21 кг на тонну изобутилена - очень высока, поэтому эксплуатация катализатора связана с рядом проблем: защита окружающей среды от выбросов катализаторной пыли и утилизация отработанного катализатора.

На предприятиях имеется опыт реализации отработанного катализатора потребителям для производства керамической плитки, бутылочного стекла, в качестве огнеупорной составляющей материала для футеровки доменных и других печей, а также изучена возможность использования катализатора, отработанного гидразингидратом в качестве пигмента в красках, эмалях и шпатлёвках. Однако реализация ограничена из-за наличия в составе катализатора соединений шестивалентного хрома.

## ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОИЗВОДСТВЕ

В бакалаврской работе рассматривается производство изобутан-изобутиленовой фракции реализованное на предприятии ООО «Тольяттикаучук» г.о.Тольятти.

ООО «Тольяттикаучук» – дочернее общество СИБУРа и одно из крупнейших предприятий нефтехимического комплекса России, расположенное в г.Тольятти Самарской области. Схема расположения ООО «Тольяттикаучук» на рисунке 2.

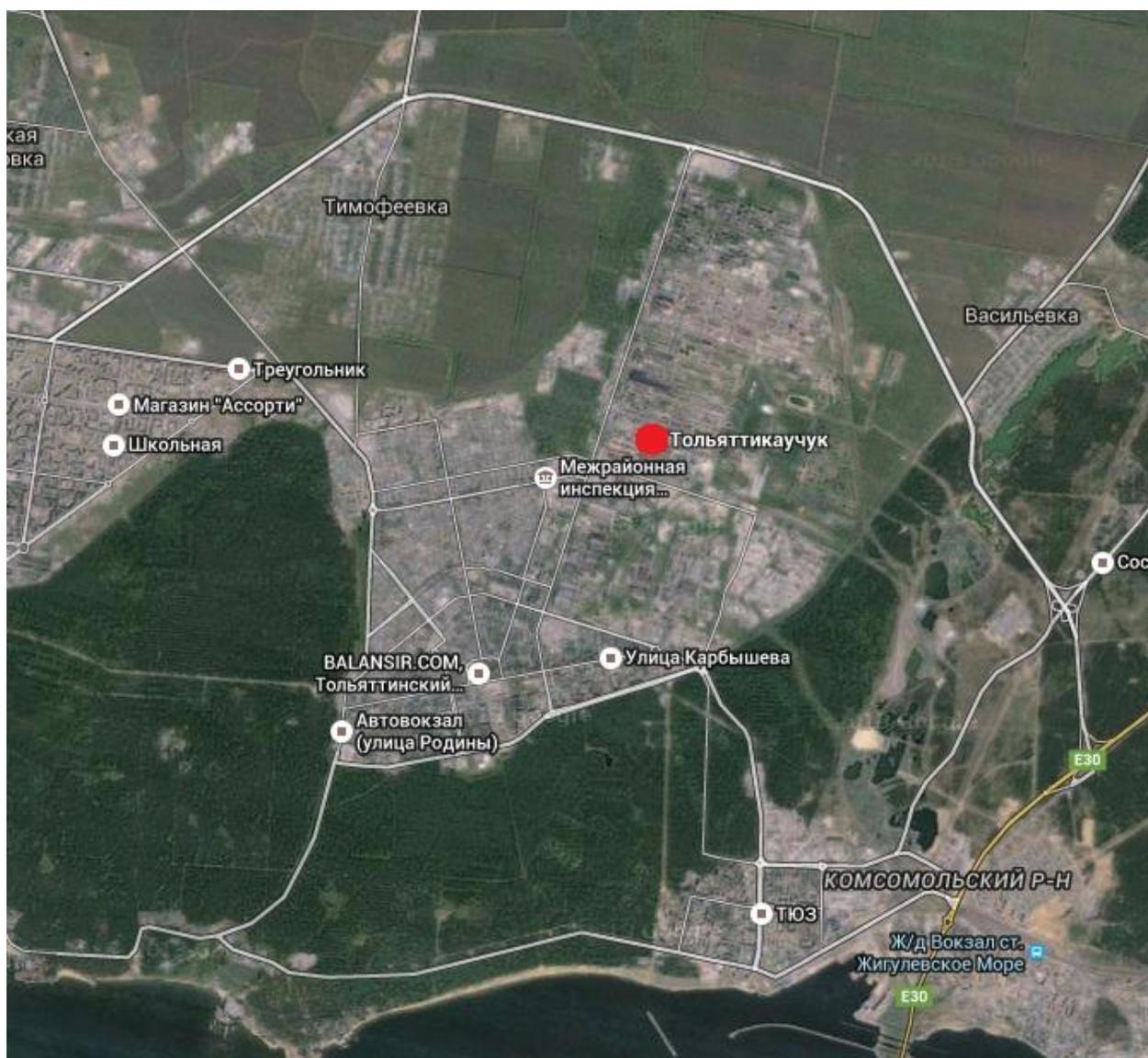


Рисунок 2 - Расположение предприятия ООО «Тольяттикаучук»

Промышленная инфраструктура предприятия расположена на территории 280 гектаров. Санитарно-защитная зона предприятия граничит с селитебной застройкой Центрального района.

Поставки сырья предприятию осуществляют нефтеперерабатывающие заводы Средней Волги, Башкирии, Татарии, а также Сибирского региона.

Основная деятельность предприятия – производство синтетических каучуков различных марок.

На предприятии действуют шесть производств:

1. Сополимерные каучуки 60 000 тонн /год;
2. Бутилкаучук 53 000 тонн/ год;
3. Бутадиен 80 000 тонн/год и высокооктановой добавки 35 000 тонн/год;
4. Производство изопрена мощностью 90 000 тонн/ год;
5. Производство изопреновых каучуков мощностью 82 000 тонн/ год; изобутилен 40 000 тонн/год.

На базе производства изопрена действуют мощности по производству метил-трет-бутилового эфира (высокооктановой добавки к бензину). Мощности предприятия по эфиру составляют 75 тыс. тонн продукции в год.

Сополимерные каучуки применяются в шинной, резинотехнической и других отраслях промышленности.

Изопреновый каучук используется для изготовления шин и резинотехнических, медицинских изделий, резин, соприкасающихся с пищевыми продуктами.

Бутилкаучук применяется для изготовления автокамер, диафрагм форматоров-вулканизаторов и прорезиненных тканей, изделий медицинского и пищевого назначения, в строительной промышленности.

Около 70% продукции «Тольяттикаучук» отправляется на экспорт. Поставки каучуков осуществляются в США, Канаду, Испанию, Польшу, Словакию, Словению, Сербию и Черногорию, Венгрию, Нидерланды, Турцию, Францию, Бельгию, Индию, Тайвань, Вьетнам, Корею, Индонезию и другие страны.

Общество считает экологическую безопасность, охрану здоровья человека и окружающей среды неотъемлемым элементом своей деятельности и одним из своих приоритетов, поэтому Экологическая политика является неотъемлемой частью миссии и стратегии развития ЗАО «СИБУР Холдинг».

#### *Характеристика производимой продукции*

Установки БК-2, БК-3 предназначены для получения путем каталитического дегидрирования изобутана с последующим разделением контактного газа методами охлаждения, компримирования, конденсации, абсорбции и ректификации.

Изобутан-изобутиленовая фракция применяется в производстве изопрена, синтетических изопреновых каучуков и в производстве бутилкаучука ООО "Тольяттикаучук".

Фракция изобутан-изобутиленовая представляет собой смесь легких углеводородов С3, изобутана, нормального бутана, изобутилена, нормальных бутиленов.

Фракция изобутан-изобутиленовая является промежуточным продуктом при получении изобутилена. Выпускается высшего и первого сортов. Применяется в качестве сырья для полиизобутилена, присадочных окталов, изооктана, каучука СКИ-ЗНТ и для других нужд народного хозяйства.

Фракция изобутан-изобутиленовая по степени воздействия на организм в соответствии с ГОСТ 12.1.007 относится к 4-ому классу опасности.

Предельно-допустимая концентрация (ПДК) паров изобутан-изобутиленовой фракции для воздуха рабочей зоны 100 мг/м<sup>3</sup>. При высоких концентрациях в воздухе изобутан-изобутиленовая фракция действует угнетающе на нервную систему, в малых концентрациях раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. В организме не накапливается.

Местное действие жидкой фракции, попавшей на кожу, проявляется в обморожении за счет быстрого испарения продукта. Общее действие на человека: острое отравление характеризуется общей слабостью, сонливостью, головной болью, шумом в ушах, ощущением опьянения.

Средство индивидуальной защиты – фильтрующий противогаз марки ДОТ при объемной доле паров изобутан-изобутиленовой фракции в воздухе 0,5 %. При более высоких концентрациях – кислородно-изолирующий прибор.

Фракция изобутан-изобутиленовая – горючий продукт.

Средства пожаротушения: пенный или углекислотный огнетушители, инертные газы, песок, водяной пар, асбестовое полотно.

**Таблица 4 - Расход основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 тонну изобутилена в изобутан-изобутиленовой фракции**

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Расход (кг/т, кВт·ч/т, Гкал/т, нм <sup>3</sup> /т)
Изобутилен	1220,0
Катализатор ИМ-2201	21,0
Пропан	2,2
Электрическая энергия	493
Пар	0,8 (I, IV квартал) 0,7 (II, III квартал)

### **2.1 Существующая схема производства изобутан-изобутиленовой фракции и очистки воды от катализаторного шлама**

Производство бутилкаучука в условиях ООО "Тольяттикаучук" осуществляется в цехах БК-2 , БК-6. Проектная мощность 35 тысяч тонн бутилкаучука в год. Бутилкаучук синтетический выпускается трех марок: БК-1675М, БК-1675Н, БК-1675С.

Бутилкаучук марки БК-1675М предназначен для изделий медицинского и пищевого назначения и для поставок на экспорт. Бутилкаучук марки БК-1675Н предназначен для изготовления резино-технических изделий, других технических нужд промышленности и для поставок на экспорт. Бутилкаучук марки БК-1675С предназначен для изготовления изделий строительного назначения. Бутилкаучук по степени воздействия на организм человека

относится к 4-ому классу опасности— малоопасным (малотоксичным) продуктам, не обладает раздражающим действием на кожные покровы и слизистые оболочки глаз.

Изобутан от ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» и реагенты, используемые при дегидрировании изобутана, поступают в цех БК-2. Этот процесс регламентируется следующими документами: ТР-39-04 "Производство холода и ректификации возвратного изобутана", ТУ 0272-025-00151638-99 "Фракция изобутановая" и ТР 32-03 "Производство изобутан – изобутиленовой фракции" осуществляет мониторинг данного процесса.

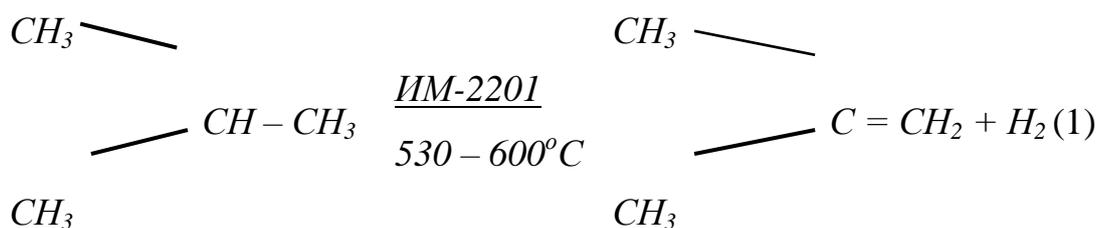
Выходом процесса дегидрирования изобутана является контактный газ. Контактный газ, а также реагенты, используемые при выделении изобутан – изобутиленовой фракции поступают в цех БК-3. ТР 32-13 "Производство изобутан -изобутиленовой фракции" устанавливает требования к параметрам этого процесса, а именно нормы технологического режима, нормы образования отходов, выбросы в атмосферу, сточные воды и возможные технологические неполадки [5].

Данный проект описывает схему технического регламента ТР 32-13 в котором подробно показан процесс очистки контактных и дымовых газов от шестивалентного хрома в цехе дегидрирования изобутана БК-2. Хром является химически неактивным металлом, но его соединения токсичны. Более токсичными являются шестивалентные соединения хрома, менее - трехвалентные. При отравлении хромом появляется слабость, головная боль, потеря в весе, нарушаются функции печени, поджелудочной железы и желудка, может возникнуть бронхит, бронхиальная астма, а также дерматит, экзема. Поэтому загрязнение им окружающей среды -это серьезная угроза экологической безопасности.

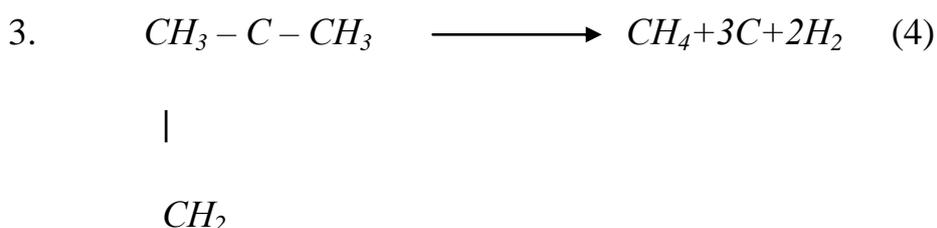
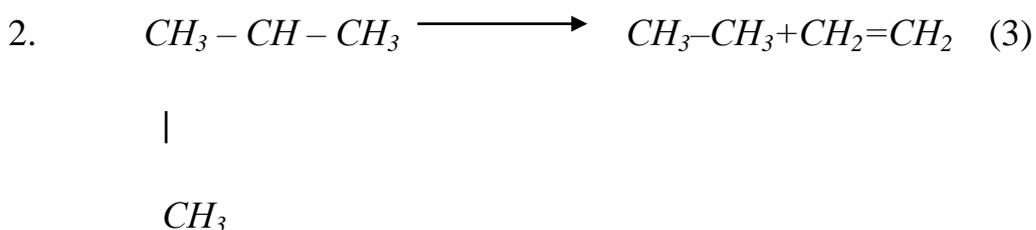
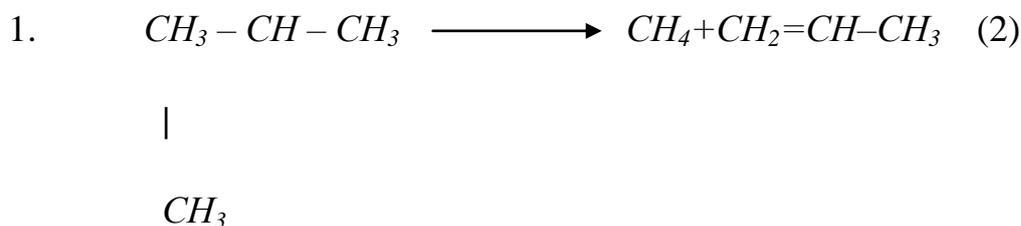
Для таких многотоннажных производств как ООО «Гольяттикаучук» одной из главных задач является сокращение выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую среду.

При дегидрировании изобутана, загрязненные сточные воды содержат катализаторную пыль и растворенные окислы хрома. Они получаются после охлаждения и промывки контактных газов в скрубберах. Рассмотрим технологический процесс цеха БК-2 и основной принцип процесса очистки газов.

В «кипящем слое» катализатора при заданных параметрах температуры и давления происходит процесс дегидрирования изобутана в изобутилен по реакции:



Кроме основной реакции протекают и побочные:



Процесс дегидрирования идет с поглощением тепла, которое подводится катализатором, поступающим из регенератора, парами сырья, поступающими из печи.

Зона дегидрирования в реакторе секционирована 10-ю решетками, которые способствуют равномерному распределению катализатора по сечению реактора, предотвращению образования пузырей и продольного перемещения катализатора.

В процессе дегидрирования изобутана в результате побочных реакций образуется кокс, который откладывается на поверхности и в порах катализатора и снижает его активность. Для восстановления активности катализатора проводится его регенерация в регенераторе, куда катализатор поступает по переточной линии из нижней части реактора. Катализатор проходит десорбирующий стакан реактора, где он встречается с потоком азота (ингаза), подаваемого в стакан для удаления с поверхности катализатора адсорбированных углеводородов.

Транспортировка катализатора из реактора в регенератор осуществляется за счет разности давления между нижней точкой реактора и верха регенератора, а также за счет подачи в различные точки переточной линии азота (ингаза) и воздуха.

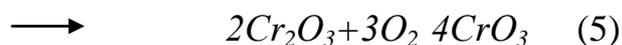
В регенераторе происходит сложный процесс восстановления активности катализатора. Он складывается из трех стадий:

1. Выжиг кокса с поверхности катализатора
2. Окисление катализатора (хрома)
3. Восстановление активности катализатора

Выжиг кокса, отложившегося на катализаторе при дегидрировании, окисление 3-х валентного хрома, содержащегося в катализаторе, до 6-ти валентного, поддержание катализатора в состоянии «кипящего слоя», а также поддержание горения топлива осуществляется с помощью воздуха, подаваемого от воздухонагнетателя в распределительную камеру.

Тепла, выделяемого при сгорании кокса, недостаточно для обеспечения необходимой температуры катализатора, поэтому в регенератор вводится через форсунки природный газ.

Одновременно с выгоранием кокса в регенераторе происходит окисление катализатора, переход 3-х валентного хрома в 6-ти валентный по реакции



Регенерированный и окисленный катализатор поступает в восстановительный стакан регенератора, где за счет подаваемого газа-восстановителя происходит восстановление катализатора, переход 6-ти валентного хрома в 3-х валентный по реакции:



## **2.2 Очистки воды от катализаторного шлама и принцип действия скруббера**

Контактный газ, полученный при дегидрировании изобутана, из котла-утилизатора поступает в нижнюю часть скруббера С-8, который разделен на два каскада глухой тарелкой.

В нижнем каскаде скруббера происходит очистка и охлаждение контактного газа от катализаторного шлама за счет циркуляции шламовой воды. Шламовая вода с куба скруббера С-8 насосом проходит через трубное пространство холодильника, где охлаждается за счет подачи в межтрубное пространство охлажденной воды, и возвращается под глухую тарелку скруббера С-8. Имеется возможность циркуляции шламовой воды, минуя холодильник.

При наличии уровня воды в емкостях Е-11 и Е-87 вода откачивается насосом в нижнюю часть скруббера С-8.

В верхнем каскаде скруббера контактный газ охлаждается до температуры 50°C за счет циркуляции воды насосом. Вода с глухой тарелки последовательно проходит через холодильник воздушного охлаждения, холодильник водяного охлаждения и подается в верхнюю часть скруббера С-8.

В циркулирующей воде по нижнему каскаду скруббера С-8 происходит накопление катализаторного шлама, поэтому часть воды (в пределах 10-15 м<sup>3</sup>/час) постоянно выводится на осаждение шлама в отстойник Е-32/П. Отстоявшийся шлам периодически вывозится на полигон захоронения автобойлером. Осветленная вода из отстойника Е-32/П сливается в емкость и насосом подается в линию всаса насоса. Уровень в скруббере С-8 поддерживается регулятором, клапан которого установлен на линии подачи осветленной воды из емкости в линию всаса насоса.

Для улучшения очистки и охлаждения контактного газа от катализаторной пыли при работе блока на высоких нагрузках имеется возможность подачи контактного газа параллельно во второй скруббер С-8/П.

Дымовые газы, образующиеся в результате регенерации катализатора и сгорания топлива, проходят циклоны в верхней части регенератора для отделения катализаторной пыли и поступают в котел-утилизатор, где охлаждаются до температуры 250-350 °С за счет подачи парового конденсата в межтрубное пространство котла-утилизатора. Затем дымовой газ поступает в нижнюю часть скруббера С-17, орошаемого циркуляционной водой, очищается от катализаторной пыли и, проходя через глухую тарелку в верхнюю часть скруббера, охлаждается до температуры 70°С циркуляционной водой и из верхней части скруббера выбрасывается в атмосферу.

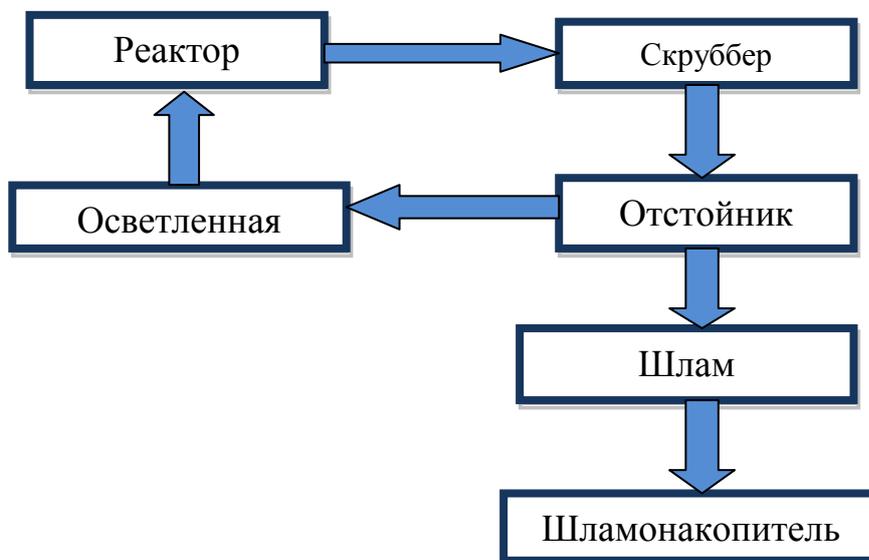


Рисунок 3 -Схема очистки шламовой воды на производстве БК-2

### *Принцип действия скруббера С- 8 и С- 17*

Скрубберы - аппараты различной конструкции для промывки жидкостями газов с целью их очистки и для извлечения одного или нескольких компонентов, а также барабанные машины для промывки полезных ископаемых. Широко используются при улавливании продуктов коксования и очистке промышленных газов от пыли, для увлажнения и охлаждения газов, в различных химико-технологических процессах.

Газоочистительные аппараты основаны на промывании газа жидкостью. Газ промывается водой либо другим рабочим раствором, при этом смешении и взаимодействии происходит процесс очистки его. Такой метод смешения называют методом мокрой очистки. Таким образом, можно очистить газ от частиц любого размера. Метод мокрой очистки газов является механическим и применяется на заключительном этапе охлаждения. Аппараты мокрой очистки используют различные виды поверхностей при смешении жидкости с газом. При использовании этого метода возможно удаление всех примесей из газа, за счет конденсации на них более тяжелых частиц пара.

*Составные части скруббера на рис. 4 :*

- Корпус скруббера;
- Система орошения с центробежными тангенциальными форсунками (сменными) и тарелками для образования пены;
- Устройство отвода шлама;

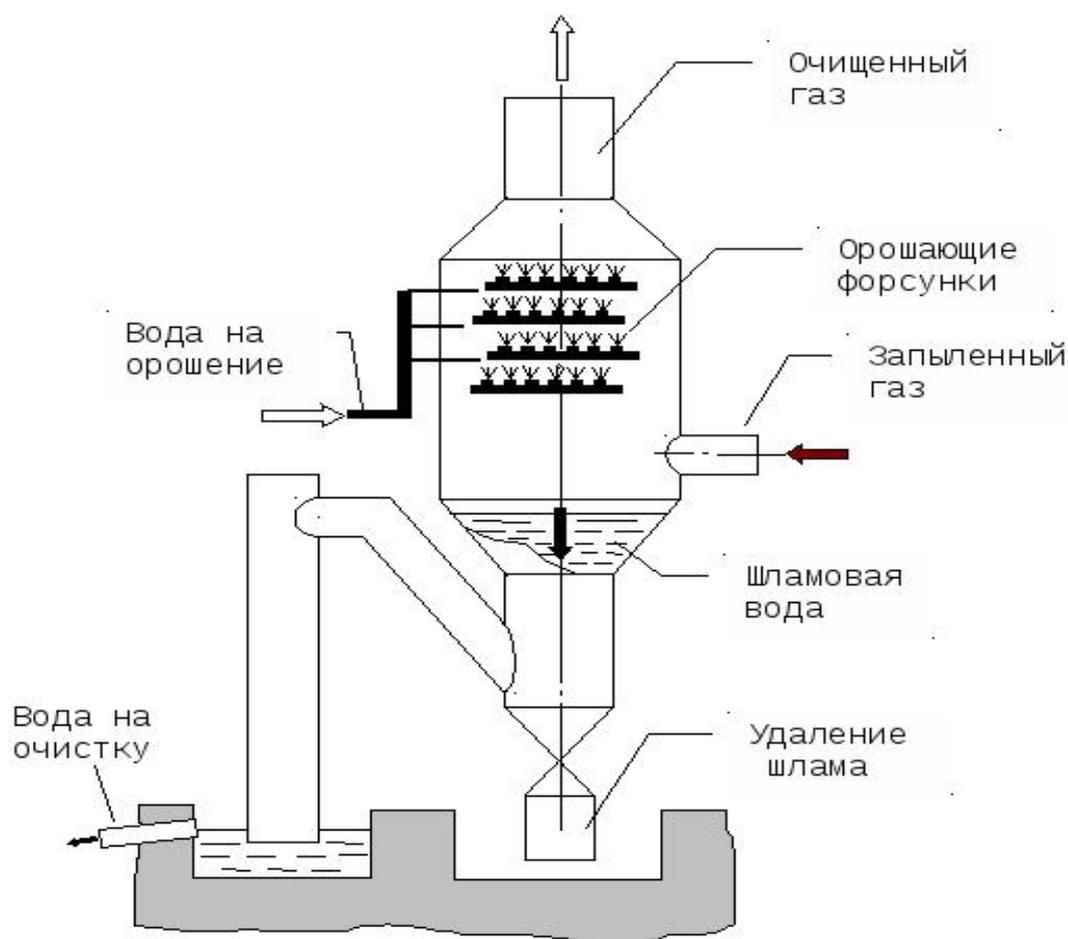
Газ, поступающий на очистку, подается по наклонному газоходу в нижнюю часть скруббера и поднимается по корпусу вверх. В верхней части скруббера расположены 3 яруса орошения, состоящие из центробежных форсунок. Раствор, подаваемый под давлением распыляется. Образующиеся капли раствора падают под действием силы тяжести навстречу запыленному газу и попадают на дырчатые провальные тарелки, на которых образуется пенный режим, и происходит взаимодействие газа с раствором. Очистка газа от катализаторной пыли происходит по абсорбционной технологии.

Отработанный раствор и уловленная пыль, собирается в нижней части скруббера. Очищенный газ отводится через газоходы, которые размещены в верхней части аппарата.

Корпус скруббера предназначен для организации потоков газа и капель воды. Система орошения предназначена для подачи и распыления воды в корпусе скруббера и организации пенного режима на тарелках. Устройство отвода шлама предназначен для автоматического отвода шлама из корпуса скруббера. Система аварийного отключения подачи воды предназначена для отключения подачи воды при невозможности отвода шлама из корпуса скруббера.

Скрубберы как аппараты мокрого пылеулавливания получили широкое распространение ввиду сравнительно небольшой стоимости изготовления, высокой эффективности пылеулавливания, возможности их использования при высокой температуре и повышенной влажности очищаемых газов, а также в случаях опасности самовозгорания, взрыва газов или улавливаемой пыли. Преимуществом мокрых аппаратов является возможность одновременного осуществления очистки газов от взвешенных частиц (пылеулавливание), извлечения газообразных примесей (абсорбция) и охлаждения очищаемых газов (теплообмен). В качестве орошающей жидкости в аппаратах мокрого пылеулавливания, как правило, применяется вода; в случае одновременной очистки газов от пыли и газообразных примесей выбор орошающей жидкости (абсорбента) определяется химическим составом улавливаемых примесей.

Скрубберы предназначены для очистки газовоздушных выбросов от пыли и газовых примесей, охлаждения газов (осушки и увлажнения), а также для предварительной очистки и кондиционирования газов, далее поступающих в пылеулавливающие аппараты других типов.



**Рисунок 4 - устройство скруббера**

### **2.3 Шламонакопитель катализаторного шлама ИМ-2201**

Шламонакопители представляют собой открытые земляные емкости. По мере переполнения заполнения их консервируют. Бывают двух типов: балочно-овражного типа, если располагаются в балках или оврагах, или насыпного типа, когда создаются насыпкой на ровной площадке, ограниченной валиками. Те и другие обычно располагают вне заводской территории, и шламы подают в них трубопроводным транспортом или подвозят автомашинами. Их воздействие на окружающую среду связано с фильтрационными потерями в почву и грунтовые воды, вторичным пылением и испарением газообразных веществ с поверхности, потерей суспензий при транспортировке в шламонакопители, отчуждением и загрязнением значительных земельных участков, трансформацией природного ландшафта. Изъятие земель под





**Рисунок 6 – Месторасположение шламонакопителя ООО  
«Тольяттикаучук»**

*Консервация шламонакопителя.* Перед началом консервации шламонакопителя остатки воды, контактирующие с отходами, необходимо перекачать передвижным насосом в автоцистерну с транспортировкой на очистные сооружения. Так как шламонакопитель заполнено отходами производства неравномерно, предусматривается устройство выравнивающего слоя из непригодного грунта или отходов производства по поверхности шлама до проектной отметки. Поверхность выравнивающего грунта планируется и укатывается катками. Выравнивающий слой покрывается грунтом предварительной изоляции толщиной 0,5 м, используя местный грунт. Грунт предварительной изоляции покрывается грунтом основной изоляции толщиной 1,5 м, для чего используются местной грунт, протравленный гербицидами с боронованием, поверхностной обработкой битумом или нефтью толщ. 0,15 м с одновременным добавлением и перемешиванием цемента и уплотнением его гладкими катками.

### **ГЛАВА 3 ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ**

### 3.1 Патентный поиск

Данная выпускная бакалаврская посвящена разработке технологических решений, направленных на снижение негативного воздействия отработанного катализатора на примере ООО «Тольяттикаучук».

С целью выявления достижений в области способов очистки катализаторного шлама ИМ-2201 от шестивалентного хрома, был осуществлен патентный поиск.

Поиск проведен в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам.

Глубина патентного поиска составила 10 лет (2008-2011 г.)

Перечень патентов и авторских свидетельств

Результаты патентного поиска приведены в таблице.

**Таблица 5 – Патенты и авторские свидетельства**

<b>№</b>	<b>Название изобретения</b>	<b>Регистрационный номер заявки патента авторского свидетельства и дата</b>	<b>Классификационный индекс</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
1	Способ обезвреживания водных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома	№ 2433961 ; 20.11.2011	C02F1/70 C25D21/18 C25D21/20

Продолжение таблицы 5

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
----------	----------	----------	----------

2	Способ утилизации отработанных растворов содержащих Cr(+6)	№ 2491232 ; 27.08.2013	C02F1/70 C01G37/14 C02F101/22
3	Способ биологической очистки стока, содержащего шестивалентный хром	№ 2368680 ; 27.09.2009	C22B34/32 C22B3/04 C22B7/00
4	Способ очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома	№ 2550890 ; 19.04.2008	C02F1/62

*Сравнительный анализ изобретений.* Для выявления достоинств и недостатков приведенных патентов необходимо провести сравнительный анализ изобретений ,который представлен в таблице 6.

**Таблица 6 - Сравнительный анализ изобретений**

<b>№</b>	<b>Название изобретения</b>	<b>Описание</b>	<b>Достоинства</b>	<b>Недостатки</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
1	Способ обезвреживания водных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома	Для обезвреживания Cr(+6) к нему небольшими порциями при перемешивании добавляют расчетное количество раствора гидразина или гидроксилamina. После завершения реакции выпавший осадок трехвалентного хрома отделяют фильтрованием.	Для уменьшения содержания образующихся растворов подобран восстановитель, взаимодействующий с соединениями шестивалентного хрома в широкой области pH.	Низкая степень очистки катализатора от шестивалентного хрома.

1	2	3	4	5
2	Способ утилизации отработанных растворов содержащих Cr(+6)	Изобретение относится к способу мокрого обезвреживания материала содержащего шестивалентный хром. Способ включает выщелачивание с образованием жидкой и твердой фаз. Выщелачивание проводят в кислой среде в присутствии восстановителя для перевода шестивалентного хрома в растворе в трехвалентный хром. Затем значение pH повышают до значения, при котором образуется твердый гидроксид хрома. При выщелачивании pH доводят до 1-6,5. Восстановитель-цинк.	Высокая степень очистки.	является низко рентабельным в энергетическом отношении, кроме того, поскольку извлекается один только хром, то образуется большой объем не утилизируемых отходов

1	2	3	4	5
3	Способ биологической очистки стока, содержащего шестивалентный хром	Изобретение относится к области биохимической очистки сточных вод от хрома, может быть использовано при очистке промышленных сточных вод гальванических цехов и позволяет сократить затраты на реализацию процесса. Очистку сточных вод осуществляют хромвосстанавливающими микроорганизмами, иммобилизованными на активном носителе-субстрате.	Дешевый метод очистки.	Биохимическая обработка применима только при низких концентрациях хрома и, кроме того, ей присуща низкая кинетика восстановления и малая эффективность.

1	2	3	4	5
4	Способ очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома	Способ очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома включает их взаимодействие с содержащим железо дисперсным реагентом при одновременном воздействии создаваемого электромагнитом магнитного поля с получением нерастворимого осадка.	В предлагаемом способе в качестве реактора могут быть задействованы недорогие цилиндрические пластиковые емкости (трубы большого диаметра), в качестве рабочего тела - отходы механической обработки железа и стали, к тому же он не требует получения и применения дополнительных реагентов.	Недостаточно высокая степень очистки стоков от соединений шестивалентного хрома, а также значительные энергозатраты, многоступенчатость и продолжительность процесса очистки

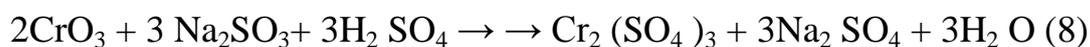
Сравнительный анализ изобретений показал, что эффективнее всего использовать реагентный способ восстановления шестивалентного хрома, так как химический процесс проходит при наименьших временных затратах и позволяет понизить содержания Cr(+6) ниже уровня ПДК=0,1 мг/м<sup>3</sup>.

### **3.2 Технологическое решение по переработке отработанного катализаторного шлама ИМ-2201**

В промышленности особое значение имеют катализаторы, содержащие соединения Cr(VI) (окисление углеводородов, сернистых соединений, полимеризация олефинов и др.). Известно, что концентрация Cr(VI) в промышленных сточных водах достигает 200–270 мг/л. Предельно допустимая концентрация ионов шестивалентного хрома в водном бассейне не должна превышать 0.1 мг/л, а в питьевой воде – 0.05 мг/л. В этой связи, в целях предотвращения загрязнения окружающей среды токсичными соединениями гексавалентного хрома, необходимо использование промышленных методов, способных восстановить Cr(VI) до Cr(III). Одним из широко применяемых методов восстановления Cr(VI) является химический метод, который заключается в использовании таких реагентов, он отличается высокой степенью очистки от загрязнения шестивалентным хромом. Могут использоваться такие реагенты как FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O или Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Схема химического восстановления приведена на рис. 7. Отходы производства, содержащие соединения шестивалентного хрома, аккумулируются в накопительной емкости. В реакционную емкость, оснащенную мешалкой, производится периодическая выгрузка из накопительной емкости, а также подаются химические реагенты: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, NaHSO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и серная кислота. В результате реакции Cr(VI) восстанавливается до Cr(III):



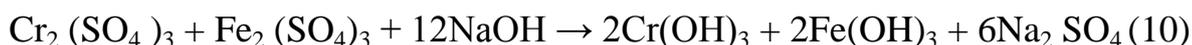
Или, если используется сульфат натрия:



Полученная соль  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  растворима в воде, поэтому, в реакционную емкость добавляется  $\text{NaOH}$ , в результате чего образуется осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  по следующей реакции:



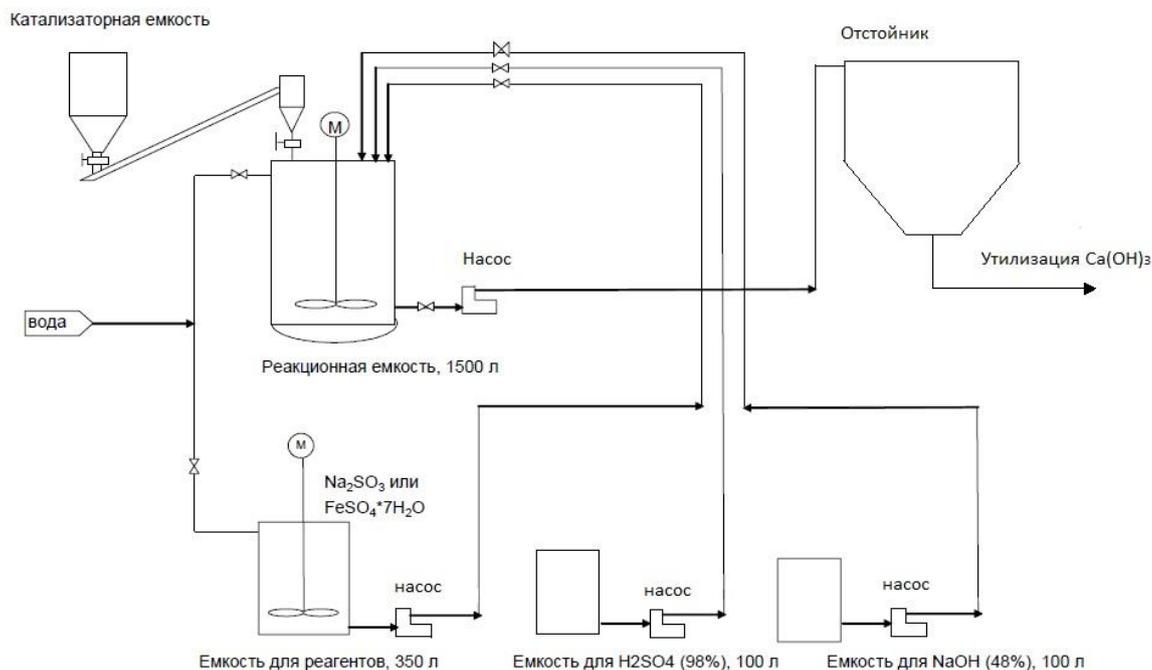
Следует отметить, что при использовании  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , реакция осаждения протекает так:



Осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  осушается и направляется на утилизацию. Соединения  $\text{Cr}(\text{III})$  находят применение в строительстве – добавки к дорожным покрытиям, модификации огнеупорных цементов и бетонов. С развитием нефтехимической промышленности и увеличением объемов производства хромосодержащих катализаторов, необходимость эффективного восстановления  $\text{Cr}(\text{VI})$  до  $\text{Cr}(\text{III})$  будет постоянно возрастать.

Достоинством данного метода очистки является высокая степень восстановления  $\text{Cr}(\text{VI})$  до  $\text{Cr}(\text{III})$ , что позволяет очистить шлам от токсичных примесей и использовать его в качестве связующих компонентов в составе огнеупорных материалов.

Для достижения поставленной цели мы определили и решили следующие задачи: разработали способ обезвреживания алюмохромового катализатора от токсичных соединений шестивалентного хрома; нашли дальнейший путь утилизации отработанных алюмохромовых катализаторов в качестве компонента в огнеупорных цементах. Такая квалифицированная утилизация отходов ориентирована на получение новых товарных продуктов, востребованных в жизнедеятельности человека. При этом, получение товарного продукта из отходов решает многие социальные, экологические проблемы, в том числе проблемы экономии сырья и энерго- и ресурсосбережения.



**Рисунок 7 - Схема очистки катализаторного шлама**

### 3.3 Варианты модернизации схемы переработки катализаторного шлама ИМ-2201

Модернизированная схема очистки представлена на рисунке 7. Исследовав существующую систему очистки стоков в цехе БК-2 и проведя анализ проблем, к решению проблем, описанных выше, предлагаются следующие варианты:

1. Установка химического реактора с мешалкой на 1500 литров.
2. Емкости для реагентов на 350 и 100 литров.
3. Добавление реагентов FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O или Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH для восстановления шестивалентного хрома до Cr (+3),
4. Установка насосов для подачи реагентов в реактор.
5. Установка отстойника для осаждения осадка Ca(OH)<sub>2</sub>.

*Химический реактор.* Химический реактор- аппарат для осуществления химических процессов, представлен на рисунке 10, протекающих с массопереносом. По механизму процессов в аппарате реакторы делятся на три

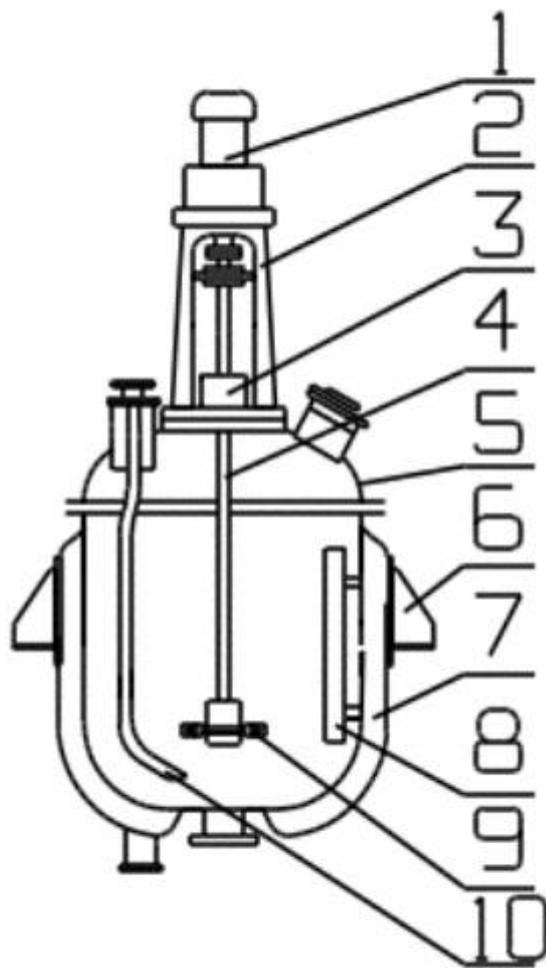
типа. Реакторы периодического действия. Они характеризуются единовременной загрузкой реагентов. При этом процесс складывается из трех стадий: загрузки сырья, его обработки (химическое превращение) и выгрузки готового продукта. После проведения этих стадий они повторяются вновь, т. е. Работа реактора осуществляется циклически. Реакторы непрерывного действия (их иногда называют проточными реакторами). В данном типе реактора питание реагентами и отвод продуктов реакции осуществляется непрерывно - полунепрерывные реакторы. В полунепрерывных реакторах одна из вспомогательных операций - загрузка реагентов или выгрузка продуктов реакции - осуществляется периодически, а вторая непрерывно .

Основные требования к промышленным реакторам

1. Наибольшая производительность;
2. Высокий выход продукта и наибольшая селективность процесса.
3. Низкие энергетические затраты на перемешивание и перенос в реактор необходимых материалов
4. Низкая стоимость ремонта реактора и его создания .

*Перемешивающие устройства.* По конструктивной форме, в зависимости от перемешивающего элемента, разделяют: лопастные; листовые; якорные; рамные; турбинные; пропеллерные; специальные

Для нашего реактора мы рассматриваем мешалки двух типов: винтовые и якорные.

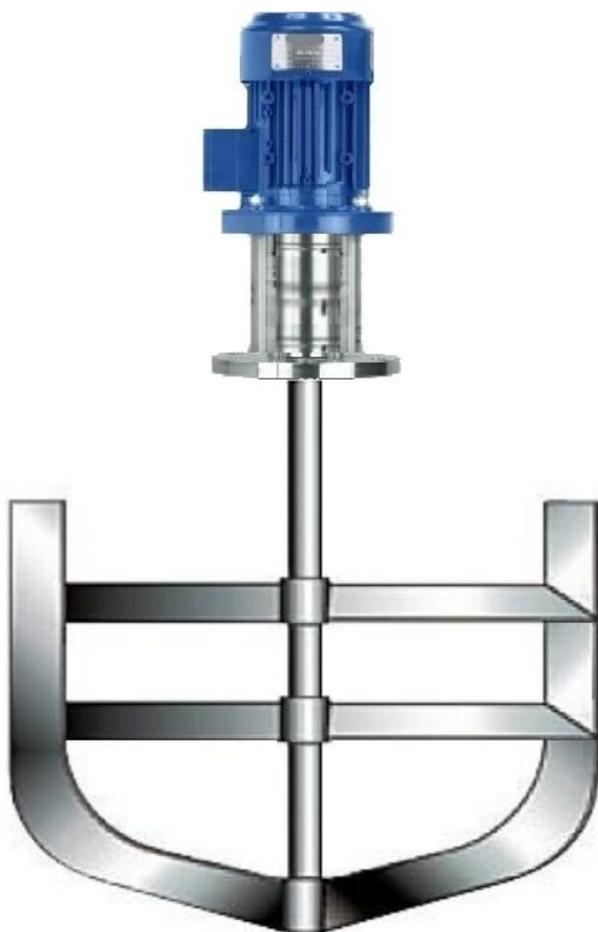


1-привод;2-стойка привода; 3- уплотнение вала; 4-вал мешалки;5-корпус; 6- опора; 7-гладкая рубашка; 8-отражательная перегородка; 9-мешалка; 10-труда передавливания.

### **Рисунок 8 - Конструкция химического реактора**

*Якорные мешалки.* По своей форме похожи на сосуд в котором они установлены. Расстояние между лопастью и стенкой реактора 25–140мм.

Якорные мешалки используются для перемешивания суспензий с плотностью до 1800 кг/м<sup>3</sup>.



**Рисунок 9 - Якорная мешалка для химического реактора**

*Винтовые мешалки.* Они представляют собой обычный гребной винт с числом лопастей от двух до четырех. При работе мешалки осуществляется интенсивная циркуляция жидкости с сильным вихреобразованием. Их рекомендуют использовать для перемешивания сред плотностью до  $2000 \text{ кг/м}^3$ .



**Рисунок 10 - Винтовая мешалка для химического реактора.**

Проведем анализ существующих химических реакторов и выберем наиболее эффективный вариант. АСЕонв 1,6-2-02 ректор с мешалкой якорного типа, АКФонв 1,6-2-02 ректор с мешалкой винтового типа.

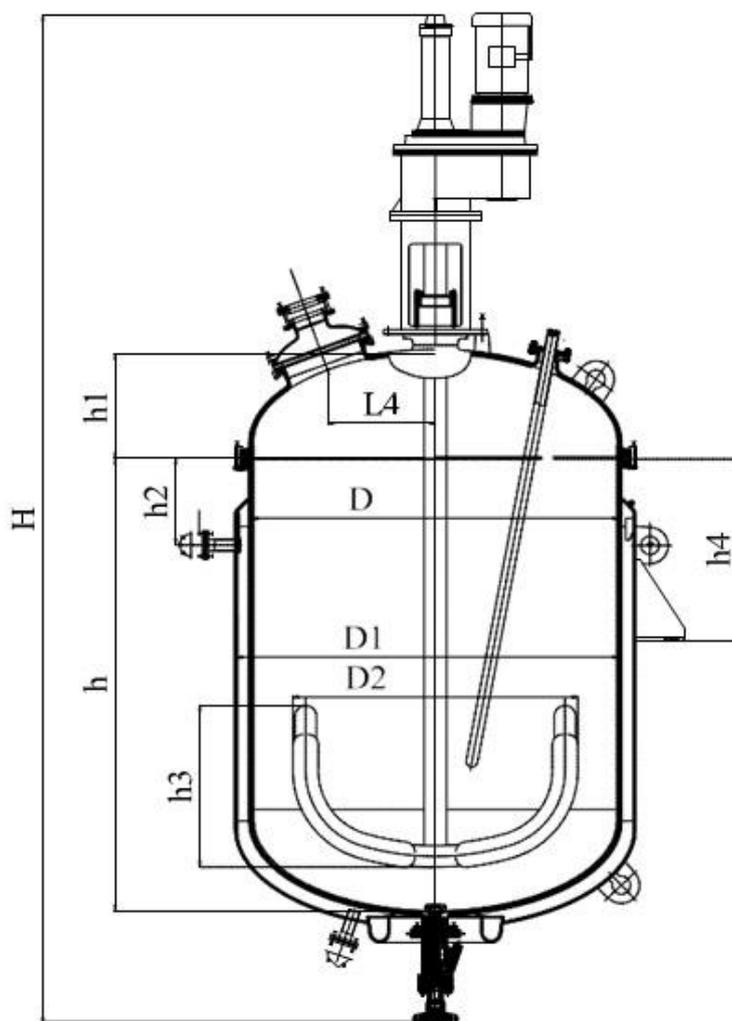
**Таблица 7 - Технические характеристики реакторов**

<b>Обозначение</b>	<b>АСЕонв 1,6-2-02</b>	<b>АКФонв 1,6-2-02</b>
Рабочий объём, м <sup>3</sup>	1.5	1.5
Объём рубашки, м <sup>3</sup>	0.222	0.222
Масса аппарата, кг	1760	1835
Тип привода	В140-3,0-50-2П	В140-4,0-100-2П
Марка Э/Д	АИМ100 S4	АИМ100 L4-У3
Мощность Э/Д, кВт	3.0	4.0
n, об/мин	50	100

Данные, приведенные в таблице 7, показывают преимущества химического реактора с мешалкой якорного типа.

С точки зрения энергозатрат реактор АСЕонв 1,6-2-02 оказался эффективнее на 25% по отношению к варианту АКФонв 1,6-2-02 с винтовой мешалкой, что позволяет существенно сэкономить за затратах по энергопотреблению.

По показаниям технических характеристик обоих вариантов делаем вывод, что экономически выгоднее использовать модель АСЕонв 1,6-2-02 с якорной мешалкой, которая изображена на рисунке 11.



**Рисунок 11 – Схема химического реактора АСЕонв 1,6-2-02**

### **3.4 Экономическая эффективность**

За годы эксплуатации производства только на предприятии захоронения составляют около 400 тыс. тонн. На текущий момент ориентировочные затраты по содержанию «шламохранилищ» составляют до 2 – 2,5 млн. руб./год, а стоимость планового захоронения может достигать около 2000 руб. за тонну отработанного катализатора. Большинство ранее построенных хранилищ и отведённые зоны под «промзахоронения» исчерпали свои возможности. Строительство новых полигонов требует значительных до 40 млн. рублей и более инвестиций. Если сравнить цены альтернативной установки по переработке катализаторного шлама ИМ-2201 : отстойник объемом 2 м<sup>3</sup> для очистки воды от осадка Ca(OH)<sub>3</sub> стоит -150000 р, насосы 4 штуки Grundfos

мощностью 100 л/час - 400000р, цена химического реактора составляет 100000 рублей.

При использовании химических реагентов на каждый  $1\text{ м}^3$  или 1,22 тонне шлама будет расходоваться  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  -70 кг(490руб) ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -50кг(350руб),  $\text{NaOH}$  -30кг(210руб).

В год производится 40000 тонн изобутилена, на каждую тонну изобутилена образуется 21 кг катализаторного шлама, тогда в год 840 тонн:

$$21 \cdot 40000 = 840000 \text{ кг} = 840 \text{ тонн} \quad (11)$$

На каждую 1,22 тонну шлама будет тратиться  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  -70 кг(490руб) ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -50кг(350руб),  $\text{NaOH}$  -30кг(210руб) ,то есть 1050 рублей, следовательно затраты в пересчете на год составят:

$$840 / 1.22 = 688,5 \quad (12)$$

$$688.5 \cdot 1050 = 722925 \text{ рублей} \quad (13)$$

Если сравнить с затратами на создание нового шламохранилища, у которого срок эксплуатации рассчитан на 30 лет и стоимость создания составляет 40 миллионов рублей, то при использовании предложенного нами технологического решения получим выгоду в размере 18312250рублей :

$$722925 \cdot 30 = 21687750 \text{ рублей} \quad (14)$$

$$40000000 - 21687750 = 18312250 \text{ рублей} \quad (15)$$

Данный способ переработки позволит использовать шлам в качестве товарной продукции, что решает экономические проблемы производства и позволяет снизить негативное воздействие катализаторного шлама на окружающую среду при сбросе в шламонакопитель .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате бакалаврской работы мы определили наиболее эффективный метод обезвреживания катализаторного шлама на примере ООО «Тольяттикаучук», который позволил избавиться от токсичного шестивалентного хрома и найти пути дальнейшей утилизации отходов производства. Существующий метод складирования отходов на шламохранилище имеет ограниченный срок службы, экономически невыгоден и оказывает негативное влияние на окружающую среду. Для эффективной работы очистных сооружений предлагается использование химических реагентов  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в присутствии серной кислоты, которые позволят снизить токсичность катализаторного шлама, понизить содержание  $\text{Cr}(+6)$  ниже уровня ПДК  $=0,1\text{мг/м}^3$ , путем восстановления  $\text{Cr}(+6)$  до  $\text{Cr}(+3)$ , и использовать шлам в качестве товарной продукции.

Предлагаемые технологические решения:

1. Внедрение в существующую систему очистки воды химического метода с использованием конкретных реагентов. Химический метод, который заключается в использовании химических реагентов (реагенты), для восстановления шестивалентного хрома. Аппаратная модернизация: установка реакционной емкости, фильтрующая установка для отделения осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .
2. Предложен дальнейший путь утилизации отработанных алюмохромовых катализаторов в качестве компонента в огнеупорных цементах. Такая квалифицированная утилизация отходов ориентирована на получение новых товарных продуктов, востребованных в жизнедеятельности человека.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А.Г.Егоров. Безопасность жизнедеятельности – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2003.-С. 248-250.
2. А.с. 1560320 СССР. Способ селективного измельчения смеси материалов разной прочности / А.Н. Тюманок и др. Оpubл. Б.И. № 16, 1990.
3. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука. М.: Химия, Колос, 2008.357 с.
4. Биологическая очистка хромсодержащих промышленных сточных вод / Квашиков В.И. и др. – К.: Наукова думка, 1990. – 112 с.
5. Технологический регламент производства ТР-БК-2
6. Васильев А.В. Методические указания к выполнению раздела выпускной квалификационной работы "Охрана труда, безопасность и экологичность" для студентов спец. 280202 - Тольятти: Изд-во ТГУ, 2010.
7. Веденеев А.Г., Биогазовые технологии в Кыргызской республике / А. Г. Веденеев, Т. А. Веденеева. – Б. : Типография «Евро», 2006. – 90 с. – ISBN 9967-23-526-8
8. Волошин Е.И. Мониторинг хрома в почвах средней Сибири // Агрехимический вестник. – 2001. – № 2. – С. 29–32.
9. Воробьев С., Самаев С. Атмосфера автомагистралей // Энергия. – 2003. – № 8. – С. 60.
10. Гандурина Л.В., Фомичева Е.В. Интенсификация физико-механической очистки сточных вод / Водоснабжение и санитарная техника. – 1994. – № 4.– С. 14 – 15
11. Гигиенические требования к охране поверхностных вод: Санитарные правила и нормы. - М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000.
12. Городская Дума Тольятти. Целевая экологическая программа г.о. Тольятти на 2013-2015 гг.

13. Госкомэкология РФ. Методические указания по расчету платы за неорганизованный сброс загрязняющих веществ в водные объекты / ЭКОС-информ. – 1999. – № 1/2. – С. 198 - 224.
14. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 161 с.
15. Губанов Л.Н., Цимбалов С.Д., Новикова О.М. О плате за негативное воздействие на окружающую среду. / Вода и экология. Проблемы и решения. – 2005. - № 2. – С. 61-70.
16. Данилович Д.А., Козлов М.Н., Богарова И.Н., Дворецкая И.С. Сравнительная оценка методов обеззараживания сточных вод / Вода и экология. Проблемы и решения. – 2002, - №1. - С. 41-48.
17. Десяткин А. А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов: Дисс. канд. техн. н.–2004.– 220 с
18. Е.А.Бонч\_Осмоловская, В.М. Горленко и др.; Под ред. А.И.Нетрусова. М.: Издательский центр «Академия», 2004. 272 с.
19. Журавлева К.А. Получение стирола дегидрированием этилбензола К.А. Журавлева, А.А. Назаров Вестник Казанского Технологического Университета. 2012. 152 с.
20. Инструкция по нормированию выбросов (сбросов) загрязняющих веществ в атмосферу и водные объекты, Москва, 1989г.
21. Кафаров, В.В. Принципы создания безотходных химических производств. - М.: Химия, 1994. - 276 с.
22. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / Когановский, А.М., Клименко, Н.А., Левченко, Т.М. и др. -М.: Химия, 1983, 288с.
- Котельников, А.В. Кужин, Д.В. Качалов // Катализ в промышленности.2003. № 6. С. 27-31.
23. Краснокутская О.Н., Кузьмич М.А., Выродова Л.П. Хром в объектах окружающей среды // Агрехимия. – 1990. – № 2. – С. 128–140.

24. Краснослободцева А. Е. Курс лекций по экономике природопользования. Тольятти, изд-во ТГУ, каф. «МиИЗОС», 2009, с. 77.
25. Ксенофонтов Б.С. Химия и основы технологии очистки воды / Б.С. Ксенофонтов. - М.: МГИЭТ, 2010. - 187с.
26. Ксенофонтов Б.С. Очистка воды и почв флотацией / Б.С. Ксенофонтов. -М.: Новые технологии, 2011. - 223с.
27. Кудинова Г.Э. Экономика и организация производства: Методические указания к выполнению экономического раздела дипломного проекта для студентов очной формы обучения 5-го курса специальности 656600 «Защита окружающей среды». - Тольятти: ТГУ, 2009. – 33 с.
28. Кужин, Д.В. Качалов // Известия Вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, вып. 9. С. 68-71.
29. Кузнецов А.Е. Научные основы экобиотехнологии / Н.Б. Градова, А.Е. Кузнецов. – М.: Мир, 2011.- 217с.
30. Куликова Т.П. Проблемы водной токсикологии / Т.П. Куликова. – М.: ЭКСМО, 2010. – 234с.
31. Курочкин Э.С. Основы инженерной экологии / Э.С. Курочкин. - Барнаул: АлтГТУ, 2011. - 98с.
32. Лазарев К.Г. Современные методы анализа сточных вод / К.Г. Лазарев. - М.: Луч, 2012. - 123 с.
33. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. - М.: Химия, 1974. - 336 с.
34. Львович М.И. Вода и жизнь / М.И. Львович. – М.:Мысль, 2012. – 254с.
35. Максимовский Н.С. Очистка сточных вод / Н.С. Максимовский. - М.: Стройиздат, 2011. - 193с.
36. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе веществ, содержащихся в выбросах предприятий, ОНД-86, Госкомгидромет, 1987г.
37. Москвитин Б.А. Оборудование водопроводных и канализационных сооружений / Б.А. Москвитин, Г.М. Мирончик. - М.: ЮНИТА, 2011. – 196с.

38. Нечаев И.А. Очистка и обеззараживание поверхностной сточной воды / Материалы конгресса «Вода: Экология и технология» ЭКВАТЭК-2004. В 2-ух частях. Часть 2. – Коломна, 2006г.- С. 688 - 689.
39. Организм в условиях эксперимента: автореф. Дисс. канд.мед. наук. Оренбург, 2002. 24 с.
40. Паспорт Тольятти, 2004, с. 103.
41. Перечень превентивных мероприятий при чрезвычайных ситуациях: методическое пособие. М.: Академия гражданской защиты, 2000. 80 с.
42. Попов Н.С. Немтинов В.А. Мокрозуб В.Г. Методика автоматизированного моделирования процессов самоочищения реки с малым расходом воды в условиях неопределенности // Химическая промышленность, 1992. - № 9. - С 545.
43. Попов Н.С., Немтинов В.А., Толстых С.С. Исследование кинетики процесса денитрификации сточных вод. / Тамбовск. ин-т хим. машиностр. - Тамбов, 1986. - 11 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 23.11.86, № 1414-ХП-86.
44. Попов Н.С., Немтинов В.А., Толстых С.С. Исследование кинетики процесса денитрификации сточных вод. / Тамбовск. ин-т хим. машиностр. - Тамбов, 1986. - 11 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 23.11.86, № 1414-ХП-86.
45. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 07.04.2014 N 27 "О внесении изменения N 10 в ГН 2.1.6.1338-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест".
46. Прохорова А.А., Черниловская И.Е. Регенерация и утилизация катализаторов гидрогенизационных процессов за рубежом // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 9. С. 45-46.
47. Прохорова А.А., Черниловская И.Е. Регенерация и утилизация катализаторов гидрогенизационных процессов за рубежом // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 9. С. 45-46.

48. Разработка методов квалифицированного использования отработанных железооксидных катализаторов дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов / Е.Г. Степанов, Г.Р. Котельников, А.В.

49. Родзевич, Н. Н. Геоэкология и природопользование. - М.: Дрофа, 2003. - 256 с.

50. Рухляда Н.Н. Физико-химические свойства органических токсикантов и их поведение в окружающей среде. – Обнинск: ИАТЭ, 1998 г. – 78 с

51. СанПиН 2.2.1./2.1.1984–00 Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов.

52. СанПиН 42-128-4433-87. Санитарные нормы допустимых концентраций и химических веществ в почве.

53. Утенин В.В. Гигиеническая характеристика хрома и бензола и морфофункциональные аспекты их воздействия на окружающую среду.

54. Физико-химические свойства и применение порошков, полученных из отработанных катализаторов дегидрирования / Е.Г. Степанов, Г.Р.

55. Хакимуллин Р.Р. Получение изопрена путем дегидрирования изопентана и изоамилена Р.Р. Хакимуллин, А.А. Назаров, С.А. Вилохин Вестник Казанского Технологического Университета. 2012.156 с.

56. Цветкова Н.Н. Основные закономерности распространения микроэлементов в почвогрунтах долинных и байрачных лесов Днепропетровщины // Вопросы степного лесоведения и охраны природы. – Днепропетровск, 1986. – С. 13-19

57. Чуракаев А.М. Переработка нефтяных газов. Учебник для рабочих. М., Недра, 1983, 279 с.

58. Шевцов В.Н., Верещагина Л.М. Особенности расчета производительности очистных сооружений поверхностных сточных вод / Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – № 2. – С. 17 – 20

59. Шлегель Г. Общая микробиология / Г. Шлегель. - М.: Мир, 2012. - 175с.
60. Шлипченко З.С. Насосы, компрессоры и вентиляторы. Киев, 1976 г.
61. Э.Д. Хешти, Х. Кумамото. Надежность технических систем и оценка риска. М.: Машиностроение, 1984 г.
62. Экологическая биотехнология: Пер. с англ. Под ред. К. Р. Форстера, Д. А. Дж. Вейза.– Л.: Химия, 1990.– Пер. изд.: Великобритания, 1987.– 383 с.
63. Экология микроорганизмов: Учеб.для вузов /А.И.Нетрусов,Яковлев, С.В. Очистка производственных сточных вод: Учебное пособие для студентов вузов / Яковлев, СВ., Карелин, Я.А., Ласков, Ю.М., Воронов Ю.В. -М.: Стройиздат, 1979, 320с.
64. Эмирджанов Р.Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке. М-Л., Химия, 1965 г.
65. Юшманова О.А. Комплексное использование и охрана водных ресурсов/ О.А. Юшманова. - М.: Агропромиздат, 2011. - 220 с.
66. Яковлев С.В. Биохимические процессы в очистке сточных вод / С.В. Яковлев, Т.А. Карюхина. – М.: Стройиздат, 2011. – 239с.
67. Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / С.В. Яковлев, Ю.В. Воронов. – М.: ИАСВ, 2010. – 122с.
68. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод / С.В. Яковлев, И.В. Скирдов. – М.: Стройиздат, 2010. – 267с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## Приложение А

### СХЕМА ПЕРЕВОЗКИ ШЛАМА НА ПОЛИГОН

Схема маршрута движения техники

