

502.1:621(075.8)

Ї-18

О.І. Іваненко
Ю.В. Носачова

Техноекологія



КОНДОР



502.1:62](0768)
1-18

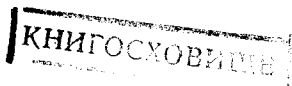


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

О.І. Іваненко, Ю.В. Носачова

ТЕХНОЕКОЛОГІЯ

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для студентів,
які навчаються за спеціальністю «101 Екологія»*



Київ
**КОНДОР**
2017

302.17:62(075.8)

УДК 504(075.8)
ББК Б1я73

*Гриф надано Вченою радою КПП ім. Ігоря Сікорського
(протокол №6 від 12 червня 2017 р.)*

**Т 384 Техноекологія: підручник / О.І. Іваненко, Ю.В. Носачова. — Київ: Видавничий дім «Кондор», 2017. — 294 с.
ISBN 978-617-7582-05-1**

Автори: Іваненко Олена Іванівна, доцент, к.т.н.

Носачова Юлія Вікторівна, к.т.н.

Рецензенти: Мешкова-Клименко Наталія Аркадіївна, професор, д.х.н.
(Інститут колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського НАН України)

Плаван Вікторія Петрівна, професор, д.т.н.
(Київський національний університет технологій та дизайну)

Відповідальний

редактор: Гомеля Микола Дмитрович, професор, д.т.н.

482535

Проаналізовано сьогодишній стан розвитку народного господарства України в порівнянні з тенденціями розвитку світової економіки, представлено матеріали щодо основних сировинних баз вітчизняних заводів та їх конкурентоспроможності, детально розглянуто основні галузі виробничої діяльності людини, що представлені підприємствами паливно-енергетичної, гірничодобувної, металургійної, нафтопереробної, будівельної, хімічної та харчової промисловості, технологічні процеси, що відбуваються в кожній з них, апаратне оформлення та основи теорії хімічних процесів виробництва продукції, висвітлено взаємодію з навколишнім середовищем, особливу увагу приділено джерелам забруднення атмосфери, гідросфери і літосфери та методам й засобам боротьби зі шкідливими викидами.

Для студентів вищих навчальних закладів спеціальності «101 Екологія».

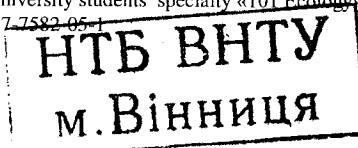
Проанализировано сегодняшнее состояние развития народного хозяйства Украины в сравнении с тенденциями развития мировой экономики, представлены материалы по основным сырьевым базам отечественных заводов и их конкурентоспособности, подробно рассмотрены основные отрасли производственной деятельности человека, представленные предприятиями топливно-энергетической, горнодобывающей, металлургической, нефтеперерабатывающей, строительной, химической и пищевой промышленности, технологические процессы, происходящие в каждой из них, аппаратное оформление и основы теории химических процессов производства продукции, освещено взаимодействие с окружающей средой, особое внимание уделено источникам загрязнения атмосферы, гидросферы, литосферы, а также методам и средствам борьбы с вредными выбросами.

Для студентов высших учебных заведений специальности «101 Экология».

The current state of Ukraine's national economy development was analyzed in comparison with the trends of the world economy; materials on the main raw material bases of domestic factories and their competitiveness was presented; there were considered in details the main branches of human's productive activity, represented by enterprises of fuel and energy, mining, metallurgy, petroleum, construction, chemical and food industry, technological processes that take place in each of them, the hardware design and the basic theory of chemical processes of production; there was described also interaction with the environment, special attention was paid to the sources of pollution of the atmosphere, hydrosphere and lithosphere and the methods and means of controlling harmful emissions.

For university students specialty «101 Ecology».

ISBN 978-617-7582-05-1



УДК 504(075.8)

© О.І. Іваненко, Ю.В. Носачова, 2017
© Видавничий дім «Кондор», 2017

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1 ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ	10
1.1 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ АЕС	10
1.1.1 Видобуток уранової руди і збагачення урану.....	10
1.1.2 Принциповий пристрій ядерного реактора, основні поняття і процеси реакторної технології.....	14
1.1.3 Продукти поділу в теплоносії АЕС.....	17
1.1.4 Якісний склад водяного теплоносія	18
1.1.5 Принципова схема роботи АЕС.....	22
1.1.6 Водопідготовка на АЕС.....	23
1.1.7 Радіоактивні рідкі відходи АЕС	25
1.1.7.1 Принципові технологічні схеми переробки рідких радіоактивних відходів низького і середнього рівнів активності	27
1.1.7.2 Поховання рідких радіоактивних відходів.....	28
1.1.8 Радіоактивні газоаерозольні відходи АЕС	31
1.1.9 Радіоактивні тверді відходи АЕС.....	34
1.2 ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ, ЩО ВИНИКАЮТЬ ПРИ ВИДОБУВАННІ ТА ПЕРЕРОБЦІ ВУГІЛЛЯ	36
1.2.1 Способи видобування вугілля	37
1.2.2 Особливості шахтного способу видобування вугілля	38
1.2.3 Вплив техногенних навантажень вугільної промисловості на довкілля.....	40
1.2.4 Вплив вугільної промисловості на природні водні джерела	41
1.2.5 Використання стічних вод	45
1.2.6 Технологія очищення шахтних, кар'єрних і вод вуглезбагачувальних фабрик від зважених речовин.....	46
1.2.7 Забруднення повітряного простору та заходи по його зменшенню	49
1.3 ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ	52

1.3.1 Підвищення ефективності спалювання органічного палива та зменшення екологічного забруднення навколишнього середовища за рахунок суттєвого зниження викидів оксидів азоту.....	55
1.3.2 Тонке доочищення димових газів ТЕС від часток летючої золи	56
1.3.3 Шляхи очищення викидів ТЕС від діоксиду сірки.....	57
1.3.4 Характеристика золошлакових відходів.....	60
1.3.5 Використання відходів вуглезбагачення, золи та шлаків ТЕС	61
2 <u>ВПЛИВ ПІДПРИЄМСТВ МЕТАЛУРГІЇ НА ДОВКІЛЛЯ. ЗАХИСТ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА</u>	65
2.1 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ЧАВУНУ ТА СТАЛІ. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ТА ЇХ ВИРІШЕННЯ	65
2.1.1 Доменне виробництво	66
2.1.2 Доменний процес.....	68
2.1.2.1 Горіння палива.....	68
2.1.2.2 Відновлення заліза.....	68
2.1.2.3 Цементування заліза і утворення чавуну.....	69
2.1.2.4 Відновлення домішок	70
2.1.2.5 Утворення шлаку.....	70
2.1.3 Коксохімічне виробництво	70
2.1.3.1 Продукти коксування та їх використання	71
2.1.3.2 Пристрій і робота коксових печей	72
2.1.3.3 Переробка коксового газу.....	73
2.1.4 Виробництво сталі. Класифікація сталі та її технологія	76
2.1.4.1 Виробництво сталі в кисневих конверторах	77
2.1.4.2 Електричні печі	80
2.1.5 Розливка і прокатка сталі	83
2.1.6 Утворення та переробка стічних вод металургійних підприємств	83
2.1.7 Утилізація відходів в металургії	96
2.2 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОСИЛІЦІЮ І ФЕРОМАРГАНЦЮ	104
2.2.1 Основи технології виробництва феросплавів.....	105

2.2.2 Феросплавна піч.....	106
2.2.3 Технологія виробництва феросиліцію	107
2.2.4 Технологія виробництва вуглецевого феромарганцю.....	110
2.2.5 Очищення відхідних газів феросплавних печей	112
2.2.6 Оборотно водопостачання та очищення стічних вод мокрої газоочистки.....	115
3 <u>НАФТОПЕРЕРОБНА ПРОМИСЛОВІСТЬ. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ГАЛУЗІ</u>	118
3.1 ЕКОЛОГІЧНА НЕБЕЗПЕКА ПЕРЕРОБКИ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ	119
3.1.1 Склад та властивості нафти	119
3.1.2 Продукти переробки нафти.....	120
3.1.3 Підготовка нафти до переробки	122
3.1.4 Основні методи переробки та апаратура.....	123
3.1.5 Очищення нафтопродуктів	130
3.1.6 Очищення стічних вод основних систем виробничої каналізації нафтопереробних підприємств	132
3.1.7 Локальна очистка стічних вод від установок підготовки нафти	135
3.1.8 Очищення сульфідвмісних технологічних конденсатів.....	137
3.1.9 Переробка твердих відходів.....	138
3.1.10 Газоподібні відходи та їх знешкодження.....	138
4 <u>БУДІВЕЛЬНА ПРОМИСЛОВІСТЬ. ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ</u>	140
4.1 ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ І БЕТОННИХ ВИРОБІВ	141
4.1.1 Технологія виготовлення гіпсових в'язучих речовин	141
4.1.1.1 Технологія виготовлення будівельного вапна	143
4.1.1.2 Технологія виготовлення портландцементу.....	147
4.1.1.3 Виготовлення силікатної цегли і каменю.....	153
4.1.2 Технологія виготовлення бетонних і залізобетонних виробів	157
4.1.2.1 Класифікація бетону	158

4.1.2.2 Матеріали для виготовлення бетону	159
4.1.2.3 Виробництво бетонних і залізобетонних виробів	160
4.2 ВИРОБНИЦТВО СКЛА ТА СКЛОВИРОБІВ ТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	161
4.2.1 Види та хімічний склад скла.....	162
4.2.2 Технологічний процес виготовлення скла.....	164
4.2.3 Вплив будівельної індустрії на довкілля	167
4.2.4 Утилізація відходів виробництва будівельних матеріалів	169
<u>5 ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ І ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....</u>	<u>170</u>
5.1 ВИРІШЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ ПІДПРИЄМСТВ АЗОТНО-ТУКОВОГО ВИРОБНИЦТВА.....	170
5.1.1 Виробництво аміаку.....	170
5.1.2 Отримання азотної кислоти	180
5.1.3 Виробництво азотних добрив	184
5.2 ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА ФОСФОРУ, ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ, ФОСФОРНИХ ДОБРИВ І МЕТОДИ ЇХ ВИРІШЕННЯ	190
5.2.1 Джерела та шляхи переробки фосфатних руд.....	190
5.2.2 Виробництво фосфорної кислоти.....	191
5.2.3 Виробництво фосфорних добрив	198
5.2.4 Очистка та використання відхідних газів і стічних вод.....	200
5.3 ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА КАЛІЙНИХ ДОБРИВ.....	204
5.3.1 Властивості і застосування калійних добрив.....	204
5.3.2 Джерела калійної сировини	205
5.3.3 Шляхи збагачення та переробки калійної сировини	206
5.3.4 Виробництво безхлорних калійних добрив.....	212
5.3.5 Природоохоронні заходи для стабілізації екологічної ситуації за період експлуатації родовищ калійних солей.....	215
5.4 ОЧИСТКА СТІЧНИХ ВОД ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ СИНТЕТИЧНИХ БАРВНИКІВ.....	218
5.4.1 Технічна класифікація барвників	218

5.4.2	Склад стічних вод	225
5.4.3	Вплив барвників та супутніх забруднень на водоохоронні об'єкти	227
5.4.4	Методи очистки стічних вод від барвників.....	228
5.5	ОЧИСТКА СТІЧНИХ ВОД ПІДПРИЄМСТВ ШТУЧНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ ВОЛОКОН.....	233
5.5.1	Загальні відомості та класифікація хімічних волокон	233
5.5.2	Основи отриманням штучних волокон.....	234
5.5.3	Отримання синтетичних волокон.....	239
5.5.4	Очищення стічних вод заводів штучних віскозних волокон.....	240
5.5.5	Методи очистки стічних вод підприємств штучного ацетатного та синтетичного поліамідного волокон	245
5.6	ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ ВИКОРИСТАННІ ПЕСТИЦИДІВ	247
5.6.1	Властивості, класифікація та характеристика найбільш застосовуваних пестицидів.....	248
5.6.2	Утворення і методи знешкодження ДДТ.....	252
5.6.3	Утворення діоксинів в результаті деструкції пестицидів та їх вплив на живі системи.....	254
5.6.4	Технології знищення діоксинів	258
5.6.5	Технологічна схема очищення стічних вод виробництва хлорорганічних сполук та стічних вод, які утворюються при одержанні пестицидів.....	261
6	<u>ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ТА ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ПІДПРИЄМСТВ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ.....</u>	263
6.1	ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ЦУКРОВОГО ВИРОБНИЦТВА	263
6.1.1	Основи технології виробництва цукру в харчовій промисловості	264
6.1.2	Відходи цукрового виробництва та їх вторинне використання	268
6.1.3	Очищення стічних вод цукрового виробництва	268
6.1.4	Пилоловлювання на підприємствах цукрової промисловості.....	276
6.2	ЕКОЛОГІЗАЦІЯ ВИРОБНИЦТВА ХАРЧОВОГО СПИРТУ.....	277
6.2.1	Основи технології виробництва спирту в харчовій промисловості.....	277
6.2.2	Відходи спиртового виробництва та їх вторинне використання	280
6.2.3	Очищення стічних вод спиртового виробництва	286
	СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ.....	290

ВСТУП

Інтенсивний розвиток виробничої діяльності людини (потреби – виробництво – споживання), деградація природних екосистем, аварії та катастрофи на промислових підприємствах руйнують навколишнє середовище та призводять його до кризового стану, що загрожує екологічною катастрофою. Тому перед людством стоїть задача раціонального природокористування в поєднанні з ефективним зниженням негативного впливу промислового виробництва на біосферу.

Кардинальне рішення екологічних проблем можливо тільки при гармонійних відносинах суспільства, техніки та природи. Екологічно сучасні виробництва, що вирішують задачі раціонального використання та відновлення природних ресурсів, – майбутнє всіх промислових комплексів.

Науково-технічна дисципліна, що опікується екологізацією виробництв з впровадженням нових технологічних процесів, машин та апаратів, які дозволяють створити промислові виробництва з мінімальною шкодою для екосфери, називається техноекологія. Завдання екологізації виробництв – розуміння органічної єдності та взаємозалежності людини з її значними матеріальними потребами і вичерпності природи. Кінцева її мета – побудова нових моделей виробництва та споживання, формування нової системи господарювання із запровадженням екологічнобезпечних та ресурсозберігаючих технологій, економіки довкілля і природних ресурсів.

Техноекологія як розділ екології висуває ряд спеціальних вимог до створення сучасних промислових виробництв:

- необхідність розробки нових принципів створення досконалих виробництв, що виключають негативний вплив на біосферу;
- створення теоретичних основ хімічної технології, що забезпечує високий рівень комплексної переробки сировини, який дозволяє досягнути високого ступеня хімічних перетворень та глибокого, економічно доцільного вилучення цільових компонентів та шкідливих речовин з відходів виробництва;
- максимально ефективне використання та рекуперація високо- та низькопотенційної теплоти при спалюванні палива та хімічних перетвореннях;
- освоєння нових методів та апаратури, що забезпечує створення замкнутих водооборотних та енергетичних циклів;
- необхідність розробки методів та апаратури для специфічних умов очищення викидних газових потоків, утилізації, зберігання або знешкодження рідких та твердих відходів.

Сформульовані положення нового науково-технічного напрямку – техноекологія – тільки в певній мірі можуть висвітлити багатогранність цієї галузі науки. Дійсно, вони повинні постійно доповнюватись, так як техноекологія створюється на стику наук в силу насущних проблем.

Працюючи під гаслом «Ad naturam vivere discimus» («Вчимося жити в гармонії з природою»), авторами підручника було накопичено значний обсяг матеріалів щодо екологізації виробництв різних галузей промисловості для підготовки фахівців спеціальності 101 Екологія та покладено його в основу навчальної дисципліни «Техноекологія» з метою майбутнього використання екологічного потенціалу випускників Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Окрім головного призначення – підручника для студентів спеціальності 101 Екологія, цей підручник може бути корисним широкому колу наукових працівників і спеціалістів, що працюють в галузі охорони та раціонального використання навколишнього природного середовища.

Важливо наголосити, що до вміння втілювати на практиці отримані теоретичні знання з курсу «Техноекологія» необхідно додати ще й добросовісність та відповідальність за активні дії щодо реалізації цілей екологізації виробництва на користь людини і суспільства.

Ключовими принципами діяльності екологічно компетентного фахівця мають стати: по-перше, врахування екологічних бумеранг-ефектів матеріального виробництва; по-друге, пріоритетність превентивних заходів у природоохоронній сфері.

Враховуючи сказане, історична місія фахівця спеціальності 101 Екологія полягає в тому, щоб повернути сучасну економічну людину (*homo economicus*) до її першооснови – людини розумної (*homo sapiens*) у тому сенсі, який у нього вкладав В.Вернадський.

1 ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ШЛЯХИ ЇХ

ВИРІШЕННЯ

1.1 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ АЕС

Тривалий час атомну енергетику відносили до екологічно чистих джерел енергії. Результати досліджень показали, що радіація в районі АЕС значно нижче, ніж буває в районах ТЕС, що працюють на вугіллі. При однаковій електричній потужності АЕС забруднюють в 500-1000 разів менший об'єм повітря, ніж теплові. Можливість загибелі обслуговуючого персоналу АЕС в результаті аварії прирівнюється з ризиком смерті від падіння метеорита. Якщо всі електростанції умовно перевести на вугілля, то загальне забруднення атмосфери виросте в 1000 разів. А якщо всі станції зробити атомними, цей показник зменшиться в 10 разів у порівнянні з сьогоdnішнім рівнем забруднення [1] .

Першу АЕС пустили в Обнінську під Москвою в 1954 р, на даний час в світі експлуатують 440 ядерних енергоблоків, ще 65 - будується. Україна займає 9-те місце в світі та 5-те в Європі по потужності. В Україні 4 АЕС: Запорізька - потужністю 6000 МВт (найпотужніша в Європі), Південно-Українська - 3000 МВт, Рівненська - 2880 МВт, Хмельницька - 2000 МВт. Вони виробляють 48 % всієї електроенергії країни. Ядерні енергоблоки Франції виробляють 70 % електроенергії. Швеція, Данія, Австрія відмовилися від використання атомної енергії. Італія та Німеччина прикоротили розвиток ядерної промисловості. Основними аргументами розвитку атомної енергетики є дешевизна електроенергії та невелика витрата палива в порівнянні з ТЕС, а також наявність практично невичерпних джерел сировини, наприклад, тільки в Україні є розвідані уранові руди ще на 150 років. Кількість теплової енергії, виробленої при розпаді 3 кг урану ^{235}U для АЕС потужністю 1000 МВт еквівалентно енергії, що виділяється при згорянні 7100 т умовного палива на ТЕС такої ж потужності [2]. Для реактора потужністю 1000 МВт потреба в урановому паливі з вмістом 3,5 % ^{235}U складає 20 т на рік.

Однак великі аварії у Великобританії (1957 р.), США (1972 р.), Україні (1986 р.), Японії (2011 р.) та їх наслідки змінили уявлення про атомну енергетику. Щороку у світі відбувається в середньому 45 пожеж на АЕС. Це говорить про те, що дешевої атомної енергетики людство не отримало. Якщо у вартість енергії АЕС включити переробку та захоронення радіоактивних відходів, демонтаж АЕС, то ціна її значно зростає. На думку деяких учених, вона дорожча вугільної в 2 рази і в 3 рази - газової.

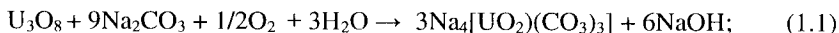
1.1.1 Видобуток уранової руди і збагачення урану

Паливно-енергетичний цикл АЕС включає видобуток уранової руди і збагачення урану, використання в ядерних реакціях, транспортування на хімічну регенерацію відпрацьованого палива, обробку та захоронення

радіоактивних відходів. Крім того, що цей цикл дуже дорогий і енергоємний, він ще дуже шкідливий для навколишнього середовища.

До відходів уранових копалин відносяться шахтні води, рудні відвали і рудникове повітря. Вміст урану в шахтних водах досягає 0.3-10 мг/дм³ (ГДК у воді водойми=0,05 мг/м³), радію - 0,2-3,7 Бк/дм³. Обсяг відкачуваних шахтних вод на добу може досягати 2000 м³ і більше, тому впродовж доби можливий викид в біосферу більше 1 кг урану ($T_{1/2}^{235}\text{U}=7,13 \cdot 10^8$ років, $T_{1/2}^{238}\text{U}=4,51 \cdot 10^9$ років) і до 0,2 кг радію ($T_{1/2}^{226}\text{Ra}=1600$ років) [1]. Внаслідок вимивання і вітрової ерозії відвалів вони можуть стати джерелами забруднення навколишньої території. Рудникове повітря, що викидається в атмосферу при вентиляванні шахт, містить підвищені кількості радону, який утворюється за рахунок радіоактивного радію (ГДКр.з.= $3 \cdot 10^{-9}$ мг/м³). За кількісним вмістом радону в повітрі бурильних свердловин судять про вміст радіоактивних руд в земній корі. Вміст радону в підземних водах завищено в місцях, близьких до епіцентру землетрусу. По цій прикметі розроблено практичний метод прогнозу землетрусів.

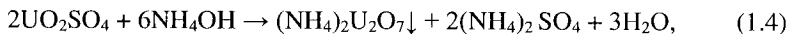
Уран одержують вилуджуванням уранової руди (в Україні урано-натрієві альбітитові формації: уранініт UO_2 , уранова смолка UO_2 , уранова чернь U_3O_8), розчинами соди або сірчаної кислоти з утворенням відповідно натрій-ураніл-карбонату або сульфату уранілу [3]:



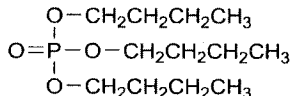
Після чого витягують з розчину сорбцією на іоніті або екстракцією, наприклад, процес сорбційного вилучення урану у вигляді катіону уранілу з сірчанокислого розчину смолою КУ можна представити рівнянням:



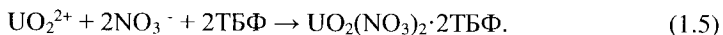
Потім з регенератів або реекстрактів розчином аміаку осаджують діуранат амонію:



прожарюванням якого при 600-900 °С отримують U_3O_8 . U_3O_8 розчиняють в азотній кислоті і піддають екстракційному афінажу з використанням трибутилфосфату ТБФ



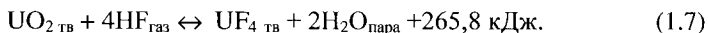
згідно реакції:



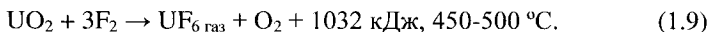
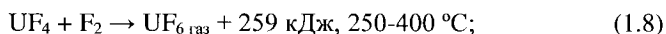
Отримані в результаті афінажу розчини переводять в ядерночисті оксиди урану UO_3 шляхом реекстракції нітрату уранілу очищеною слабкокислою водою, упарювання до гексагідрату ураніл-нітрату $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, термічної дисоціації ураніл-нітрату при 400-450 °C. UO_3 відновлюють до UO_2 воднем при 600-700 °C згідно реакції:



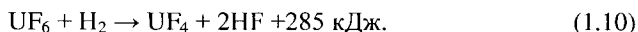
а потім обробляють HF при 400-600 °C:



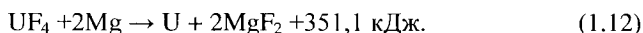
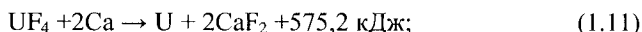
Дуже важливий процес в технології отримання урану - збагачення його ізотопом ^{235}U вище вмісту в рудах або виділення цього ізотопу в чистому вигляді. Найбільше технологічне значення має для розділення ізотопів урану UF_6 , який отримують як:



Газ UF_6 збагачують ^{235}U в газовій центрифугі, так як $^{235}\text{UF}_6$ більш легкий і буде концентруватись всередині апарату. Переробка збагаченого гексафториду урану полягає в відновленні воднем до UF_4 :



Отриманий UF_4 відновлюють металотермічно кальцієм або магнієм:



Радій виділяють методами співосадження, хроматографії або екстракції після вилучення урану з уранових руд.

Основними відходами гідрометалургійних заводів з виробництва збагаченого урану є рудні пульпи. Тверда частина цієї пульпи за хімічним складом близька до вихідній руді, з якої вилуджені уран і частина мінеральних солей. Інші радіоактивні елементи, які супроводжують уран, практично повністю залишаються у твердій частині пульпи. В пісках і шлаках, що скидаються, міститься 0,02-0,021% урану.

До рідких радіоактивних відходів відносять води пралень і душових, в яких вміст урану складає 0,5-15 мг/дм³, та умовно чисті води від охолодження машин, в яких кількість урану досягає 1 мг/дм³. На заводах зі збагачення урану на 1 т урану утворюється до 5,7 м³ рідких відходів [1].

З газовими викидами гідрометалургійних заводів в атмосферу потрапляють радон, аерозолі урану ($\text{ГДКр.з.} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ мг/м}^3$), радію при видаленні вентиляційного повітря з місць подрібнення руди, висушування, прожарювання і фасування уранового концентрату.

Рідкі відходи, що утворюються в результаті травлення металів при виготовленні твелів, також забруднені ураном; обсяг їх незначний. Вважалося, що значною перевагою АЕС є можливість багаторазового використання переробленого палива. Насправді ж після другого циклу регенерації залишки палива неможливо використовувати в реакторі.

Скид без відповідного очищення стічних вод у гідромережу району, де розміщені підприємства, призводить до помітного підвищення вмісту радіонуклідів у воді водойм, в їх донних відкладеннях, в гідробіонтах та береговій рослинності. Величина впливу та відстань, на яку він поширюється, залежить від якості стічних вод та ступеню їх розведення в місці скиду. Тому на сьогодні в технологічних схемах добування уранових руд діють установки з очищення шахтних та стічних вод.

Принципова схема установки очищення шахтних та стічних вод на підприємствах з видобутку уранових руд представлена на рис.1.1.

Запропонована технологія передбачає очищення стічних вод, які утворюються після миття обладнання та території. Стічні води перед реагентним очищенням надходять в двохсекційний горизонтальний відстійник (1), який використовується також як резервуар-усереднювач, так як стоки надходять не рівномірно. Періодично – раз на тиждень із горизонтального відстійника відвантажують затримані пісок і шлами та вивозять їх на рудний склад [4].

Шахтні води змішуються із стічними водами у змішувачі 4, куди також дозується робочий розчин вапняного молока. Слід відмітити, що об'єм стічних вод сягає від 2–3 % до 10 % від об'єму шахтних вод, доза вапна сягає 450 г/м^3 . Після змішувача оброблені вапном води надходять в радіальний відстійник 6. Перед входом у відстійник у воду додають флокулянт. Доза флокулянту (поліакріламід) складає $0,5 \text{ г/м}^3$. Освітлену воду після радіальних відстійників подають на блок механічних фільтрів, а осад направляють на зневоднення на дисковому вакуумному фільтрі 14.

Отриманий після зневоднення рудний кек направляють на рудний склад. Освітлена на фільтрах 7 вода надходить у нейтралізатор 11. Швидкі фільтри забезпечують зниження вмісту завислих речовин до 2 мг/дм^3 . Швидкість фільтрування - $8 - 10 \text{ м}^3/\text{год}$, в форсованому режимі – $12 \text{ м}^3/\text{год}$. Швидкі фільтри почергово промивають освітленою водою, яка подається насосом 9. Промивні води повертають у радіальні відстійники. Освітлену воду в нейтралізаторі 11 обробляють 10%-вим розчином сірчаної кислоти. Доза кислоти - 25 г/м^3 . Нейтралізовану воду скидають у водойму.

Дана технологія дозволяє досягти ступеню очищення за ураном до 97,5 %, за радієм до 82,9 %, за торієм до 87,5 %. Залишковий вміст досягає значень: за ураном – $0,01 \div 0,1 \text{ мг/дм}^3$; за радієм-226 – $(0,2 \div 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ Кі/дм}^3$; за

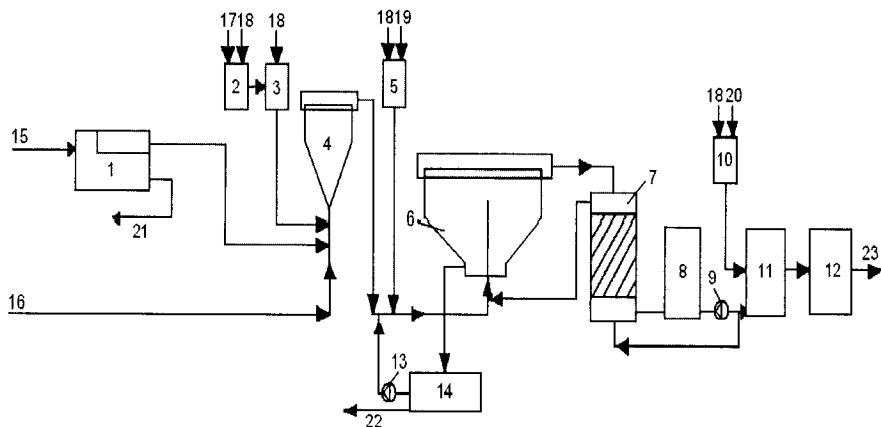


Рисунок 1.1 - Схема установки очищення шахтних та стічних вод на підприємствах з видобутку уранових руд

1- горизонтальний відстійник; 2 – розчинний бак вапна; 3 – витратний бак вапна; 4 – змішувач; 5 – витратний бак флокулянта; 6 – радіальний відстійник; 7 – фільтр; 8 – резервуар освітленої води; 9, 13 – насоси; 10 – витратний бак сірчаної кислоти; 11 – нейтралізатор; 12 – резервуар очищеної води; 14 – дисковий вакуум-фільтр; 15 – стічні води підприємства; 16 – шахтні води; 17 – подача вапна; 18 – подача води на приготування розчинів; 19 – подача флокулянту; 20 – подача сірчаної кислоти; 21 – пісок на склад; 22 – рудний кек на рудний склад; 23 – скид в річку.

торієм-230 – $(0,2 \div 0,4) \cdot 10^{-11}$ Кі/дм³; за свинцем-210 – $(0,2 \div 0,4) \cdot 10^{-11}$ Кі/дм³; за полонієм-210 – $(<0,1 \div 0,2) \cdot 10^{-11}$ Кі/дм³.

У радіоактивних матеріалів є така особливість: все, що з ними стикається, стає радіоактивним. Тому в результаті виробництва атомної електроенергії виростають гори радіоактивних відходів - відпрацьовані твели, контейнери, машини і механізми, спецодяг, споруди, апаратура, транспорт - все це необхідно надійно захоронювати, оскільки вони сотні і тисячі років будуть смертельно небезпечними для всього живого.

1.1.2 Принциповий пристрій ядерного реактора, основні поняття і процеси реакторної технології

Агрегат, в якому здійснюється регульована ланцюгова реакція поділу ядерного палива, називається ядерним реактором. Звільнена у розподілі ядер енергія переходить в тепло, яке відводиться з реактора. Основні елементи реактора - ядерне пальне, теплоносій, сповільнювач і відбивач (рис.1.2).

Як пальне в реакторах використовують природний уран, що містить 0.714 % ізоотопу ²³⁵U, 99.28 % ізоотопу ²³⁸U, 0.006 % ізоотопу ²³⁴U; уран, збагачений ізоотопом ²³⁵U; ізоотопи ²³⁹Pu і ²³³U. Вказані речовини можна

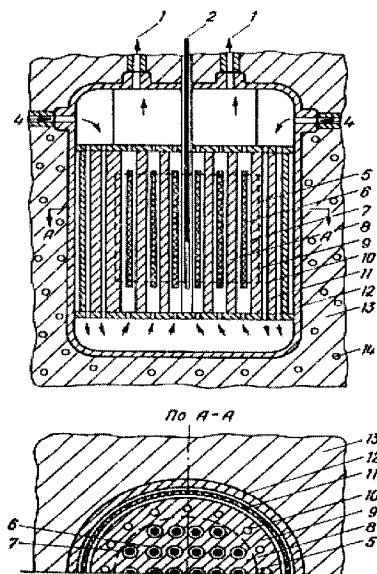


Рисунок 1.2 - Принципова схема пристрою ядерного реактора (на теплових нейтронах)

1 - вихід теплоносія з реактора; 2 - керуючий стрижень; 3 - напрямна перегородка; 4 - вхід теплоносія в реактор; 5 - активна зона; 6 - твель; 7 - робочий канал; 8 - сповільнювач; 9 - відбивач; 10 - канал охолодження відбивача; 11 - тепловий захист; 12 - корпус реактора; 13 - біологічний захист; 14 - канал охолодження біологічного захисту.

застосовувати як у чистому вигляді, так і у вигляді хімічних сполук з киснем, вуглецем, азотом або сплавів [1] .

Пальне розміщують в герметичній оболонці з конструкційного матеріалу - спеціальної нержавіючої сталі, алюмінію, цирконію, магнію або їх сплавів. Конструкційна оболонка призначена для захисту речовин, які поділяються, від корозійної взаємодії з теплоносієм. Крім того, ця оболонка оберігає теплоносії від попадання в нього радіоактивних продуктів поділу. Сукупність блоків пального і конструкційної оболонки називається тепловиділяючим елементом - твелем.

Частина внутрішнього об'єму реактора, в якому розміщуються твели і здійснюється регульована ланцюгова реакція поділу (рис.1.3), називається активною зоною реактора.

В ядерних процесах, що відбуваються в атомних реакторах, головне значення мають ядерні реакції поділу, викликані при зіткненні ядра з нейтроном, в результаті якого утворене проміжне ядро ділиться на два ізотопи ("уламка"), близьких по величині. При цьому реакція поділу

супроводжується звільненням великої кількості енергії. Так як в утворених уламках ядер відношення числа нейтронів до числа протонів менше, ніж у ядер матеріалів, які поділяються, при поділі ядер в осколках виникає надлишок нейтронів. Велика їх частина перетворюється в протони, а інша (2-3 на один акт поділу) залишається у вигляді вільних нейтронів, що є важливим чинником реакції поділу ядер. Вільні нейтрони без витрати великої кількості енергії проникають в бомбардовані ядра і обумовлюють самопідтримуючий процес ділення з безперервним виділенням енергії. Така самопідтримуюча ядерна реакція називається ланцюговою реакцією.

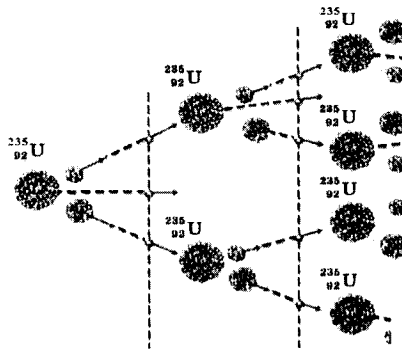


Рисунок 1.3 - Регульована ланцюгова реакція поділу

Для підтримки потужності реактора на постійному рівні середня швидкість ділення ядер палива повинна бути постійною. Це означає, що кожен акт повинен викликати тільки один подальший поділ. Тому реактор має систему компенсації та регулювання, за допомогою якої в активну зону вводяться спеціальні пластини і стрижні - сильні поглиначі нейтронів (кадмій, бориста сталь).

При роботі ядерного реактора витрачається паливо, при цьому відбувається накопичення продуктів поділу, марно поглинаючих нейтрони. Кількість вільних нейтронів зменшується, реактивність реактора поступово знижується, і в результаті ланцюгова реакція поділу може припинитися. Це викликає необхідність часткової або повної заміни ядерного палива в реакторі. Період роботи палива в реакторі при повній його потужності між завантаженнями називається кампанією реактора.

Ядерні реактори можуть працювати на теплових нейтронах, при цьому основна частина ділень викликається сповільненими нейтронами з енергіями, меншими 1 еВ; на проміжних нейтронах - основне число ділень зумовлено сповільненими нейтронами з енергіями 10-100 еВ; на швидких нейтронах - велика частина ділення ядер викликається нейтронами з енергією 10-100 кеВ. Очевидно, що в реакторах перших двох типів використовують нейтрони, енергія яких значно менше, ніж швидких нейтронів, що утворюються в

482535

результаті поділу. Уповільнення нейтронів в таких реакторах відбувається в активній зоні в матеріалах-сповільнювачах в результаті зіткнень швидких нейтронів з ядрами сповільнювача. Найбільшою здатністю уповільнювати нейтрони володіють матеріали з легких, зокрема воденьмістких, хімічних сполук. В якості сповільнювачів застосовують графіт, важку і природну (легку) воду, берилій, оксид і карбід берилію, дифеніл, трифеніл.

Як правило, з усіх реакторів відбувається витік нейтронів. Для зменшення витоку та більш ефективного використання нейтронного потоку в процесі поділу ядерного палива та енерговиділення в реакторі активна зона оточена спеціальним екраном - відбивачем, який частково відбиває нейтрони. У реакторах на теплових нейтронах відбивачем служать матеріали, що володіють гарними уповільнюючими властивостями. У якості відбивачів, крім графіту, оксиду і карбиду берилію, застосовують залізо, свинець, вісмут. У реакторах на швидких нейтронах відбивач не повинен уповільнювати нейтрони, тому в якості відбивачів використовують ^{238}U і ^{232}Th .

Відведення тепла, що утворюється в реакторах, здійснюється за допомогою рідких або газоподібних теплоносіїв, таких як звичайна вода, важка вода, вуглекислий газ, повітря, водень, рідкий Na, K, Li, Pb, Bi та їх суміші, органічні речовини. Найбільш поширеним теплоносієм є звичайна вода високої чистоти. Одним із суттєвих недоліків використання води є її схильність до розкладання при радіаційному опроміненні. При цьому відбувається накопичення значних концентрацій газів радіолізу, які утворюють вибухонебезпечні суміші кисню і водню, а також негативно впливають на корозійну стійкість конструкцій. Недоліком важкої води є висока вартість, що обмежує її застосування в реакторах.

1.1.3 Продукти поділу в теплоносії АЕС

Активність продуктів поділу ядерного палива надзвичайно велика. В реакторах великої потужності щодоби утворюється кілька кілограмів продуктів поділу, активність яких $3 \cdot 10^7 - 3 \cdot 10^9$ Кі. Утворені продукти поділу в основному мають малі періоди напіврозпаду, тобто активність їх досягає рівноважного стану досить швидко після початку або зупинки роботи реактора. Поряд з короткоживучими продуктами поділу утворюються і довгоживучі - їх періоди напіврозпаду лежать в широких межах: від декількох годин до десятків, сотень і більше років. Щоб максимально обмежити вихід продуктів поділу в приміщення АЕС та за її межі, організують так звані захисні бар'єри. Перший захисний бар'єр - паливна композиція, в якій затримується і залишається основна маса продуктів поділу. Спечений UO_2 - основна паливна композиція реакторів АЕС. Другий захисний бар'єр - герметична оболонка твелів. У зазор між паливною композицією і оболонкою твелів надходить тільки частина продуктів поділу, в основному газоподібних і летючих, а також ті з них, які утворилися в поверхневому шарі паливної композиції (0,25-0,5 % утворених в паливній композиції). Якщо температура паливної композиції не перевищує 1200°C , то

її структура при роботі реактора не змінюється, а при більш високій температурі змінюється. В останньому випадку в таблетках UO_2 утворюється зона структурних змін, для якої характерний підвищений вихід продуктів поділу під оболонку твелів. У тому випадку, коли оболонка твела втрачає герметичність, тобто в оболонці утворюються дефекти, то ті з продуктів поділу, які перебували під нею, надходять в теплоносії. Якщо дефект досить великий, то в теплоносії можуть надходити не тільки газоподібні і летючі продукти поділу, але і тверді, а в деяких випадках і паливна композиція. У цьому випадку активність може зростати до $1 \cdot 10^8$ Бк/дм³ і більше.

В активній зоні реактора є й інше джерело продуктів поділу - поверхнєве забруднення оболонок твелів паливної композиції, яке відбувається при їх виготовленні. Незважаючи на те, що поверхня твелів піддається ретельному очищенню, мала кількість UO_2 все ж залишається на оболонці. В даний час допустимий вміст речовини, що ділиться, на поверхні твела прийнято рівним 10^{-8} гУ/см².

Третій захисний бар'єр на АЕС - перенесення продуктів поділу по герметичному основного технологічного контуру - може супроводжуватися різними хімічними перетвореннями продуктів поділу в теплоносії, сорбцією їх на мікрочастинках продуктів корозії, осадженням на внутрішніх поверхнях обладнання і трубопроводів контуру.

Таким чином, значення активності продуктів поділу в теплоносії залежить від радіаційного стану активної зони реактора, тобто від кількості твелів з дефектними оболонками і розміру дефектів. Тому основне завдання захисних бар'єрів - максимально утримати радіоактивні продукти там, де вони утворилися. Для цього необхідно застосовувати конструкційні матеріали з високою корозійної стійкістю, використовувати інгібітори корозії, а, головне, забезпечувати високу чистоту теплоносія.

1.1.4 Якісний склад водяного теплоносія

Якісний склад реакторних вод обумовлений надходженням в теплоносії радіоактивних забруднень, що визначають радіаційну обстановку на АЕС, і домішок, що надходять в контур за рахунок внутрішньоконтурних процесів корозії, а також з водою первинного заповнення, підживлюючою і живильною. Крім того, якість теплоносія залежить від введення в нього добавок - регуляторів рН для усунення радіолізу, інгібіторів корозії.

Радіоактивність водного теплоносія в експлуатаційному режимі визначається в основному газовою радіоактивністю за рахунок реакцій радіаційного захоплення нейтронів як з виділенням збудженими ядрами надлишкової енергії, так і з випусканням ядрами елементарних часток. При цьому газова активність обумовлена наявністю в основному радіолітичного кисню та водню, а також домішок кисню і аргону, що надходять в контур у складі повітря, розчиненого в підживлюючій воді в залишкових концентраціях. У табл.1.1 представлені найбільш характерні газоподібні носії радіоактивності і реакції їх утворення [5].

Таблиця 1.1 - Газоподібні носії радіоактивності теплоносія АЕС

Нуклід	Реакція утворення	Період напіврозпаду	Род випромінювання
^{13}N	$^{16}\text{O} (p, \alpha) ^{13}\text{N}$	10.1 хв	β^+
^{16}N	$^{16}\text{O} (n, p) ^{16}\text{N}$	7.38 с	β^-, γ
^{17}N	$^{17}\text{O} (n, p) ^{17}\text{N}$	4.14 с	β^-, n
^{18}F	$^{18}\text{O} (n, p) ^{18}\text{F}$	1.87 годин	β^+
^{19}O	$^{18}\text{O} (n, \gamma) ^{19}\text{O}$	29.4 с	β^-, γ
$^3\text{H} (\text{T})$	$^2\text{H} (n, \gamma) ^3\text{H}$	12.26 років	β^-
^{41}Ar	$^{40}\text{Ar} (n, \gamma) ^{41}\text{Ar}$	1.83 годин	β^-, γ

Найбільшу біологічну небезпеку становлять радіонукліди, для яких може виявитися високим добуток γ -активності на їх концентрацію в теплоносії. Тому визначальною газової радіоактивності теплоносія, що обмежує доступ до обладнання і трубопроводів реакторного контуру, служить реакція утворення ^{16}N і меншою мірою кисню ^{19}O і аргону ^{41}Ar . Особливе місце в забезпеченні радіаційної безпеки на АЕС займає тритій ^3H , що має тривалий період напіврозпаду. Крім того, відсутність промислових засобів виведення тритію з води веде до помітного збільшення радіоактивності теплоносія. Поряд з цим, реакції нейтронів з ядрами кисню ^{17}O призводять до утворення довгоживучого нукліда ^{14}C (період напіврозпаду 55,7 років). Саме тому при проектуванні АЕС товщина захисту від випромінювань в більшості випадків розраховується за довгоживучими ізотопів тритію і вуглецю ^{14}C .

Значний внесок у радіоактивність теплоносія вносять продукти наведеної радіоактивності, яка проявляється в результаті активації конструкційних матеріалів в зоні нейтронного поля з наступним надходженням активованої речовини в теплоносії і наявних в теплоносії продуктів корозії, природних і штучних домішок в процесі їх міграції через зону нейтронного поля. У табл.1.2 представлені основні носії наведеної активності теплоносіїв АЕС.

Внесок наведеної активності в радіоактивність теплоносія невеликий в порівнянні з газовою. Однак після зупинки і витримки реактора основне значення мають довгоживучі ізотопи, що випускають жорсткі γ -кванти зі значним виходом на розпад - ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{54}Mn , ^{56}Mn , ^{55}Fe , ^{59}Fe та ін., оскільки вони представляють найбільшу біологічну небезпеку при профілактичних ремонтах обладнання і трубопроводів.

Використання як конструкційних матеріалів різних сталей і сплавів обумовлює присутність в теплоносії значних кількостей радіоізотопів заліза і хрому, а також кобальту, цирконію, міді, цинку, натрію. Ізотоп цирконію ^{95}Zr , що має високий вихід і характеризується жорстким випромінюванням,

Таблиця 1.2 - Основні носії наведеної радіоактивності теплоносія АЕС

Нуклід	Реакція утворення	Період напіврозпаду	Род випромінювання
^{55}Fe	$^{54}\text{Fe} (n, \gamma) ^{55}\text{Fe}$	2,6 років	К-захват
^{59}Fe	$^{58}\text{Fe} (n, \gamma) ^{59}\text{Fe}$	45,1 діб	β^- , γ
^{54}Mn	$^{54}\text{Fe} (n, p) ^{54}\text{Mn}$	303 діб	К-захват, γ
^{56}Mn	$^{55}\text{Mn} (n, \gamma) ^{56}\text{Mn}$	2,58 років	β^- , γ
	$^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$		β^- , γ
^{51}Cr	$^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$	27,8 діб	К-захват, γ
^{65}Ni	$^{64}\text{Ni} (n, \gamma) ^{65}\text{Ni}$	2,56 годин	β^- , γ
^{58}Co	$^{58}\text{Ni} (n, \gamma) ^{58}\text{Co}$	72 діб	β^+ , γ
^{60}Co	$^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$	5.26 років	β^- , γ
	$^{60}\text{Ni} (n, p) ^{60}\text{Co}$		β^- , γ
$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$	$^{94}\text{Zr} (n, \gamma) ^{95}\text{Zr}$	65 діб	β^- , γ
	$^{95}\text{Zr} (\beta) ^{95}\text{Nb}$	35,1 діб	К-захват, γ
^{64}Cu	$^{63}\text{Cu} (n, \gamma) ^{64}\text{Cu}$	12,9 годин	β^- , β^+
^{65}Zn	$^{64}\text{Zn} (n, \gamma) ^{65}\text{Zn}$	245 діб	К-захват, γ
^{24}Na	$^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$	15 годин	β^- , γ
	$^{23}\text{Na} (n, \gamma) ^{24}\text{Na}$		β^- , γ
	$^{24}\text{Mg} (n, p) ^{24}\text{Na}$		β^- , γ
^{27}Mg	$^{26}\text{Mg} (n, \gamma) ^{27}\text{Mg}$	9,5 хв	β^-
^{45}Ca	$^{44}\text{Ca} (n, \gamma) ^{45}\text{Ca}$	152 діб	β^-
^{47}Ca	$^{46}\text{Ca} (d, p) ^{47}\text{Ca}$	4,8 діб	β^-
^{36}Cl	$^{35}\text{Cl} (n, \gamma) ^{36}\text{Cl}$	$3,1 \cdot 10^5$ років	β^-
^{35}S	$^{34}\text{S} (n, \gamma) ^{35}\text{S}$	87,1 діб	β^-
	$^{35}\text{Cl} (n, p) ^{35}\text{S}$		β^-
^{42}K	$^{41}\text{K} (n, \gamma) ^{42}\text{K}$	12,36 год	β^- , γ
^{32}P	$^{31}\text{P} (n, \gamma) ^{32}\text{P}$	14,3 діб	β^-
	$^{32}\text{S} (n, p) ^{32}\text{P}$		

може помітно збільшувати активність теплоносія, яка підвищується і підтримується внаслідок накопичення його дочірнього елемента ніобію ^{95}Nb . Активізація розчинених в теплоносії солей жорсткості, кремнію, хлоридів, сульфатів та інших сполук сірки може давати відчутний внесок у радіоактивність теплоносія, особливо у випадках низької якості підготовки води первинного заповнення, підживлюючої і живильної води, а також при попаданні в зону випромінювань продуктів деструкції іонообмінних смол, що містять вуглець, сірку, азот, кисень. Надходження в теплоносії радіонуклідів ^{35}S може бути пов'язано з використанням алюмінієвих конструкцій реактора, попередньо захищених сірчанокислою анодною плівкою.

Радіоактивність теплоносія може підвищуватися і за рахунок штучних добавок, що вводяться з метою регулювання pH, інгібування корозії. Застосування як хімічного коректора КОН викликає утворення радіоізотопу калію. Застосування ортофосфорної кислоти як регулятора pH і одночасно інгібітору корозії призводить до утворення біологічно небезпечного радіонукліда ^{32}P . В умовах експлуатації АЕС рівень наведеної активності теплоносія невеликий, суворо нормується і досягає $3.7 \cdot 10^5 - 3.7 \cdot 10^6$ Бк/дм³.

Попадання уламків поділу ядерного пального в теплоносії призводить до значного підвищення рівня радіоактивності реакторної води і устаткування, що представляє велику біологічну небезпеку. У табл.1.3 представлені основні продукти поділу - носії уламкової радіоактивності, β -розпад яких супроводжується γ -випромінюванням. При виході уламків за рахунок дифузії або витікання через мікротріщини в оболонках твелів в контур надходять лише гази - криптон, ксенон і продукти, леткі при робочій температурі оболонок, - галогени йод і бром, а також частково цезій. Вихід летючих продуктів поділу обумовлює накопичення в основному контурі радіоактивних благородних газів, що створюють основу газову активність. Підвищення активності теплоносія відбувається за рахунок ізотопів йоду ^{131}I , ^{133}I . Ізотоп ^{135}I ($T_{1/2}=6,57$ годин) крім помітного внеску в загальну активність при β -розпаді утворює ксенон ^{135}Xe , накопичення якого викликає "отруєння" реактора, так звану йодну яму. Йодна активність досить велика і в деяких випадках досягає $2.17 \cdot 10^{18}$ Бк, тому для затримання такої кількості йоду необхідна надійна герметична оболонка твелів. Ізотопи йоду є материнськими елементами ізотопів ксенону, з них ксенон ^{133}Xe становить більшу частину активності теплоносія. Ізотопи ксенону ^{137}Xe ($T_{1/2}=3,82$ хв.) при β -розпаді утворюють радіоізотопи цезію ^{137}Cs , накопичення яких представляє серйозну біологічну небезпеку. Короткоживучі ізотопи бромів є материнськими елементами криптону ^{85}Kr , який підвищує внесок у газову активність.

Внаслідок забруднення оболонок твелів або контуру ураном відбувається вихід уламків поділу в контур, в результаті чого наростає радіоактивність теплоносія за рахунок накопичення нелетких радіонуклідів молібдену, цирконію та церію.

Радіонукліди молібдену складають значну частину продуктів поділу. Найбільш довгоживучим з них є ^{99}Mo , активність якого може накопичуватися в рециркулюючому теплоносії. Ізотопи церію ^{141}Ce , ^{144}Ce помітно збільшують загальну активність теплоносія.

При попаданні в теплоносії продуктів поділу ядерного пального питома активність теплоносія може зрости до $1 \cdot 10^{-3}$ Кі/кг і вище, що є свідченням аварійної ситуації.

Найбільш істотним джерелом макрзабруднень теплоносія є процеси корозії конструкційних матеріалів. Оскільки одним з найбільш широко застосовуваних конструкційних матеріалів є сталі, то основу хімічного складу продуктів корозії в теплоносії складають оксиди двох- і тривалентного заліза,

Таблиця 1.3 - Основні носії уламкової радіоактивності теплоносія АЕС

Продукт поділу	Вихід, %	Період напіврозпаду	Рід випромінювання
^{85}Kr	0,293	10,71 років	β^-
^{88}Kr	3,57	2,84 годин	β^-
^{89}Sr	4,79	50,52 діб	β^-
^{90}Sr	5,77	28,5 років	β^-
^{91}Y	5,40	58 діб	β^-
^{99}Mo	6,00	67 годин	β^-
^{106}Ru	0,38	363 діб	β^-
^{131}I	3,10	8,04 діб	β^-
^{133}I	6,90	20,8 годин	β^-
^{133}Xe	6,62	5,25 діб	β^-
^{135}Xe	6,30	9,08 годин	β^-
^{137}Cs	6,15	30 років	β^-
^{141}Ce	6,00	32,5 діб	β^-
^{144}Ce	6,00	280 діб	β^-

які супроводжують оксиди хрому, нікелю, міді, кобальту і алюмінію. Залежно від природи утворені оксиди можуть залишатися або в розчиненому стані, або випадати з розчину у вигляді колоїдних частинок і крупнодисперсних суспензій. Тим не менш, в основному продукти корозії присутні в теплоносії у вигляді частинок розміром 0.6-8 мкм. Продукти корозії здатні відкладатися на внутрішніх поверхнях контуру, і, що особливо небезпечно, на поверхнях оболонок тепловиділяючих елементів.

Якісний склад реакторної води може погіршуватися внаслідок надходження в теплоносії сольових макроабруднень - хлоридів, сульфатів, нітратів та інших речовин, а також розчиненого повітря, кисню, вуглекислого газу. Високі концентрації даних домішок можуть бути обумовлені недостатньою ефективністю водопідготовки та водоочищення, присосами технічної води і підсосі повітря. Таким же чином в реакторну воду можуть потрапити солі жорсткості, силікати, суспензії макродомішок, що сприяють утворенню сольових відкладень і шламів. Крім того, наявність багатьох іонних домішок сприяє інтенсифікації радіолізу води.

1.1.5 Принципова схема роботи АЕС

На АЕС України, що працюють за двоконтурною схемою з вододіями енергетичними реакторами типу ВВЕР-440 (вода під тиском 12,3 МПа), ВВЕР-1000 (вода під тиском 15,7 МПа), перший контур замкнутий, і продукти поділу, що надходять в теплоносії, багаторазово переносяться ним по контуру, в результаті чого відбувається їх накопичення (рис.1.4). Виведення продуктів розподілу (в тому числі газоподібних) з теплоносія

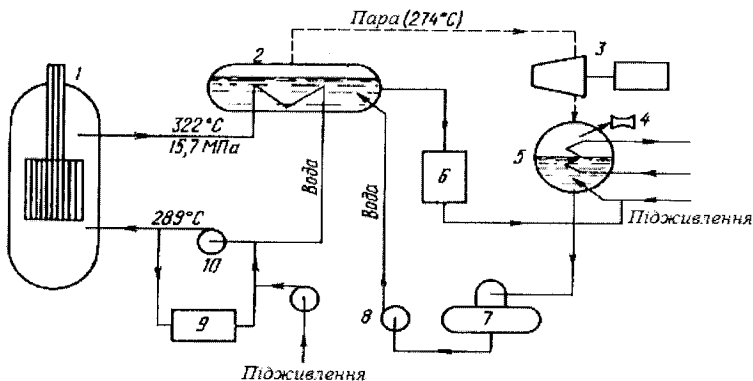


Рисунок 1.4 - Схема двоконтурної АЕС з реактором типу ВВЕР-1000

1 - реактор; 2 - парогенератор; 3 - турбогенератор; 4 - ежектор; 5 - конденсатор; 6 - водоочищення; 7 - деаератор; 8 - живильний насос; 9 - внутрішньоконтурне очищення; 10 - головний циркуляційний насос.

відбувається через системи внутрішньоконтурного очищення продувочної води (частина теплоносія, що направляється на очистку). При конденсації спрацьованої пари в конденсаторах турбін частина радіонуклідів залишається в газовій фазі і відсмоктується ежекторними насосами. Цей же процес повторюється в деаераторах - пристроях, призначених спеціально для дегазації теплоносія [6].

У випадку роботи одноконтурної АЕС з енергетичними реакторами великої потужності каналними РБМК (Чорнобильська АЕС) газоподібні продукти поділу рухаються по контуру разом з парою. В випадку аварійної ситуації можливе швидке попадання радіонуклідів у довкілля.

1.1.6 Водопідготовка на АЕС

При водопідготовці, а також очищенні продувочної води і конденсатоочищенні на атомних електростанціях повинні враховуватися наступні норми: рН = 6,5-8,0; загальна жорсткість - не більше 10 мг-екв/дм³; оксиди заліза (в перерахунку на катіон заліза) - не більше 50 мкг/дм³, кремнієва кислота (у перерахунку на SiO₂) - не більше 1 мг/дм³, хлорид-іони - не більше 100 мкг/дм³; оксид міді (в перерахунку на катіон міді) - не більше 20 мкг/дм³ (сплави міді можуть використовувати в якості конструкційного матеріалу трубної системи конденсатора турбіни, в цьому випадку слід проводити очищення всього потоку конденсату турбіни). Крім того, концентрація натрію, завислих речовин, а також гумінових кислот має бути мінімальною [5].

При водопідготовці проводять корегування сольового складу води, її пом'якшення і глибоке знесолення. Водопідготовка включає також введення в

воду первинного заповнення реакторного контуру і в підживлюючу воду необхідних добавок - регуляторів рН, інгібіторів корозії.

Принципова схема водопідготовки (рис.1.5) може включати: освітлювач для коагуляції та вапнування, механічний фільтр, катіонітовий фільтр, аніонітовий фільтр, декарбонізатор, фільтр змішаної дії (містять суміш Н-катіоніту і ОН-аніоніту).

Для видалення грубодисперсних і колоїдних домішок використовують механічне розділення в гравітаційному полі або під дією відцентрових сил, фільтрування через пористі завантаження або дрібні сітки, адгезію на глинистих мінералах (вермикуліт, глауконіт, діатоміт, фільтроперліт, цеоліти), агрегацію коагулянтами і флокулянтами, флотацію домішок.

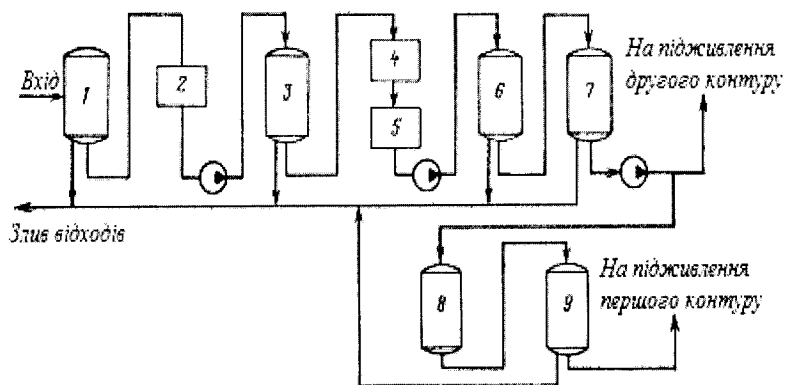


Рисунок 1.5 - Принципова схема водопідготовки на двоконтурній АЕС

1 – механічний фільтр; 2 – бак освітленої води; 3 – катіонітовий фільтр I-го ступеню; 4 – декарбонізатор; 5 – бак декарбонізованої води; 6 – катіонітовий фільтр II-го ступеню; 7 – аніонітовий фільтр I-го ступеню; 8 – катіонітовий фільтр III-го ступеню; 9 – аніонітовий фільтр II-го ступеню.

Для освітлення води на насипних фільтрах використовують в основному антрацит. Якщо в технологічній схемі передбачено вапнування води, можна використовувати подрібнений мармур. Металеві сітки, тканинні фільтри використовуються в якості хвостових механічних фільтрів для запобігання попадання в контурну воду зерен іонообмінних смол. Однак порівняно великий розмір отворів не може забезпечити достатньо повного виведення забруднень. Для цієї ж мети краще використовувати металокерамічні фільтри, однак для них характерно часте проведення регенерації і заміна фільтруючих елементів.

1.1.7 Радіоактивні рідкі відходи АЕС

При експлуатації АЕС утворюються рідкі радіоактивні відходи [5]. Вони формуються з води основного контуру реактора, води, в якій зберігаються відпрацьовані і недогорілі паливні елементи, обмивальних розчинів від дезактивації обладнання, трубопроводів, води спеціальних пралень, санітарний пропускників і лабораторій. За нормами, рідкі відходи підрозділяються на високоактивні, середньої, низької активності з великим і малим солевмістом (табл.1.4).

Відходи середнього та низького рівнів активності утворюються в таких великих кількостях, що практично не можна створити умови для їх зберігання. Скидання у водойми відходів допустимо тільки в тому випадку, якщо сумарна активність (по α - і β -випромінювання) не більше ніж у 10 разів перевищує сумарну допустиму концентрацію для води відкритих водойм і забезпечується десятикратне розведення радіоактивних вод нерадіоактивними стічними водами в колекторі даного підприємства.

Рідкі відходи високої активності не можуть скидатись у навколишнє середовище, а повинні концентруватися до максимально можливої межі з наступним вічним похованням в спеціальних цистернах, розміщених в підземних бетонованих камерах.

Рішення проблеми відходів високої активності засноване на вилученні з суміші продуктів поділу найбільш довгоживучих і водночас найбільш токсичних ізотопів (^{137}Cs , ^{90}Sr і трансуранові елементи). Зазначені ізотопи представляють інтерес з точки зору їх можливого застосування в якості джерел випромінювання. Решту більш короткоживучих і менш токсичних ізотопів після витримки протягом 15-20 років переводять в нерозчинні форми і скидають в землю або глибини океану.

Переробка рідких радіоактивних відходів ускладнена внаслідок їх складного фізико-хімічного складу і різноманіття форм, в яких знаходяться радіоактивні елементи. Так як в рідкі відходи поряд з радіонуклідами потрапляють продукти корозії, комплексують та спеціальні миючі речовини, то форми присутніх в них мікрокомпонентів різноманітні. Такими формами можуть бути різного роду сольвати, подвійні і змішані комплекси, одно- і багатозарядні продукти гідролізу. Там, де досягається добуток розчинності, можуть утворюватися колоїдні форми. Поряд з істинними колоїдами нерідко утворюються псевдоколоїди - продукти сорбції радіонуклідів на колоїдах кремнієвої кислоти та інших забруднень.

На стан радіоактивних ізотопів великий вплив робить рН середовища. У сильнокислому середовищі зазвичай утворюються істинні розчини. Зі зниженням кислотності розчину для кожного хімічного елемента при певному значенні рН починається утворення колоїдів. Виняток становлять ізотопи лужних і лужноземельних металів, які утворюють тільки істинні розчини.

Таблиця 1.4 - Характеристика рідких радіоактивних відходів
(питома електропровідність, мкСм/см = мінералізація води, мг/дм³/0,65)

Група	Характеристика рідких відходів	Джерело формування	Метод очистки
I	Слабоактивні ($<3,7 \cdot 10^6$ Бк/дм ³), маломінералізовані (<10 мСм/см)	Протікання контуру, води гідротранспорту (відпрацьованого сорбенту та ін.).	Метод іонного обміну з наступним поверненням в пароводяної цикл.
II	Слабоактивні ($<3,7 \cdot 10^6$ Бк/дм ³), високо- і середньо-мінералізовані (>10 мСм/см)	Трапні (неорганізовані протікання) і обмивальні води, скиди після дезактивації обладнання, трубопроводів, арматури, регенераційні зливи.	Дезактивацію і знесолення проводять на багатоступеневих установках із застосуванням співосадження, дистиляції, іонного обміну. Менш забруднені води, якщо вони відокремлені від інших, можна очищати за більш спрощеною схемою. Використання подібних вод можна здійснювати після іонообмінної доочистки.
III	Інші слабоактивні рідкі відходи ($<3,7 \cdot 10^4$ Бк/дм ³)	Води спецпралень, санітарних пропускників, радіохімічних лабораторій, джерелом їх є технічна або водопровідна вода. У таких водах зазвичай присутні ПАВ.	Рідкі відходи III та IV груп зазвичай не підлягають переробці. Малоактивні води при необхідності проходять очистку за спрощеною схемою і після контролю скидаються у водоймище. Можливе скидання у водоймище без очищення при відповідному розведенні. Повернення в цикл цих вод неможливе.
IV	Високоактивні рідкі відходи ($>3,7 \cdot 10^6$ Бк/дм ³)	Протікання з основного контуру, води з басейнів витримки опроміненого палива внаслідок витоку радіоактивності з пошкоджених твелів, перші порції обмивальних вод при дезактивації обладнання.	Високоактивні відходи підлягають захороненню.

1.1.7.1 Принципові технологічні схеми переробки рідких радіоактивних відходів низького і середнього рівнів активності

Радіоактивні рідкі відходи не можуть бути дезактивовані яким-небудь одним способом. Для отримання необхідного ступеня очищення відходи піддаються обробці комбінованим шляхом із застосуванням групи методів в певному порядку, щоб при одному способі очищення домогтися виключення негативного впливу будь-яких компонентів відходів на наступну операцію дезактивації до отримання вод, придатних для повторного використання або зливу в природні водойми.

Відходи, що містять тритій, в разі зливу їх в акваторії морів не викликають небезпеки. Однак, видалення таких відходів у річки та водойми, які є джерелами питної води, неприпустимо через низьке розведення. У даних випадках відходи, що містять тритій, піддаються упарюванню, і тритій скидається в атмосферу.

Технологічна схема, призначена для очищення радіоактивно забруднених вод з використанням процесів коагуляції, іонного обміну та дистиляції представлена на рис.1.6. На першому етапі очищення відбувається видалення радіонуклідів у колоїдному і псевдоколоїдному станах, на другому з води видаляються всі іонні домішки. Для отримання фільтрату до ГДК по цезію-137 та стронцію-90 після аніонітових фільтрів слід встановити ще одну пару іонітових фільтрів або фільтр змішаної дії. В якості іонітів використовують особливо чисті смоли так званого «ядерного» класу (КУ-2-8чс, АВ-12-8чс). По даній технологічній схемі обсяг відходів становить 3% від обсягу перероблених рідких відходів [5].

Технологічна схема з використанням біологічної, хімічної та іонообмінної очистки включає в себе попередню біологічну очистку, призначену для розкладання органічних речовин аеробними бактеріями. Технологічний процес обробки рідких відходів в подальшому такий же, як в попередній схемі. Якщо в рідких радіоактивних відходах, що надходять на очистку, міститься велика кількість ПАР, технологічну схему слід доповнити флотаційним відділенням, розрахованим на попереднє їх відділення. Радіоактивні ізотопи, витягнуті з рідких відходів, концентруються в осаді відстійників і в регенераційних розчинах іонообмінних фільтрів. Концентрування таких розчинів проводиться дистиляцією і сепарацією з додаванням флокулянта.

Зворотний осмос із застосуванням ацетатцелюлозних мембран використовують для очищення і концентрування рідких відходів з невисокою активністю. В оптимальних умовах можна знизити початкову радіоактивність до ГДК і досягти 100-кратного зменшення обсягу відходів. При цьому надлишковий тиск становить до 5 МПа.

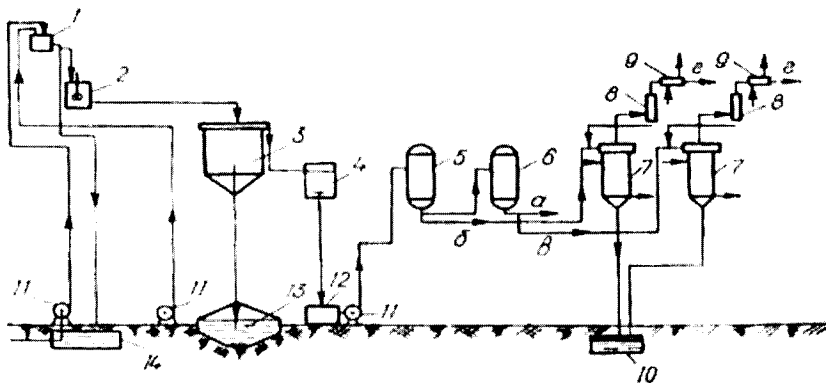


Рисунок 1.6 - Технологічна схема установки для очищення радіоактивних вод із застосуванням процесів коагуляції та іонного обміну

1 - бачок постійної витрати; 2 - змішувач; 3 - відстійник; 4 - піщаний фільтр; 5 - катіонітовий фільтр; 6 - аніонітовий фільтр; 7 – випарні апарати; 8 - колони очищення парів; 9 - конденсатори; 10 - сховище кубових залишків; 11 - відцентрові насоси; 12 - проміжний бак; 13 - сховище пульпи з дренальним дном; 14 - приймальний збірник; а - очищена вода; б - кислий регенерат; в - лужний регенерат; г - конденсат.

1.1.7.2 Поховання рідких радіоактивних відходів

Відходи з середнім і низьким рівнями активності слід концентрувати і потім переводити в тверду хімічно інертну масу, придатну для тривалого зберігання. Безпека зберігання забезпечується мінімальною швидкістю виługовування радіонуклідів, радіаційної стійкістю, при яких зберігається цілісність блоків. Встановлено, що при активності $3.7 \cdot 10^{12}$ Бк/дм³ затверділі відходи можуть розігріватися до температур вище 100 °С. Найбільш поширеними способами скорочення обсягів концентратів є фільтраційні методи, центрифугування, виморожування, цементування, бітумування і оскловування [1].

Зневоднення відходів фільтруванням і центрифугуванням забезпечує скорочення їх обсягу в 10-30 разів. Процеси зневоднювання з подальшим завантаженням кеку в бочки прості, проводяться вручну і не піддаються автоматизації. Але основним недоліком є те, що отриманий кек хімічно не інертний, і існує небезпека виходу радіонуклідів у навколишнє середовище.

В результаті застосування виморожування аморфні осади перетворюються в кристалічні, що швидко відстоюються, після чого освітлений розчин зливають, а шлам ущільнюють фільтруванням.

Для затвердіння радіоактивних відходів широко використовується метод цементування. Суть його полягає у включенні радіоактивних речовин у відносно інертний матеріал на основі цементних розчинів. Найкращим

сортом цементу є портландцемент, що складається з високоосновних силікатів кальцію. Співвідношення цементу і відходів приймають рівним 0,7. Міцність включення в цементну масу радіонуклідів залежить від їх вилугування. Вилугування радіонуклідів з цементних блоків залежить від кількості радіонуклідів, які можна включити в блок, і від макросполук хімічних речовин, що входять в радіоактивні відходи. Для отримання задовільної механічної міцності блоків солевміст вихідного розчину не повинен перевищувати 150 г/дм³. Швидкість вилугування також визначається пористістю цементного блоку.

Цементні блоки, отримані з радіоактивних відходів і портландцементу, можна зберігати без ізоляції при питомій активності по цезію-137 не більш $3,7 \cdot 10^4$ Бк/дм³ і по стронцію-90 до $3,7 \cdot 10^3$ Бк/дм³. Однак і в цих випадках відкрите зберігання небажано, тому що в результаті їх механічного руйнування може відбуватися поширення радіоактивності в навколишнє середовище.

Одним із способів остаточного видалення відходів середнього та низького рівнів активності є виготовлення гранул з бентоніту і рідких відходів з подальшим змішуванням із цементною пульпою і закачуванням в підземну порожнину на глибину 800-1000 м.

Для фіксації радіоактивних відходів середньої питомої активності можна використовувати матеріали на основі асфальтів і бітумів. Штучні бітуми - це продукти переробки нафти і кам'яного вугілля, їх отримують окисленням киснем гудрону або інших продуктів прямої перегонки нафти. Радіаційна стійкість залежить від складу бітуму, зокрема від вмісту в ньому асфальтенів, які більш повно обволікають частинки мінерального наповнювача. Зневоднення осадів бажано проводити до змішування з бітумом, оскільки випарення вологи з бітумної маси незначне. Перевага бітумування - зменшення об'єму блоків в порівнянні з об'ємом вихідного концентрату і можливість їх зберігання в простих недорогих сховищах. Бітумні блоки з питомою активністю $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк/дм³ мають гарну стійкість. Розшарування бітумних блоків у процесі зберігання не спостерігається, якщо температура зберігання їх витримується на 15-20 °С нижче точки розм'якшення бітуму (20-200 °С).

Задовільні результати отримані при отвердінні радіоактивних відходів фіксацією їх у плавлені склоподібні матеріали, що мають високу хімічну, термічну та радіаційну стійкість. Склоподібні матеріали повинні характеризуватися низькою температурою плавлення і високим коефіцієнтом скорочення обсягу відходів. Для максимального концентрування радіонуклідів необхідно в препарат ввести значну кількість макрокомпонентів, в тому числі сполук, які не є склоутворювачами. Якщо в силікатних препаратах склоутворюючого компонента міститься 50 %, оксидів лужних металів і борного ангідриду не більше 10 %, оксидів заліза, марганцю, хрому 10 %, то такі препарати нагадують скло і не містять кристалічної фази. При зниженні склоутворюючих добавок до 35 %, оксидів

лужних металів і борного ангідриду до 10 %, несклоутворюючих оксидів багатовалентних металів до 15-20 % утворюється препарат неоднорідної структури з переважанням кристалічної фази.

Фосфатне скло (50 % P_2O_5) - хімічно стійке завдяки наявності полімерного фосфатного каркаса. Еквівалентна заміна оксиду алюмінію, що входить до складу скла, на оксид кальцію погіршує параметри скла, зокрема хімічну стійкість. Оксид заліза виконує ту ж роль, що і оксид алюмінію - служить склоутворювачем. Температура виплавки скла з частковою заміною алюмінію на залізо буде нижче, тобто воно буде легкоплавким, хімічно більш стійким і мати кращі варильні властивості. Технологічна перевага фосфатного скла перед силікатним - більш низька температура плавлення.

Фторфосфатне скло (20 % MnF_2) розроблене для оскловування високорадіоактивних відходів, що містять фтор-іони, так як в силікатне скло велику кількість фтор-іонів включити не вдається.

У процесі зберігання склоподібних матеріалів не утворюються газоподібні продукти радіолізу і не підвищується тиск у сховищах. Скло зі швидкістю вилугування 10^{-7} г/(см²·добу) можна зберігати без гідроізоляції при питомій активності до $3,7 \cdot 10^{11}$ Бк/дм³ по стронцію-90 і $3,7 \cdot 10^{12}$ Бк/дм³ по цезію-137.

Одним з напрямів поліпшення якості склоблоків є перетворення скла в склокераміку, що володіє більш довготривалою стійкістю в порівнянні зі склом. Надалі склокерамічний матеріал включається в свинцеву матрицю, розміщується на 10-15 років на тимчасове зберігання в водо- чи повітря-охолоджувані сховища. Контейнери остаточно ховають на глибині 0,8-1 км.

Метод поховання рідких радіоактивних відходів у підземних сховищах можливий при суворому контролі всіх фізико-хімічних процесів, що відбуваються. Наприклад, сорбція радіонуклідів породами пласта сховища призводить до перерозподілу активності між гірськими породами пласта і рідкою фазою відходів та концентрування активності на ґрунтах пласта, розігріву середовища, що вміщує відходи, радіолізу розчинів з виділенням газів, розчиненню гірських порід, висолюванню з розчинів.

Для захоронення відходів високої питомої активності поряд з використанням стабільних геологічних формацій застосовуються і інші методи. Найбільш простим варіантом є розміщення контейнерів безпосередньо на дні океану. У цих випадках їх герметичність зберігається протягом 300 років. Поховання під дном океану вимагає спеціальних контейнерів. Транспортування та розміщення їх в могильниках повинно проводитися з урахуванням фізико-хімічних властивостей осадових і розташованих під ними скельних порід.

Одним з методів видалення відходів є опромінення довгоживучих трансуранових елементів і перетворення їх на короткоживучі в термоядерних реакторах «ядерна трансмутация». Викид радіоактивних відходів за допомогою ракет за межі земної атмосфери є досить перспективним, але головною перешкодою розвитку цього способу є складність вилучення

трансуранових елементів з високоактивних відходів і висока вартість виведення вантажу за межі земної атмосфери.

1.1.8 Радіоактивні газоаерозольні відходи АЕС

Технологічний процес на АЕС передбачає постійне видалення з теплоносія присутніх газів і газів, які в ньому утворюються. На АЕС, що працює за двоконтурною схемою, гази відділяються в основному при здуванні з фільтрів внутрішньоконтурного очищення теплоносія.

Газоаерозольні відходи за аналогією з рідкими підрозділяють на підставі їх питомої активності, а також необхідних методів обробки перед викидом в атмосферу. Перша категорія газоподібних відходів з питомою активністю менш $3,7 \text{ Бк/м}^3$ не підлягає обробці. До другої і третьої категорій відносяться газоподібні відходи з питомою активністю відповідно до $3,7 \cdot 10^4 \text{ Бк/м}^3$ і більше, їх очищення обов'язкове [1].

Видведені з контуру гази зазвичай складаються з азоту, водню, водяної пари, але основний їх компонент радіоактивні інертні гази - криптон, ксенон і аргон. Витрата цих газів на АЕС сягає $350 \text{ м}^3/\text{год}$. При здуванні газів для видалення їх з рідких технологічних середовищ утворюються також радіоактивні відходи в аерозольній формі - це мікрокраплі рідких радіоактивних середовищ і винесені газовим потоком тверді мікрочастинки, присутні в рідкому середовищі. Джерелом радіоактивних аерозолів є також неорганізовані протікання теплоносія. При витіканні теплоносія з нього через нещільності технологічного контуру в приміщення також виділяється радіоактивний йод. Крім йоду, в аерозольній формі присутні радіонукліди продуктів корозії заліза, кобальту, марганцю, хрому та продукти поділу - цезій і стронцій.

Для зниження активності радіоактивних інертних газів РІГ в газоаерозольних викидах АЕС застосовують або камери витримки, або радіохроматографічні системи. Принцип зниження активності РІГ в газовому потоці, що спрямовується на викид в витяжну трубу (100-150 м) як за допомогою камери витримки, так і за допомогою радіохроматографічної системи полягає в витримці вихідного газу протягом деякого часу, за який частина радіонуклідів РІГ розпадається і активність їх в газовому потоці зменшується. Оскільки до складу радіоактивних газоподібних відходів входить водень, то при певній його концентрації можливе утворення вибухонебезпечної гримучої суміші. Тому в цілях забезпечення вибухобезпечності з оброблюваного газу слід видалити водень або знизити його концентрацію до вибухобезпечної додаванням азоту. Останній метод простіший, але збільшує кількість газу, що підлягає подальшій переробці, тобто приводить до ускладнення і подорожчання системи газоочистки. Скоротити об'єм газів, що дезактивуються, можна за рахунок спалювання водню в спеціальній установці. Для спалювання водню на АЕС застосовуються контактні апарати ємкісного типу, що мають невеликий аеродинамічний опір. Як каталізатор використовується кульковий

платиновий каталізатор ШПК-2. Для ефективного використання каталізатора тиск в системі спалювання підтримується близьким до атмосферного, а температура на вході в контактний апарат не менше, чим на 20 °С вище за температуру точки роси.

Камера витримки - герметична ємкість об'ємом 2000-3000 м³, всередині якої організований лабіринт. Дочірніми і онучатими радіонуклідами РІГ є короткоживучі радіонукліди ^{135,137,138}Cs, ^{85,87,88,89}Rb, які існують в аерозольній формі. Щоб виключити надходження цих аерозолів на викид, після камери витримки організовують очистку газового викиду від аерозолів. Радіохроматографічний спосіб зниження активності РІГ у викиді АЕС використовує процес фронтальної хроматографії - безперервний процес адсорбції РІГ на поверхні активного вугілля. Найбільше значення коефіцієнта адсорбції має торф'яне вугілля сірчано-калієвої активації. Після очищення газова суміш направляється на фільтри-пастки від вугільного пилу.

Для очищення повітря від радіоактивних аерозолів застосовують тонковолокнисті фільтри Петрянова. У фільтрах використовують тканини з перхлорвініла і ацетатцелюлози. Очищення повітря тонковолокнистими фільтрами від аерозолів відбувається в результаті їх інерційного осадження на волокнах, а також за рахунок прилипання частинок в поверхневому шарі фільтра. Ефективність роботи фільтра становить 99-99,99 % при питомому навантаженні повітря 150 м³/(м²·год).

Оскільки радіоактивні ізотопи йоду у повітрі, що очищується, присутні в різних агрегатних і хімічних формах (аерозолі, молекули, органічні сполуки), то для уловлювання ізоотопів застосовують різні фільтри: для йоду в аерозольній формі - аерозольні фільтри, для молекулярного йоду - вугільні неімпрегновані фільтри, а для органічних сполук йоду - вугільні імпрегновані фільтри. В якості імпрегнаторів застосовують різні речовини, здатні вступати в хімічні реакції з йодом. Зазвичай це нітрат срібла, йодид свинцю, калію, міді, діетилентриамін, триетилендіамін). Йодні вугільні фільтри - радіохроматографічні колонії з дуже великим коефіцієнтом адсорбції молекулярного йоду. Ефективність йодних фільтрів сягає 95-99 %.

Газові викиди АЕС не піддаються очищенню від тритію і радіоактивного вуглецю в складі ¹⁴CO₂, ¹⁴CO, ¹⁴CH₄. Пов'язано це з тим, що дані нукліди мають низьку питому активність в приземному повітрі при викидах АЕС. Однак тритій і радіоактивний вуглець є глобальними забруднювачами природних комплексів Землі, так як вони активно беруть участь в утворенні біологічної тканини. Принципові схеми очищення технологічних газоаерозольних відходів АЕС представлені на рис.1.7,1.8 [4]. Гази, що очищаються, розбавляються азотом до вибухобезпечних концентрацій (рис.1.7) і прямують в теплообмінник 2, де охолоджуються до 10-20 °С, при цьому велика частина вологи конденсується і відділяється з газу; газ же прямує на аерозольний скловолокнистий фільтр 3, де очищається від рідких і твердих аерозолів, і поступає на цеолітовий фільтр 4. Тут газ остаточно осушується і подається на адсорбер з активованим вугіллям 5, що

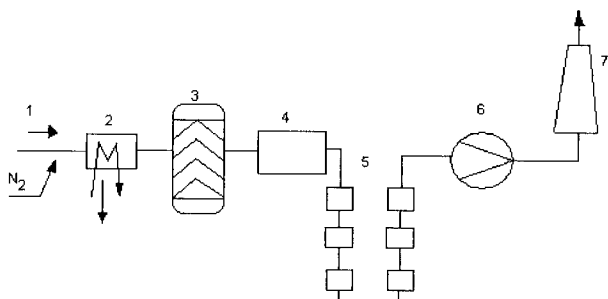


Рисунок 7 - Принципова схема очищення газоаерозольних викидів АЕС з розбавленням газів азотом

1 – трубопровід подачі газів; 2 – теплообмінник охолодження до 10-20 °С і конденсації водяної пари; 3 – аерозольний скловолокнистий фільтр; 4 – цеолітовий або силікагелевий фільтр (осушення); 5 – адсорбер (хроматографічна колона); 6 – газодувка; 7 – вентиляційна труба.

працює за принципом хроматографічної колони. Об'єм такого адсорбера 20-40 м³. Глибоке осушення газу необхідне для збереження адсорбційних властивостей вугілля: у присутності вологи вони різко погіршуються. Через всю цю систему газ прокачується газодувкою 6 і скидається в трубу 7.

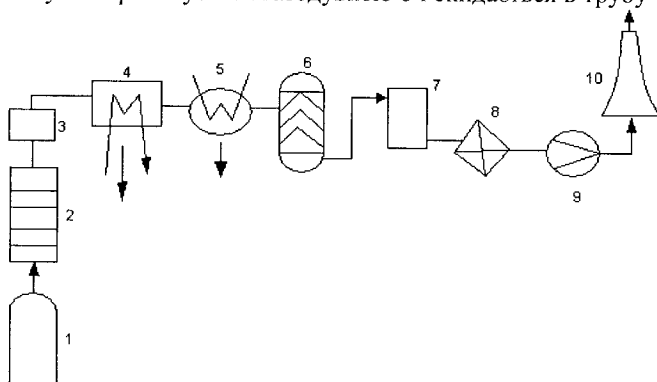


Рисунок 1.8 - Принципова схема очищення газоаерозольних викидів АЕС з попереднім спалюванням водню

1 – дегазатор; 2 – нагрівач; 3 – контактний апарат (платиновий або паладієвий каталізатор); 4 – конденсатор; 5 – охолоджувач; 6 – аерозольний фільтр; 7 – цеолітовий фільтр; 8 – фільтр-адсорбер; 9 – газодувка; 10 – вентиляційна труба.

Спалювання водню (рис.1.8) відбувається в контактному апараті 3, для ефективної роботи якого газ, що очищається, заздалегідь нагрівають в нагрівачі 2. Далі газ охолоджується в конденсаторі 4 і охолоджувачі 5 з виділенням вологи. У схемі очищення зі спалюванням водню можна використовувати як камеру витримки, так і вугільний адсорбер. У схемі з розбавленням газу азотом камеру витримки не застосовують: із-за великого об'єму газу він малоефективний. Оскільки камера витримки малоефективна для очищення газів від нуклідів йоду, особливо ^{131}I ($T_{1/2} = 8,04$ доби), то в схему очищення з камерою витримки включають вугільний йодний фільтр, що працює за принципом хроматографічної «вічної» колони, а після камери витримки ставлять аерозольні фільтри, оскільки продуктами розпаду РІГ є нукліди, що існують в аерозольній формі.

1.1.9 Радіоактивні тверді відходи АЕС

Тверді радіоактивні відходи на АЕС утворюються при ремонті арматури, обладнання, заміні фільтрів очищення води і повітря, фільтруючих матеріалів, лабораторного посуду, інструментів, засобів захисту [1]. Тверді відходи доцільно кваліфікувати по виду домінуючого випромінювання (табл.1.5).

Таблиця 1.5 - Класифікація твердих відходів

Категорія	Радіаційна доза на поверхні відходів Д, бер/с	Вид активності	Спосіб обробки
1	$D \leq 0,2$	β -, γ -випромінювання з незначним вмістом α -активності	Відходи можуть оброблятися і транспортуватися.
2	$0,2 < D \leq 2$	То же	Відходи можуть транспортуватися в звичайних контейнерах, екранованих шаром бетону або свинцю.
3	$D > 2$	То же	Обробка та транспортування відходів може проводитися тільки з застосуванням спеціальних застережних заходів.
4	α -активність, Бк/м ³	Домінуюче α -випромінювання з невеликим вмістом β -, γ -випромінювання	Вважають, що ці відходи не представляють собою небезпеки з точки зору утворення критичної маси.

У даних відходах крім рівня забрудненості радіонуклідами істотне значення мають фізичні характеристики матеріалів. Для визначення можливості їх подальшої переробки тверді відходи поділяють на горючі і негорючі, на пресуємі і непресуємі. До пресуємих відносяться одяг, папір, пластик, лабораторне скло, до непресуємих - металеві матеріали. Для зменшення обсягу пресуємих сухі відходи ущільнюють. Найбільш поширеним способом ущільнення відходів є запресування в сталеві барабани за допомогою гідравліки.

Тверді відходи, що містять короткоживучі радіонукліди (період напіврозпаду не більше 15 діб), витримують до зниження рівня активності, допустимого при скиданні, після чого видаляють зі звичайним сміттям. Легко займисті і вибухонебезпечні радіоактивні відходи перед похованням повинні бути переведені в безпечний стан.

Тверді радіоактивні відходи захоронюють в сховищах твердих відходів, спеціально споруджених на території АЕС. Зазвичай це заглиблені бетоновані ємності, гідроізовані від підземних вод і дощу.

При вирішенні проблеми поводження з радіоактивними відходами поряд з дослідженням надійних методів їх ізоляції від біосфери не менш важливим є зменшення кількості відходів АЕС, а також зменшення вмісту в них радіонуклідів, що визначають довготривалу радіаційну небезпеку.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 1.1

1. Які основні забруднювачі шахтних вод уранових копалень?
2. Як поводяться з рудними пульпами уранових копалень?
3. Який склад рудникового повітря уранових копалень?
4. Які можна запропонувати схеми очищення шахтних вод видобування уранових руд?
5. Які види ядерного палива використовуються в ядерних реакторах?
6. З чого складається герметична оболонка твелу?
7. Що таке активна зона реактора?
8. Чим обумовлюється безперервність ланцюгової реакції поділу ядер палива?
9. В яких випадках використовуються поглинаючі нейтронів?
10. Які функції виконують уповільнювачі нейтронів?
11. Які функції виконують відбивачі нейтронів?
12. Які існують недоліки та переваги різних видів теплоносіїв?
13. З якою метою призначені захисні бар'єри на двоконтурній АЕС?
14. Чим обумовлена газова радіоактивність теплоносія?
15. Чим обумовлена наведена радіоактивність теплоносія?
16. Які леткі та нелеткі нукліди вносять помітний вклад в осколкову радіоактивність теплоносія?
17. Яку найефективнішу схему водопідготовки на АЕС можна запропонувати?
18. Які відомі джерела формування високоактивних рідких відходів?

19. Які відомі джерела формування слабоактивних рідких відходів?
20. Які можна застосувати шляхи переробки високоактивних рідких відходів?
21. Які можна застосувати шляхи переробки слабоактивних рідких відходів?
22. Які існують переваги мембранних методів в порівнянні з іонообмінними при очищенні рідких радіоактивних відходів?
23. Які переваги та недоліки цементування рідких радіоактивних відходів в порівнянні з бітумуванням?
24. Які можна запропонувати шляхи захоронення твердих матриць, що отримують з використанням скла?
25. Для яких цілей застосовуються фільтри Петрянова на АЕС?
26. Які можна запропонувати шляхи зниження радіоактивності газових викидів АЕС при очищенні від РІГ?
27. Які існують види йодних вугільних фільтрів?
28. Які відомі джерела утворення твердих радіоактивних відходів АЕС?
29. Які існують шляхи поводження з твердими радіоактивними відходами АЕС?

1.2 ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ, ЩО ВИНИКАЮТЬ ПРИ ВИДОБУВАННІ ТА ПЕРЕРОБЦІ ВУГІЛЛЯ

Вугільна промисловість представлена видобутком, збагаченням та брикетуванням кам'яного та бурого вугілля. Вугілля є одним з найбільш давніх і найбільш сталих джерел енергії. В даний час доля вугілля як одного з первинних енергоносіїв в світовому використанні становить 25 %. На вугілля припадає біля 66 % всіх розвіданих копалин енергоносіїв. Розвідані запаси вугілля, на відміну від родовищ нафти і газу, зосереджені, головним чином, на території розвинених держав: США (25,1 % від світових запасів), Росія (15,9 %), Китай (11,6 %), Австралія (9,2 %), Індія (7,6 %), Німеччина (6,8 %), ЮАР (5,6 %), Україна (3,5 %), Польща (1,4 %) [7].

Видобування вугілля на території України розпочалось ще в XVIII сторіччі. Тоді було відкрито Донецький вугільний басейн (1722 р.). Першу вугільну шахту було споруджено в Лисичанську в 1795 році. До революції (1913 р.) на Донбас припадало 27 % вуглевидобування Росії. Районами видобутку кам'яного вугілля є українська частина Донбасу та Львівсько-Волинський басейн, бурого – переважно Дніпровський буровугільний басейн. На сучасному етапі Донбас ще залишається найбільшим центром видобутку кам'яного вугілля, яке відрізняється високою якістю (40 % – вугілля, що коксується, 10 % – антрацит). У західній частині на півночі Львівської і південному заході Волинської областей у повоєнні роки було створено Львівсько-Волинський вуглевидобувний басейн, збагачене вугілля якого доставляється на розташовані у західній частині України Бурштинську та Добротвірську електростанції [6]. Видобуток бурого вугілля здійснюється переважно в Кіровоградській і Черкаській областях, обмежено – у

Житомирській області. Це вугілля використовується в основному в прилеглих районах.

Буре вугілля - тверде викопне вугілля, що утворилося з торфу, містить 65-70 % вуглецю, має бурий колір, наймолодше з викопного вугілля. Використовується як місцеве паливо, а також як хімічна сировина. Містить багато води (43 %), тому має низьку теплоту згорання. Крім того, містить велику кількість летких речовин (до 50 %). Утворюється з відмерлих органічних решток під тиском навантаження і під дією підвищеної температури на глибинах порядку 1 км. Вміст вуглецю в кам'яному вугіллі, залежно від його сорту, складає від 75 % до 95 %. Містить до 12 % вологи (3-4 % внутрішньої), тому має вищу теплоту згорання в порівнянні з бурим вугіллям. Містить до 32 % летких речовин, за рахунок чого швидко спалахує. Утворюються з бурого вугілля на глибинах порядку 3 км. Антрацит - вугілля найбільш високої міри вуглефікації. Містить 95 % вуглецю. Застосовується як тверде висококалорійне паливо (теплотворення 6800-8350 ккал/кг). Має найбільшу теплоту згорання, але важко запалюється. Утворюється з кам'яного вугілля при підвищенні тиску і температури на глибинах порядку 6 км.

Поклади викопного вугілля можуть мати правильну форму розміщення у вигляді паралельних пластів і неправильну у вигляді гнізд та складок та поділятися за потужністю на дуже тонкі пласти до 0,5 м, тонкі – від 0,5 до 1,3 м, середньої потужності – від 1,3 до 3,5 м, потужні – від 3,5 м і вище.

Вугільні родовища України характеризуються складними гірничо-геологічними умовами: значною глибиною розробки, малою потужністю пластів, слабкими водовмісними породами, високою газообільністю. Глибина шахт Донбасу наблизилась до 800 м, а на окремих шахтах – сягає 1600 м [7].

За останні роки стан вугільної промисловості в значній мірі погіршився в зв'язку з складною політичною ситуацією та економічною кризою в державі.

1.2.1 Способи видобування вугілля

На практиці виділяють два головні способи видобування вугілля: відкритий (кар'єрний) і підземний (шахтний).

Відкритим способом родовища розробляються за допомогою відкритих гірничих виробок при глибині залягання корисної копалини під землею 200-300 м. В Україні кар'єрне видобування відбувається лише на ВО “Александрівугілля” при розробці бурого вугілля [8]. Підземним способом родовища розробляють за допомогою підземних гірничих виробок на будь-якій глибині, якщо це економічно вигідно і технічно можливо. Вдавнину шахтні вугільні розробки здійснювали на невеликих глибинах родовищ до 100 м.

Кар'єрний спосіб видобування корисних копалин полягає в розкриванні вугільних пластів потужними землерийними машинами і переміщенні

корисної копалини і значних об'ємів розкривної породи транспортуючими машинами. Попередньо перед розкриттям кар'єру по чергово проводять осушення та очищення від рослинного покриву поверхні кар'єру, зняття та переміщення шару ґрунту на подальше використання у сільському господарстві або у відвали, проведення розкривних і видобувних робіт. При вичерпанні родовища обов'язково проводять рекультивацію порушених земель і кар'єрів.

Зняття родючого і потенційно-родючого шару ґрунту здійснюють бульдозерами і скреперами. Для проведення розкривних і видобувних робіт застосовують три способи розробки: гідравлічний, екскаваторний і вибуховий.

Гідравлічний спосіб видобування вперше був впроваджений в 1939 р. на гідрошахті Донбасу [9]. Зараз даний спосіб застосовується при наявності рихлих або розпушених порід безпосередньо на поверхні землі. Розпушення виконують за допомогою бульдозерів, екскаваторів або за допомогою гідромонітора - гідравлічного розпушувача, який струменем води під тиском 1-2 МПа розрихляє і розмиває породу та вугілля, що надалі всмоктуються насосами і по пульпопроводу направляються відповідно у відвал або на відстоювання та сортування.

Екскаваторний спосіб може бути використаний при розробці будь-яких гірських порід. Крім екскаваторів, в даному випадку додатково застосовують бульдозери, скрепери, колісний і конвеєрний транспорт.

Вибуховий спосіб ведення робіт є попереднім перед екскаваторним або гідравлічним способами. Як самостійний він може бути застосований при виконанні розкривних робіт при переміщенні ґрунту у внутрішні відвали (направлений вибух).

Економічна ефективність відкритої розробки вугілля тим вище, чим нижче коефіцієнт розкривних робіт, тобто, чим менше об'єм видаленої покриваючої породи на одиницю видобувного вугілля.

Видобуток вугілля відкритим способом має значні переваги. На відкритих розробках гігієнічні умови для робітників кращі, ніж у шахтах (чисте повітря, менше шкідливих газів, природне освітлення в денний час). Продуктивність праці на відкритих розробках, завдяки застосуванню надпотужних машин, у шість-сім разів вища, ніж у шахтах, а собівартість тонни вугілля відповідно нижча. Будівництво вугільних кар'єрів виконують у два-три рази швидше, ніж будівництво шахт, і воно коштує приблизно у 1,5 рази дешевше [10]. Нарешті, втрати вугілля в надрах неминучі при підземному видобутку, на відкритих розробках вони майже виключаються.

1.2.2 Особливості шахтного способу видобування вугілля

Підготовчий етап побудови шахти починається з проведення осушувальних робіт. Осушення виконують поверхневим способом за допомогою каналів і каналів, а також свердловин, в які занурюють артезіанські насоси. Крім цього, система водовідводу доповнюється підземною відкачкою

води з штолень, штреків, вибоїв та інших гірничих виробок за допомогою насосів. Будівництво шахти починають з спорудження стовбура 3 (рис.1.9). Стовбур - це вертикальна або нахилена частина шахти, за допомогою якої здійснюється зв'язок підземних виробок з поверхнею землі, підйом і опускання шахтарів, підйом вугілля і повернення порожніх посудин, подача свіжого і відкачування забрудненого повітря, прокладання електричних кабелів, забезпечення робітників необхідним обладнанням. Звичайно будують два стовбури для того, щоб, наприклад, по одному – подавати свіже повітря, а по іншому – відводити гази.

Над стовбуром встановлюють копер з підйомно-опускним механізмом, за допомогою якого на поверхню піднімають вугілля, порожню породу, людей, опускають обладнання, порожні посудини.

В нижній частині стовбура влаштовують пристовбурний двір. Від двору в сторону основних покладів вугілля прокладають квершлаг 7 - основні горизонтальні виробки шахти. У дворі здійснюють обмін завантажених вагонеток на порожні, завантаження скипів або перекидальних вагонеток вугіллям або пустою породою для підйому їх уверх, розміщення електростанцій, насосних, компресорних і іншого обладнання [11] .

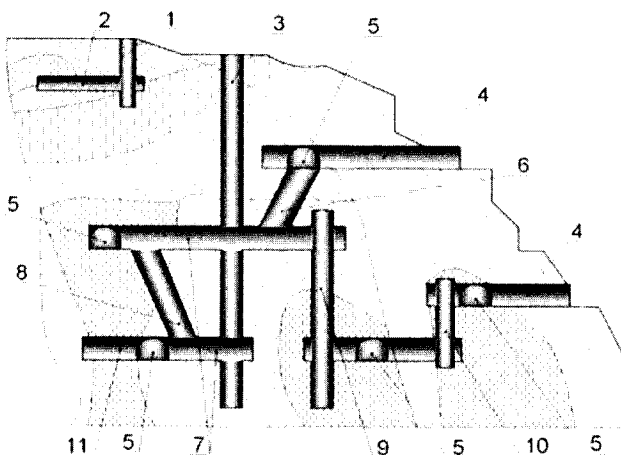


Рисунок 1.9 - Схема підземної розробки родовища

1 – шурф; 2 – смуга; 3 – стовбур; 4 – штольня; 5 – штрек; 6 – бремсберг; 7 - квершлаг; 8 – схил; 9 – сліпий стовбур; 10 – гезенк; 11 – орт.

Квершлаг за допомогою сліпих стовбурів 9 та інших квершлагів, штолень 4 (гірничі виробки, яка має вихід на денну поверхню, та розташовується на схилі гори) і штреків 5 (горизонтальна з кутом нахилу не більше 3 градусів гірничі виробки, яка не має безпосереднього виходу на

денну поверхню і розміщена за простяганням крутих та похилих родовищ та в будь-якому напрямку на горизонтальних родовищах) з'єднується із вибоями або лавами шириною 2-3 м, висотою потужності пласта та довжиною 350 м і більше, де здійснюється безпосередньо видобування корисної копалини з родовища, яке називають очисними роботами. В разі потужних пластів вугілля нахрест їх простяганням споруджують орт 11, який розташовують в боці штрека. Шурф 1 з смугою 2 призначені для розвідувальних цілей та проведення вибухових робіт в разі відкритої виробки. Бремсберг 6 та схил 8 призначенні відповідно для опускання та підйому на штрек вугілля та вантажу. Гезенк 10 призначений для опускання корисної копалини, також може використовуватись для вентиляції та опускання (підйому) людей, устаткування.

На практиці видобування вугілля підземною розробкою здійснюють вибуховим та комбайновим способами.

При вибуховому способі застосовують виробничу операцію по бурінню циліндричних отворів глибиною до 5 м та діаметром до 75 мм, так званих шпурів, для розміщення вибухової речовини, підривання якої призводить до дроблення вугілля.

При комбайновому способі, який в основному застосовують при очисних роботах, руйнування вугільного пласта здійснюють робочим органом комбайну. Одночасно комбайн подає зруйновану масу на транспортну стрічку, яка розміщується в штреках, а також виконує кріплення виробки. Із штрекових транспортерів вугілля потрапляє у вагонетки, які електропотягом відвозяться в пристовбурний двір.

На поверхні землі вугілля із скипів перевантажують в приймальні пристрої, далі за допомогою конвеєрів відправляють на збагачувальну фабрику для дроблення, сортування, збагачення і брикетування. При збагаченні у вугіллі збільшується вміст горючої речовини шляхом зменшення порожньої породи. При збагаченні вугілля може промиватися водою та піддаватися гравітаційному збагаченню. При брикетуванні пилоподібне та дрібнозернисте вугілля пресується в кускове із застосуванням вугільного пеку або нафтового бітуму при температурі 100 °С [9].

1.2.3 Вплив техногенних навантажень вугільної промисловості на довкілля

Вплив діяльності підприємств вугільної промисловості на стан довкілля надзвичайно різноманітний за формами свого прояву. Проведення гірничих виробок, створення відвалів, гідровідвалів, хвосто- і шламосховищ призводять до значних змін ландшафту у цілому, що відображається в деформації земної поверхні з утворенням неорельєфу, повною або частковою втратою родючості земельних угідь, зміною стану ґрунтових і поверхневих вод з подальшим розвитком карстового процесу. В тих місцях, де рекультивативні заходи не надають належного значення, вони стають центрами ерозійних процесів. В разі відкритих розробок відбувається повне або

часткове знищення первинної рослинності, різке порушення біологічної продуктивності ландшафтів. Біоценози, що виникають, є одноманітними та випадковими за складом видів, примітивними за структурою, малостійкими і часто не здатними до самовідновлення. Часто нові екотопи освоюються організмами не на ґрунті, а на специфічному мінеральному субстраті. Таким чином можна констатувати комплексний негативний вплив функціонування підприємств вугільної промисловості з нанесенням великих збитків природі та всім її компонентам.

Для зниження впливу вугільної промисловості на навколишнє середовище головними заходами є найбільш повне вилучення з надр корисних копалин та максимальне використання супутньої мінеральної сировини у різних галузях промисловості, що призведе до зменшення обсягів утворення в процесі виробництва твердих, рідких, пило- та газоподібних відходів та мінімізації витрат на їх очищення та знешкодження.

1.2.4 Вплив вугільної промисловості на природні водні джерела

Підприємства вугільної промисловості наносять великої шкоди водним ресурсам. Головним чином відбувається вичерпання підземних вод при осушенні в період будівництва та подальшій експлуатації шахт і кар'єрів, що в кінцевому випадку приводить до забруднення поверхневих вод не достатньо очищеними шахтними, кар'єрними, виробничими стічними водами із поверхневого комплексу шахт, розрізів, збагачувальних фабрик, заводів.

Шахтні і кар'єрні води ще називаються рудниковими або попутно-забраними, які формуються завдяки поверхневим і підземним водам, що проникають у вироблений простір. Ці води складають основну частину (74-76 %) стічних вод вугільної промисловості. В більшості випадків ці води не придатні для пиття і мають властивості, які виключають їх використання для технічних потреб без попереднього очищення [8].

Основним забрудником попутно-забраних вод є зважені вугільно-порідні частки, які, потрапляючи у водні об'єкти, зменшують прозорість води, замулюють дно і береги, призводять до заболочування, зменшення об'єму водосховищ і порушення в них біологічної рівноваги, внаслідок чого поступово вмирає риба і все живе. Ситуація, що склалася, пояснюється тим, що зважені речовини погано піддаються осадженню.

Крім того, при виробленні вугільних родовищ відбувається деформація пластів, внаслідок чого земля поверхні просідає і затоплюється водою. Так, вироблення вугільних пластів шахтою "Благодатна" (Павлоградвугілля) протягом 18 років привела до просідання землі, її затоплення і знищення села Вербки, утворилися болота, знищилися сільськогосподарські угіддя.

Основна частка забруднюючих речовин припадає на завислі речовини, концентрація яких у водах, що надходять з мокрих лав, сягає 10-15 тис. мг/дм³, з сухих – 4-5 тис. мг/дм³. Це вугільний пил і дрібна пуста порода, які утворюються при руйнуванні вугільного пласта в діючих вибоях або залишилися в старих – при їх недостатньому захисті. Крім того, в шахтних

водах можуть міститися солі, луги, кислоти, мікроорганізми, включаючи кишкову групу, нафтопродукти і мастила, які потрапляють в шахтні води внаслідок праці гірничих машин і механізмів. Окрім забруднення механічними і органічними домішками, шахтні води характеризуються високим солевмістом, що представляє реальну небезпеку забруднення поверхневих і підземних вод. Так в Дніпропетровській області утворюється 50 млн. м³ шахтних вод в рік, з них 30 млн. м³ з солевмістом 3-5 г/дм³, 20 млн. м³ з солевмістом 14-30 г/дм³.

Кар'єрні води утворюються при відкритій виїмці вугілля, а в їх формуванні беруть участь поверхневі стоки, поверхневі водоймища і водотоки, а також підземні води. В період весняних і осінніх паводків при чималих площах водозбору превалююче значення мають поверхневі стоки, а в сухі періоди – підземні води. Приплив кар'єрних вод знаходиться в межах від 50 до 1000 м³/рік, середній приплив складає 300-1000 м³/рік. Основними показниками кар'єрних вод є: зважені речовини – 50-460 мг/дм³, мінералізація – 480-870 мг/дм³, рН – 6,5-8,5. Всі методи очищення шахтних вод, за винятком нейтралізації, а також напрямку їх використання, розглянуті нижче, відносяться також і до кар'єрних вод.

Об'єм шахтних вод залежить від багатьох чинників і складає 50-1000 м³/год. Максимальний приплив шахтних вод, особливо в неглибоких розробках (до 300 м), спостерігається в період весняної повені. Склад і властивості шахтних вод представлені в табл.1.6.

Дренажні води утворюються при осушенні шахтних і кар'єрних полів з метою поліпшення умов експлуатації родовищ вугілля. Як дренажні вироблення використовують свердловини, пробурені як з поверхні, так і з підземних гірських вироблень. Ці води в більшості випадків не вимагають очищення і не представляють небезпеку для забруднення довкілля. Склад і властивості дренажних вод в основному відповідають складу і властивостям природних вод осушуваних ділянок водоносних горизонтів.

Виробничо-технологічні стічні води в основному включають технологічні води збагачувальних фабрик. Збагачувальні фабрики є крупним споживачем води і витрачають 4 м³ води на 1 т вугілля. В даний час близько 95 % вугілля збагачують з використанням мокрих способів. Збагачувальні фабрики працюють на оборотному циклі водопостачання. В процесі збагачення вода забруднюється зваженими речовинами, мінеральними солями, хімічними реагентами, що використовуються при збагаченні, і перетворюється на шлам. Склад і властивості стічних і оборотних вод вуглезбагачувальних фабрик представлені в табл.1.7.

Кількість шламу, що утворюється, залежить від марок збагачуваного вугілля і найменшої межі збагачення по дисперсності. Наприклад, при збагаченні антрацитів до нуля кількість шламу складає 3,5 % від його вихідної кількості, а при збагаченні менш міцного вугілля – до 17 %.

Таблиця 1.6 - Якісна характеристика шахтних вод України

Показники	Характеристика і значення показників забруднених шахтних вод
Витрата стічних (шахтних) вод на 1 т видобуваного вугілля	від 2 до 20 м ³
Об'єм шахтних вод, м ³ /год	від менше 50 до більше 1000
Температура, °С	6-25
Колір	чорний, бурий, сірий, жовто-сірий
Присмак	солонуватий, гіркий, солодкуватий
Запах	різний
Окислюваність, мг/дм ³ О ₂	від 6,5 до 200
БСК ₅ , мг/дм ³	0,2-110
ХСК, мг/дм ³	5-250
Нафтопродукти, мг/дм ³	0-50 і більше
Зважені речовини, мг/дм ³	30-2500 і більше
Вміст часток менше 10 мкм у зважених речовинах, %	від 15 до 53
Зольність зважених речовин, %	20-80
Мікроелементи, мг/дм ³	біля 30 елементів Вміст стронцію, нікелю, міді, титану, цинку, барію та заліза вище допустимих концентрацій
Мінералізація, мг/дм ³	від 300 до 50000 і більше
Жорсткість, мг-екв/дм ³	1,5-30 і більше
Нітрити, мг/дм ³	0,01-2,1
Нітрати, мг/дм ³	1-15
Амоній, мг/дм ³	0-10
Колі-титр, см ³	0,1-333
pH	от менше 6 до більше 9
Агресивність	слабкоагресивні та агресивні

Збагачення газового вугілля до 13 мм дає 25 %, а до нуля – близько 8 %. В середньому в рядовому незбагаченому вугіллі міститься близько 20 % дрібних часток [12].

Поверхневі стоки утворюються з дощових і талих вод, що стікають з території промислових підприємств. Доля поверхневого стоку в загальному об'ємі стічних вод вугільної промисловості, що скидаються, складає 2 %. Об'єктами-забруднювачами поверхневого стоку є вагоноперекидачі, відкриті склади вугілля і концентратів, порідні відвали, шламо- і хвостосховища, дробильні відділення, склади паливно-мастильних матеріалів і флотореагентів, пункти завантаження і розвантаження залізничних вагонів.

Таблиця 1.7 - Якісний склад стічних і оборотних вод вуглезбагачувальних фабрик України

Показники	В гідровідвал	В оборот
Витрата стічних вод, м ³ на 1 т вугілля	0,1-0,4	-
Температура, °C	11-25	11-25
Колір	чорний, бурий, сірий, жовто-сірий	
Присмак	солонуватий, гіркий, солодкуватий	
Запах	різний	
БСК ₅ , мг/дм ³	4-10	4-10
ХСК, мг/дм ³	400-9600	400-9600
Сухий залишок, мг/дм ³	500-900	400-800
Лужність, мг-екв/дм ³	4-10	3-7
Зважені речовини, мг/дм ³	10000-40000 і більше	1000-20000
Зважені речовини після 2-годинного відстоювання, мг/дм ³	800-10000	800-1200
Вищі спирти, мг/дм ³	0,1-0,7	0,25-05
Ефіророзчинні сполуки, мг/дм ³	5-32	5-24
Мікроелементи	біля 30 елементів	
Мінералізація, мг/дм ³	більше 6000	1000-6000
Жорсткість, мг-екв/дм ³	1,5-20	1,5-20
Зольність зважених речовин, %	30-80	30-80
Колі-титр, см ³	0,1-333	0,1-333
pH	від 6 до 9	від 6 до 9

На вуглезбагачувальних фабриках як відходи виробництва, окрім стічних вод, утворюється велика маса пустої породи. Вона складається на плоских відвалах фабрик, що зазвичай примикають до територій. На плоских відвалах складається також вугілля. Породи і вугілля в циклі збагачення контактують з флотореагентами, тому злизові стоки з території плоских відвалів можуть бути сильно забруднені.

Очищення поверхневих вод з території шахт і вуглезбагачувальних фабрик не проводиться, хоча по якісному складу вони відносяться до сильнозабруднених. При обстеженні вуглезбагачувальних фабрик Донбасу зливовий стік з їх територій містив понад 15000 мг/дм³ зважених речовин, концентрація флотореагентів складала 440 мг/дм³, а нафтопродуктів – 500 мг/дм³ [8].

Породні відвали є основним джерелом забруднення поверхневого стоку зваженими речовинами, мінеральними солями і іонами важких металів. Так, кількість зважених речовин в дощових водах доходить до 12000 і в талих – до

50000 мг/дм³, загальний солевміст сягає 8000 мг/дм³. Стоки вугільних складів по складу і концентрації забруднюючих речовин мало відрізняються від стоків породних відвалів. Виявлено, що на території до 3 км довкола вуглезбагачувальних фабрик формуються техногенні мікроелементні провінції, які представляють небезпеку для довкілля. Найбільший вклад в забруднення при цьому вносять молібден, залізо, кадмій, нікель.

Об'єм господарчо-побутових стічних вод коливається в межах 50-700 м³/добу, основну частину яких складають банно-пральні та мийні води, що утворюються при роботі душових, після прання спецодягу, при санітарному прибиранні виробничих приміщень, митті взуття. Всі ці стічні води потребують очищення і знезараження.

1.2.5 Використання стічних вод

Рівень оборотного водопостачання на вуглевидобувних та вуглезбагачувальних фабриках може бути: 48 % – при видобутку підземним механічним способом, 94 % – при видобутку гідравлічним способом, 67 % – при видобутку відкритим способом, 92 % – при збагаченні.

Із стічних вод вугільної промисловості близько 90 % складають шахтні, кар'єрні та дренажні води. Шахтні і кар'єрні води не можуть використовуватися як джерело питного і господарчо-побутового водопостачання. Витрата води на технічні потреби у вугільній промисловості відповідно до норм може досягати 15-30 % від загального об'єму попутно забраних вод, інша частина використовується на сусідніх підприємствах інших галузей промисловості, на зрошування полів, риборозведення або скидається в гідрографічну сітку.

Дренажні води не так забруднені, як шахтні або кар'єрні, і тому можуть використовуватися для господарчо-побутового водопостачання і технічних потреб. Основними споживачами шахтних і кар'єрних вод є збагачувальні фабрики з мокрими процесами збагачення. Технологічні процеси мокрого збагачення на більшості фабрик організовані по оборотній системі водопостачання із замиканням водно-шламового циклу через зовнішні очисні споруди – шламові відстійники, мулонакопичувачі, хвостосховища. Свіжу воду витрачають на заповнення втрат технічної води з продуктами збагачення, при випарюванні з поверхні споруд. Втрати води в значній мірі залежать від класу збагаченого вугілля, а також від міри його збагачуваності. Так, витрата свіжої води в середньому складає: 0.34 м³/т – при збагаченні до 0 мм, 0.2 м³/т – при збагаченні до 0.5 мм, 0.15 м³/т – при збагаченні до 13 мм. В результаті багатократного використання води в оборотному циклі якісні показники її змінюються, і настає момент, коли частина води скидається в очисні споруди, а звідти – у водоймища. Система поповнюється свіжою водою [8].

На вугільних підприємствах шахтну воду використовують для гірничопрохідницьких робіт, при гасінні породних відвалів, що горять, для геологорозвідувальних робіт, при цьому рН має бути не менше 5.

Шахтні води можуть бути перспективним джерелом зрошування сільськогосподарських культур. Площа земель, зрошуваних шахтними водами, в Донбасі складає 20 тис. га. Але в деяких випадках вживання шахтних вод для зрошення призвело до засолення ґрунтів на глибину до 2 м.

Одним з шляхів використання шахтних вод можна вважати створення ставків і водосховищ, в яких акумулюватимуться ще дощові і талі води. Останні розбавлятимуть шахтні води і покращуватимуть їх якість. Такі водосховища можуть служити зоною відпочинку і використовуватися для риборозведення (досвід Німеччини, округ Котбус).

1.2.6 Технологія очищення шахтних, кар'єрних і вод вуглезабачувальних фабрик від зважених речовин

Технологія очищення шахтних, кар'єрних і вод вуглезабачувальних фабрик складається з трьох послідовних стадій: розділення на рідку і тверду фази, знезараження, обробку осаду.

Розділення на рідку і тверду фази даних стічних вод проводять в ставках-освітлювачах, відстійниках різних конструкцій. Ставки-освітлювачі споруджують одно-, двух- і багатокаскадні з часом перебування води в них до 10 діб і більше. Об'єм першого каскаду розраховують не менше ніж на 5-річний об'єм ущільненого осаду. Ефективність освітлення в ставках досягає 50-62 %, але взимку вони працюють гірше. Ставки періодично чистять. Проте вони займають великі площі землі і забруднюють довкілля. Тому споруджувати ставки-освітлювачі треба там, де дозволяє рельєф місцевості (яри, відпрацьовані кар'єри) з підготовкою дна ставків (глиняна підкладка, плівка), щоб не сталося забруднення підземних вод. На багатьох шахтах використовують відстійники, які є самостійними і єдиними спорудами очищення, після яких стоки скидаються у водоймища. Найбільш широке застосування знайшли горизонтальні відстійники. Тривалість відстоювання води - приблизно 1-3 год. Вологість осадів у відстійниках складає від 92 до 98,5 %. З метою підвищення ефективності відстоювання застосовують реагентну обробку води коагулянтами або флокулянтами (сульфат алюмінію, хлорид заліза, ПАА, ВПК-402). Проте ефективність очищення у відстійниках сягає лише 70%. Очищена вода може містити від 30 мг/дм³ і більше зважених речовин.

У Донецькій області понад 150 відстійників і приблизно стільки ж ставків та каскадів ставків-освітлювачів. У відстійниках і ставках накопичилися млн. т вугільних відходів. Очищення їх від осаду дуже трудомістке і особливо важке в зимових умовах. Сучаснішу схему очищення, коли усереднена вода після відстійників прямує на фільтри, мають лише деякі шахти. Обезводнення осаду, отриманого на фільтрах, здійснюється на центрифугах. Надалі осад прямує в шламонакопичувач. Кількість осадів, що утворюються при очищенні шахтних вод, складає 0,05-0,3 % від об'єму оброблюваної води [8].

По Україні з шахт відкачується до 1 км^3 в рік високомінералізованих стічних вод, які сильно засолюють водоймища і річки. Вміст хлоридів і сульфатів в р.Кальміус вище за скид шахти ім. Засядько (м. Донецьк) складає 333 і 735 мг/дм^3 відповідно, а нижче за скид шахти – 549 і 809 мг/дм^3 відповідно. Таким чином, необхідно опріснювати шахтні і води вуглезбагачувальних фабрик перед скиданням у водоймища. Процес дистиляції є в Україні найбільш поширеним. Вперше у вітчизняній практиці в 1971 р. була побудована адіабатна опріснювальна установка на шахті “Терновська” ВО “Павлоградвугілля”. В результаті опріснення солевміст води на даній шахті зменшився з 7800-9000 до $25\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$.

Для захисту прісноводних річок Донбасу і Придніпров'я розроблені проекти для демінералізації шахтних вод, в яких застосовується дистиляція у поєднанні з електродіалізом, а також мембранні методи опріснення. Не дивлячись на ряд розроблених проектів, їх будівництво і впровадження затримується з багатьох причин: значним капітальним вкладенням, високою енергоємністю термічних опріснювачів, високою вартістю енергоносіїв, економічними проблемами з переробкою і похованням розсолів.

У районах, де дозволяють кліматичні і гідрографічні (балки, яри) умови, а також наявність земельних площ (випарні площі) дає можливість використовувати методи випару, виморожування. Не дивлячись на те, що ці методи підвищують рівень ґрунтових вод, затоплюють, заболочують і засолюють чорноземи, вони дуже широко використовуються.

Опріснення мінералізованих шахтних вод супроводжується утворенням розсолу. Основними мінеральними компонентами розсолу є сульфати і хлориди натрію, кальцію і магнію, а також йод, бром, калій. В даний час розсоли або закачують в глибокі підземні горизонти, що приводить до засолення і забруднення прісних підземних вод, або переводять термічними методами в сухі солепродукти з подальшим їх похованням або складуванням. Захоронюють тверді солепродукти в гірські виробки в гідроізолюваній тарі з додатковою гідроізоляцією закладеного об'єму солі [13].

Для часткового розв'язання проблеми очищення шахтних вод необхідно припинити змішувати умовно чисті води з погашених виробок з водами із діючих видобувних горизонтів. На рис.1.10 зображена технологічна схема очищення забруднених потоків і відводу умовно чистих шахтних вод на поверхню. Схема водовідводу передбачає відведення вод з погашених виробок, які без очищення можуть використовуватись на технологічні потреби шахти. З погашених виробок умовно чисті води транспортуються самопливом до водонакопичувачів, звідти перекачуються насосною станцією в головний водозбірник. Видалення крупнодисперсних завислих речовин із забруднених потоків під землею проводять до залишкової концентрації $30\text{--}50 \text{ мг/дм}^3$. Утворений на підземних очисних спорудах осад при необхідності захоронюють у вироблених просторах. Доочищення шахтних вод перед скидом в поверхневі водойми здійснюють в наземних умовах на фільтрувальних станціях [7].

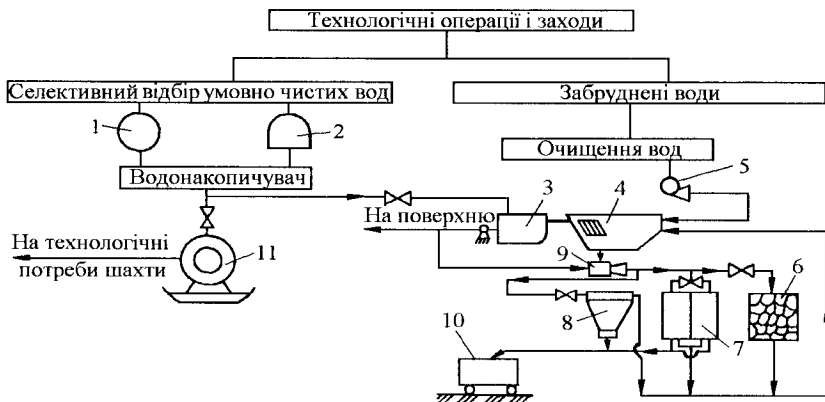


Рисунок 1.10 - Технологічна схема очищення забруднених потоків і відводу умовно-чистих шахтних вод на поверхню

1 – водоспускна свердловина; 2 – погашена виробка; 3 – водозбірник; 4 – відстійник; 5 – насос; 6 – вироблений простір; 7 – шламонакопичувач; 8 – згущувач; 9 – гідроелеватор; 10 – вагон; 11 – знезаражувальна установка.

Для зменшення забрудненості водних потоків на дільницях видобування вугілля необхідно також застосовувати попереджувальні заходи, такі як застосування прогумованих тканин в канавках для відводу підземних вод в штреках, очищення в разі необхідності водовідвідних канавок, зрошення вугілля переважно в періоди руйнування та транспортування гірничої маси, систематичне очищення штреків від пилу і дрібних часток, використання мікровідстійників (1,5-3,0 м³) по трасі канавок, що відводять воду від мокрого діючого вибою і сухого штреку, та водонакопичувача ємністю 10-15 м³ з відкачкою води в загальний водозбірник.

Для затримання завислих речовин найдоцільніше використовувати тонкошарові відстійники, в яких процес відстоювання відбувається в тонкому шарі до 100 мм і триває 10 мин. В них забруднена вода подається в подовжні розподільні канали, звідки через щілини, утворені похилими направляючими пластинами, вона поступає в нижню частину похилих вічок. Похила площина, що створює вічка, встановлена під кутом, більшим природного кута укосу осаду. Висхідний потік між похилою площиною має ламінарний характер, унаслідок чого в межах вічка відбувається інтенсивне випадіння зважених часток. Відстійник через перегородку поєднується з водозбірною камерою (рис. 1.11).

Вода у відстійник з видобувних ділянок може потрапляти самопливом – по жолобам і по напірним трубопроводам, в аварійних ситуаціях – з камери накопичення через водозлив з тонкою стінкою [7].

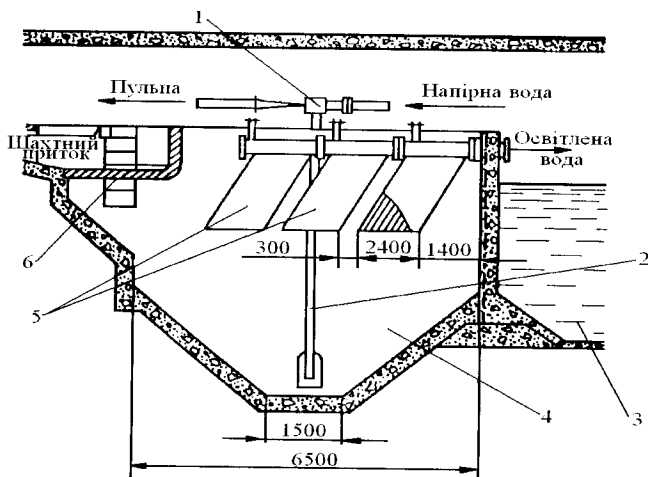


Рисунок 1.11 – Тонкошаровий відстійник в поєднанні з водозбірною камерою

1 – гідроелеваторна установка; 2 – всмоктувальна труба гідроелеватора; 3 – водозбірна камера; 4 – шламонакопичувач; 5 – похилі направляючі пластини камери освітлення; 6 – решітка.

По мірі накопичення осаду у відстійнику його відсмоктують за допомогою гідроелеватора і направляють в відпрацьовані гірничі виробки, або через згущувач – у вагони з сітчастим дном для зневоднення і подальшого використання.

Освітлена вода після відстійника змішується з умовно чистою, незараженою і відводиться за допомогою насосів на поверхню для доочищення, використання у виробництві або скиду у поверхневі водойми.

1.2.7 Забруднення повітряного простору та заходи по його зменшенню

Найістотніше забруднення повітряного басейну у вугільній промисловості відбувається внаслідок функціонування низькоефективних аспіраційних систем підприємств зі збагачення та брикетування вугілля, промислових та комунально-побутових котелень, при добуванні вугілля відкритим способом, що включає буріння, вибухові роботи, завантаження і транспортування, також в результаті дегазації шахтного простору та горіння породних відвалів. Викиди підприємств забруднюють атмосферне повітря в радіусі декількох десятків км, негативно діючи на навколишнє середовище.

Основним призначенням аспіраційних систем вуглезбагачувальних та кам'яновугільних брикетних фабрик є відведення запиленого повітря від грохоту, дробарки, різного виду пересипання вугілля (в вуглеприймальну яму, з конвеєра на конвеєр). Незважаючи на оснащення аспіраційних систем пиловловлюючими установками (скрубери, циклони, тканинні фільтри,

електрофільтри), вони залишаються значними джерелами викиду забруднюючих речовин в атмосферу.

Що стосується забруднення повітря пилогазовими речовинами при відкритій розробці вугілля, то їх виділення і надходження з кар'єрів до атмосфери найчастіше не попереджаються відповідними заходами. При вибухах в розрізах середньої потужності утворюється до 1400 кг пилу і 300 м³ СО. В процесі виїмки і навантаження вугілля екскаваторами інтенсивність пилового викиду може досягти 8,5-11,5 г/с [13].

Відкриті складські споруди для вугілля також є одним з джерел пилоутворення. Радикальним заходом для зменшення забруднення атмосфери є використання комплексу закритих складів силосного типу для групи шахт і збагачувальних фабрик. Скорочення викидів пилу при навантаженні вугілля у вагони також можна досягти при його зрошенні перед відправкою до споживача, проте зволоження вугілля до 8 % і більше призводить до пробуксовування конвеєрних стрічок та забивання бункерів пилом.

При транспортуванні вугілля користувачу дуже часто застосовують відкриті вагони-платформи, баржі. В процесі руху цих засобів вітром здуваються дрібні частки вугілля і забруднюють прилеглу до шляхів перевезення територію. Лише з-під вагону ємкістю 60 т при швидкості руху 60 км/год втрачається 1,02 т вугілля. Потрапляючи на ґрунт, він розноситься вітрами, несеться дощем і снігом, поступає у водоймища і забруднює їх. З екологічної точки зору вугілля краще транспортувати по закритому пневмопроводу, хоча економічно цей спосіб виправдовує себе лише на відстані до 24 км. В разі використання пневмопроводу необхідно передбачати побудову підприємств паливно-енергетичної та металургійної промисловості, як найбільших споживачів палива, наближено до вугільних шахт та кар'єрів.

Забруднення атмосфери рудничними газами при вентиляції шахт є наслідком утворення метану, оксиду вуглецю та пилу в період експлуатації шахти. В підземних гірничих виробках метан виділяється з порушеного вугілля, з оголених поверхонь вугільних пластів вироблених просторів. Оксид вуглецю утворюється при проведенні вибухових робіт, рудничних пожежах, вибухах метану і вугільного пилу. Інтенсивне утворення пилу відбувається при бурінні шпурів, підриванні та прибиранні підірваної маси, навантаженні, транспортуванні та перевантаженні вугілля і породи, роботі прохідницьких і виїмкових комбайнів, агрегатів, стругів, врубових машин.

Для зменшення утворення оксиду вуглецю потрібно застосовувати вибухові речовини з нульовим кисневим балансом та виключати вугільний дріб'язок при виготовленні забійки шпурів.

Щоб попередити значне пилоутворення, в шахтах попередньо зволожують пласти, що сприяє зниженню запиленості повітря на 50-80 %, а також застосовують мокре буріння та буріння з відсмоктуванням пилу. Також створюють пінно-повітряні та повітряно-водяні завіси для зниження розповсюдження пилу у шахтних виробках. Загалом забруднені повітряні потоки, рухаючись в вироблених просторах шахти, самоочищуються. Проте

підвищені концентрації пилу спостерігаються у вентиляційних потоках, які рухаються через скіпові стовбури під час завантаження і розвантаження вугілля [7].

Надходження шахтних газів на поверхню, переважно метану, може відбуватися в результаті просочування по тріщинах в гірських породах та в місцях обвалення при засипці стовбурів ліквідованих шахт. Міграція метану може підсилюватись при підйомі рівня підземних вод. Газ може накопичуватись в підвалах, підпіллях, погребях, в житлових і виробничих приміщеннях. Наслідком цього можуть бути вибух метану та отруєння людей з летальним результатом. Для уникнення таких ситуацій необхідно проводити буріння свердловин з поверхні з метою дегазації вироблених просторів закритих шахт.

Пуста порода разом з домішками вугілля і сірчистими речовинами після їх підйому на поверхню і розміщенні у відвалах (териконах) утворюють масу, яка схильна до окиснення, внаслідок чого відбувається її самонагрівання і самозаймання. Це призводить до забруднення атмосфери шкідливими газами і, насамперед, сірчистими сполуками. Сприяють займанню відвальної суміші відповідна форма териконів і наявність в них до 20 % вуглистої речовини. Займання прискорюється, якщо суміш розміщується у верхній частині терикону, де є достатній приплив повітря. Внаслідок дії на поверхню відвалу температури, опадів, вітру, внутрішнього тепла великі шматки породи розсипаються до розмірів пилу, який в суху погоду здувається вітром, забруднює повітря і прилеглої землі.

Більше тисячі териконів знаходиться в Донбасі, Дніпропетровській, Львівській і Волинській областях. У Донбасі вони займають близько 4 тисяч га родючих земель. В надрах териконів тліє вогнище, температура якого 600-800 °С. У дощі і при таненні снігів вона підвищується, що може привести до вибуху. Максимальний рівень забруднення повітря викидами CO , SO_2 , NO_x , H_2S відмічений в радіусі 100-500 м. Горіння може продовжуватися протягом багатьох років [8].

Для зменшення горіння породних відвалів необхідно ефективно відділяти порожню породу від вугілля з запобіганням потрапляння вуглистої речовини у відвали. Для зниження повітряпроникності відвальну масу можна ущільнювати бульдозерами, котками та вкривати шаром слабоповітряпроникних ґрунтів, наприклад, глиною товщиною не менше 0,3 м.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 1.2

1. В якому випадку застосовують кар'єрний і шахтний способи видобування вугілля?
2. Які існують способи розробки гірських порід?
3. Які основні прояви негативного впливу на довкілля вугільної промисловості?

4. Яку шкоду навколишньому середовищу наносять попутно-забрані води?
5. Яким чином залежить кількість виробничо-технологічних стічних вод від глибини збагачення вугілля?
6. Де можна використовувати стічні води вугільної промисловості?
7. Які технології застосовують для освітлення та опріснення стічних вод?
8. Які напрямки зниження забрудненості шахтних вод можна рекомендувати для впровадження в підземних умовах?
9. Внаслідок яких технологічних процесів вугільної промисловості відбувається забруднення повітряного простору?
10. Які засоби для запобігання утворенню пилу застосовують у вироблених просторах шахти?
11. Які способи використовуються для зменшення накопичення метану на вугільних шахтах?
12. Як зменшити утворення оксидів вуглецю та азоту при вибухових очисних роботах?
13. Які існують засоби боротьби із займанням териконів?
14. Як можна попереджувати неорганізований вихід метану з ліквідованих шахт?

1.3 ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ І ЙОГО ПОПЕРЕДЖЕННЯ

При спалюванні вугілля на теплових електростанціях відбувається значне забруднення атмосфери, при цьому в навколишнє середовище викидається величезна кількість летючої золи, оксидів азоту, вуглецю і сірки, забруднюючих річки і ґрунт. При спалюванні вугілля середня запиленість димових газів складає 10-50 г/м³. Хімічний склад пилу (золи) залежить від родовища вугілля, товщі пласта, вмісту в вугіллі порожньої породи. Пил складається, як правило, з SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O і містить мікродомішки сполук ванадію, ртуті, свинцю, миш'яку, радіоактивні і канцерогенні речовини. Дисперсний склад пилу залежить від способу помелу і марки вугілля. Розмір часток коливається від 5 до 60 мкм. До складу димових газів входить SO₂, що утворюється в результаті окислення сірки, яка міститься у вугіллі в межах від 0,3 до 8 %. Оксиди азоту NO_x утворюються при високих температурах в топці котла в результаті взаємодії азоту і кисню, що містяться в повітрі. Концентрація NO_x в димових газах залежить від максимальної температури в топці. Димові гази містять CO, який утворюється в результаті неповного згоряння палива [2].

При спалюванні мазуту запиленість димових газів становить 20-50 мг/м³. Димові гази містять SO₂, концентрація якого залежить від вмісту сірки в мазуті, який коливається в межах від 0,3 до 2,8 %. Так само, як і при спалюванні вугілля, відбувається утворення і викид NO_x і CO.

При спалюванні природного газу викидів золи не відбувається, викиди з'єднань сірки незначні. Мають місце виникнення та викиди CO і NO_x .

На рис.1.12 представлений матеріальний баланс Бурштинської вугільної ТЕС потужністю 2400 МВт, що працює на антрациті (т/рік). Бурштинська ТЕС являється потужним джерелом викидів шкідливих хімічних речовин у атмосферу [14]. Викиди з двох 250-метрових й однієї 180-метрової труб розносять пануючі в цій місцевості західні та північно-західні вітри на відстані до 100 км. У 2009 році зафіксовано викиди 190,9 тис. т шкідливих речовин - це конкретно 20,5 тис. т твердих частинок, 159,9 тис. т сірчистого ангідриду, 11-12 тис. т діоксиду азоту і 0,93 тис. т оксиду вуглецю.

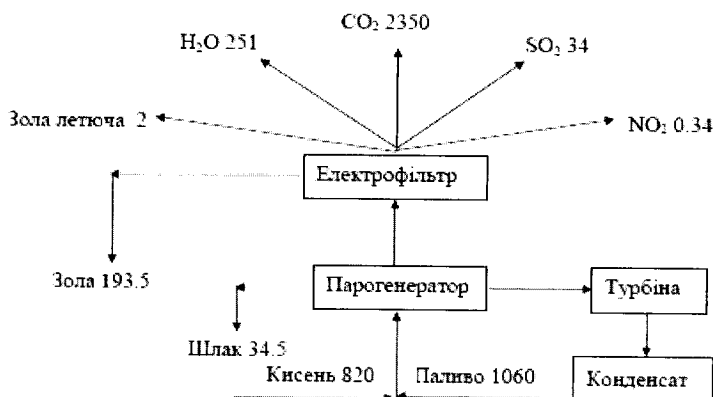


Рисунок 1.12 - Матеріальний баланс вугільної ТЕС потужністю 2400 МВт

Тверді частинки від спалювання вугілля в кількості 25,7 % від усього забруднення, які не вловило газоочисне обладнання, осідають у 30-кілометровому радіусі навколо станції.

Щорічно в атмосферу викидається понад 250 млн.т золи і 60 млн.т сірчистого ангідриду. Сліди золи знайдені навіть в Антарктиді. За оцінкою групи вчених з Пітсбургського університету в східних штатах США щорічно вмирає 21000 осіб від забруднення навколишнього середовища, яке відбувається при функціонуванні 266 ТЕС, що знаходяться в цьому районі. На сьогоднішній день в Україні працюють 15 ТЕС. В результаті роботи вугільних ТЕС в атмосферу викидається CO_2 , концентрація якого збільшується приблизно на 0,25 % на рік. У зв'язку з цим деякі вчені припускають, що збільшення вмісту вуглекислого газу може призвести до глобального потепління за рахунок парникового ефекту. Проте, якщо виходити з рівня споживання паливно-енергетичних ресурсів 2000 року в усьому світі в кількості 30 млрд т умовного палива на рік і вважати, що вся енергія розсіюється в навколишньому середовищі, то при теплоті згоряння умовного палива 29 300 кДж/кг можна оцінити валовий викид теплової

енергії в кількості 900 ексаджоулів на рік (префікс «екса» означає 10^{18}). Водночас основне природне джерело теплової енергії – сонячна енергія – становить $2,4 \times 10^6$ ЕДж/рік. Отже, розмір антропогенного теплового забруднення не перевищує 0,04 % від кількості сонячної енергії, що надходить до поверхні Землі. Це означає, що прямі теплові викиди енергетичних об'єктів не можуть вплинути на тепловий баланс у глобальних масштабах.

Однак вони можуть змінити локальний тепловий баланс в атмосфері і гідросфері, що є причиною зміни мікроклімату в місцях високої концентрації енерговиробництва та енергоспоживання. Відомий феномен перевищення температури повітря у великих містах порівняно із сільською місцевістю на 2-3 °С. Він пов'язаний з утворенням областей з підвищеним локальним викидом теплової енергії в атмосферу – так званих «островів теплоти». Такі «острови теплоти» нестійкі в часі через вплив вітру та інших атмосферних факторів [2].

Наприкінці ХХ ст. на Землі сформувалася велика кількість регіонів із питомим тепловиділенням в діапазоні 10–100 Вт/м² площею 10^4 – 10^5 км², а також окремі регіони з питомим тепловиділенням до 200 Вт/м² площею близько 100 км². Основний результат теплового впливу в цих регіонах полягає в утворенні стійкого (майже стаціонарного) просторового «купола» повітря з вищою температурою – на 1-4 °С вище рівноважної природної температури.

Викиди оксидів сірки та азоту призводять до випадання «кислотних» дощів і закислення ґрунтів та водойм. Разом з вугіллям на ТЕС потрапляють порожні породи, що містять радіоактивні елементи, і тому частинки золи, сажі, що вилітають з труб, є слаборадіоактивними.

Викиди ТЕС у вигляді частинок золи і шлаків забруднюють сільськогосподарські землі, водойми, викликають корозію деталей машин. Як правило, більшою мірою забруднюють навколишнє середовище сільські та районні котельні, оскільки вони найчастіше не забезпечені системами очищення газових викидів і переробки золошлакових відходів.

Стічні води ТЕС і зливові стоки з їх територій забруднені ванадієм, нікелем, фтором, фенолом, нафтопродуктами, при скиданні у водойми значно погіршують якість води. Крім того, теплове забруднення провокує «цвітіння» водойм, зменшує здатність газів розчинятися у воді, при цьому збільшується рН і швидкість розкладання речовин, які легко окислюються. Швидкість фотосинтезу в такій воді різко зменшується. Зменшити забруднення водойм ТЕС можна створенням водоймищ-охолоджувачів для захисту водного басейну від теплового забруднення і замкнутих водооборотних циклів, використанням для цієї мети малопродуктивних озер, а також охолодженням води перед її скиданням у водойми.

1.3.1 Підвищення ефективності спалювання органічного палива та зменшення екологічного забруднення навколишнього середовища за рахунок суттєвого зниження викидів оксидів азоту

Відомі методи, а саме, зменшення надлишку повітря (менше 1,04-1,14), зовнішня рециркуляція попередньо охолоджених газів з хвостової частини котла в дуттьове повітря (20-25 %), дво- та трьохстадійне спалювання палива, або ж комбінація цих методів можуть зменшити утворення NO_x на 5-60 % [15]. Наразі в інженерній практиці отримали суттєвий розвиток мембранні методи для попередньої підготовки атмосферного повітря перед його подачею в топку котельного агрегату. Ця підготовка полягає в тому, що атмосферне повітря подається в мембранний блок, на виході з якого отримують суміш, збагачену киснем, яка іде в топку котельного агрегату на спалювання мазуту. Друга частина повітря, збагачена атмосферним азотом, може подаватися в газовий цикл через сорочку охолодження для нагріву, після попереднього стиснення, для подальшого розширення в газовій турбіні, тобто для формування робочого середовища для газового циклу генерації електроенергії. В іншому випадку можливий викид збагаченого азотом повітря в атмосферу. Найбільш ефективними по коефіцієнту проникності для створення генераторів кисню та азоту є нанокомпозитні полімер-неорганічні мембрани на основі тетрабром-біс-полікарбонату і поліефірміду (ULTEM), селективність яких (відношення коефіцієнтів проникності у Баррерах для основних компонентів повітря - кисню та азоту) лежить в межах 7-13. Це дозволяє отримати збагачене киснем повітря з його вмістом 45-50 об.%, а збагачене азотом - з чистотою 95 об.%. Збільшення вмісту кисню у повітрі породжує переваги в таких процесах, де інертний азот відіграє роль баласту. Переваги проявляються навіть за досить помірних ступенів збагачення. Збагачене киснем повітря навіть до 30 об.% буде містити на 40 % менше азоту на одиницю об'єму кисню.

Оснащення енергоблоків мембранними розділювачами повітря характеризується незначними капітальними та експлуатаційними затратами. Використання збагаченого киснем атмосферного повітря для здійснення процесу спалювання мазуту приводить до зменшення об'єму шкідливих викидів, оскільки відпадає необхідність підтримання коефіцієнта необхідного надлишку повітря, яке подається на горіння, та необхідність рециркуляції димових газів. Тепер ефективність спалювання досягається при значно меншому об'ємі збагаченого киснем атмосферного повітря, з другого боку, в повітряній суміші міститься значно менше атмосферного азоту, тим самим менша кількість шкідливих оксидів азоту може утворитись при тих же значеннях температури у факелі.

При такому, на перший погляд, нетрадиційному підході реалізується найбільш ефективний спосіб боротьби з викидами оксидів азоту. Одночасно з цим на 10 % збільшується потужність енергетичної установки.

1.3.2 Тонке доочищення димових газів ТЕС від часток летючої золи

Виходячи з можливого попереднього видалення основної маси летючої золи в сухих пилоосаджувачах різного типу та відповідно зниження концентрації твердих часток в викидах, а також враховуючи можливість залипання смолистими речовинами рукавів тканинного фільтру, доцільно використовувати доочищення викидів в батарейному циклоні типу БЦ-2 (рис.1.13) відповідно таким умовам [15]:

- доцільність використання циклону при температурі 200-300 °С, тобто на 20-25 °С вище точки роси, в залежності від того, де буде змонтовано

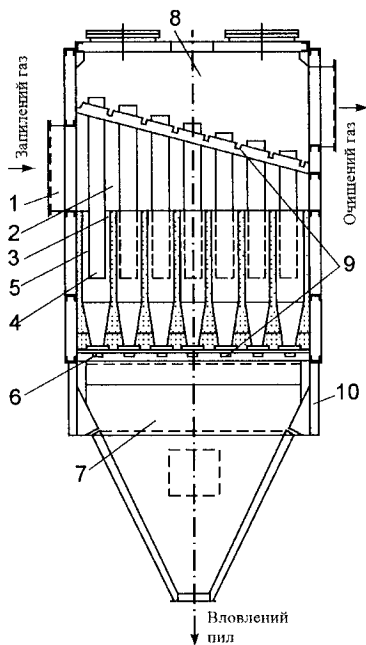


Рисунок 1.13 - Схема батарейного циклона

1 – вхідний патрубок; 2 – розподільна камера; 3 – циклонні елементи; 4 – вихлопні труби; 5 – направляючі апарати; 6 – пиловідвідні отвори; 7 – бункер для збору пилу; 8 – камера очищеного газу; 9 – опорні решітки; 10 - опорний пояс.

обладнання - всередині приміщення чи назовні. При зниженні температури до точки роси буде відбуватися швидка корозія обладнання, так як присутній в газах оксид ванадію є каталізатором окислення діоксиду сірки в триокид сірки та утворення парів сірчаної кислоти:



- можливість рекуперації тепла при охолодженні газів до 200-300 °С в разі використання кожухотрубного теплообмінника для підігріву збагаченого киснем атмосферного повітря перед подачею в котельний агрегат;
- доречно встановлення вентилятора після батарейного циклону перед подачею на інше газоочисне обладнання, так як існує небезпека загоряння і вибуху горючого і вибухонебезпечного пилу;
- горючий та вибухонебезпечний пил необхідно безперервно видаляти з бункеру транспортуванням стрічковим або шнековим транспортером;
- кут нахилу стінок бункеру приймати більшим за кут природного скосу (55-60 °), розміри випускного отвору бункеру повинні забезпечити нормальне вивантаження пилу;
- необхідною умовою є герметичність пиловловлювачів, а також з'єднань з підвідними і відвідними трубопроводами, герметичність розвантажувальних отворів.

Газ, що очищується в батарейному циклоні, через вхідний патрубок 1 поступає в розподільну камеру 2, звідки він входить в кільцеві зазори між корпусами елементів 3 і вихлопними трубами 4. У цих зазорах встановлені направляючі апарати 5, що закручують потік газів. Уловлена зола або пил через пиловідвідні отвори 6 поступає в загальний бункер збору пилу 7. Знепилений газ через вихлопні труби поступає в камеру очищеного газу 8. Для кріплення корпусів елементів і вихлопних труб служать відповідно нижня і верхня 9 опорні решітки. Весь апарат вмонтовується на опорному поясі 10.

1.3.3 Шляхи очищення викидів ТЕС від діоксиду сірки

З ТЕС викидається найбільша кількість сірчистого ангідриду. Для вилучення сірчистого ангідриду з димових газів застосовуються абсорбційні і адсорбційні методи, окислення сірчистого ангідриду на ванадієвому каталізаторі; окислення в рідкій фазі до сірчаного ангідриду за допомогою перекису водню, озону та азотної кислоти.

Найбільш поширеними є абсорбційні методи, в яких як поглиначі застосовуються вода, гідроксид амонію, суспензія оксиду магнію і сульфату магнію у водному розчині сульфат-бісульфіт-сульфат магнію, гашене вапно, водний розчин кальцинованої соди, ароматичні аміни. Відпрацьовані сорбенти піддаються регенерації і повертаються в процес, або вони беруть участь в отриманні кінцевого товарного продукту - рідкого сірчаного ангідриду, олеуму, сірчаної, сірчистої кислот або їх солей [14].

Менш поширені адсорбційні методи. Їх рекомендують у випадках, коли в газах є не більше 0,1-0,15 % SO₂, немає пилу і домішок, забруднюючих або руйнуючих адсорбент. Як адсорбенти застосовуються активне вугілля,

срібно-марганцеві композиції, складні сорбенти на основі оксидів алюмінію, заліза, кобальту.

Для тонкого очищення димових газів від SO_2 економічно доцільно використовувати адсорбційний метод в стаціонарному шарі адсорбенту з економічно ефективним шляхом регенерації [16]. В якості адсорбенту можливе використовувати вугілля сірчисто-калієвої активації СКТ-2 марки А, модифіковане йодистим або хлористим калієм (1 % від маси вугілля). При достатній концентрації кисню в димових газах та проведенні стадії адсорбції при температурі 80-110 °C та швидкості 0,25-0,3 м/с поглинання SO_2 супроводжується окисненням його в триоксид сірки:



Регенерація проводиться промивкою водою або розчином сірчаної кислоти, що приводить до отримання кислоти відповідної концентрації, величина якої буде залежати від умов промивки та послідовного концентрування отриманого розчину. Сушку адсорбенту проводять потоком очищеного газу. Для проведення безперервного процесу адсорбційна установка повинна включати не менше двох адсорберів. При такому проведенні процесу час регенерації адсорбенту не повинен перевищувати часу адсорбції.

При цьому будуть відбуватися такі позитивні процеси, як:

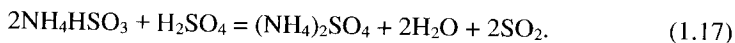
- економічна ефективність процесу забезпечується можливістю використання розчину сірчаної кислоти для травлення деталей в металообробних виробництвах;
- одночасно будуть сорбуватись липкі смолисті речовини, залишковий пил, а також пари сірчаної кислоти, що будуть утворюватись при охолодженні газів;
- можливість рекуперації тепла при охолодженні газів до 80-110 °C в разі використання кожухотрубного теплообмінника для концентрування отриманого розчину сірчаної кислоти;
- відпрацьований адсорбент можливо спалити в топці котла, при цьому не потрібно вивозити його на шламосховище або захоронувати.

Каталітичні способи (часто із застосуванням ванадієвих каталізаторів) прийняті тільки для газів, що не містять пилу і каталізаторних отрут. Вони мало прийнятні для очищення газів ТЕС. Окислення можна здійснювати і в розчинах - при наявності каталізаторів або перекисом водню, озоном, азотною кислотою.

Адсорбційні аміачні методи очищення газів засновані на взаємодії SO_2 з водними розчинами сульфату амонію:



Отриманий бісульфіт амонію розкладають аміачно-сірчанокислотним методом, який базується на обробці бісульфіту амонію сірчаною кислотою:



Технологічна схема зазначеного методу очищення газів від SO_2 наведена на рис.1.14. Основним апаратом установки є абсорбер розпилюючого типу (АРТ). Газ, що містить 0.1-0.3% SO_2 , надходить у верхню частину АРТ, що складається з 3-х зон: розпилюючої, абсорбційної і сепараційної. У верхній розпилюючій зоні встановлено 7 розпилюючих конусів. Газ надходить в апарат 1 зверху зі швидкістю 20-25 м/хв і проходить через розпилюючі конуси, до яких підводять поглинаючий розчин. За рахунок великої швидкості руху газу відбувається розпорошення робочого розчину, в результаті чого досягається тісний контакт між газовою і рідкою фазою [14].

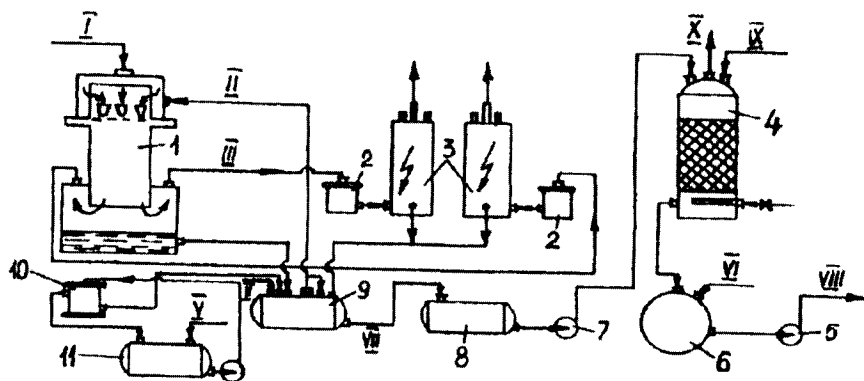


Рисунок 1.14 - Технологічна схема аміачно-кислотного методу очищення газів від SO_2 із застосуванням абсорбера розпилюючого типу (АРТ)

1 – АРТ; 2 – краплевлловлювач; 3 – електрофільтри; 4 – колона розкладання; 5, 7 – насоси; 6 – збірник сульфату амонію; 8, 9, 11 – збірник аміачної води; 10 – витратний бак. Потoki: I – газ на очищення; II – поглинаючий розчин; III – газ, очищений від SO_2 ; IV – вода; V, VI – розчин аміаку; VII – насичений розчин; VIII – сульфат амонію; IX – сірчана кислота; X – 100 % SO_2 .

Абсорбція SO_2 сульфітом амонію відбувається в середній частині колони. Сульфіт і бісульфіт амонію, що утворюється у вигляді розчину, надходить у нижню сепараційну частину апарату, де краплі рідини відділяються від газу. Очищений від SO_2 газ проходить краплевлловлювачі 2 і через електрофільтри 3 викидається в атмосферу. Сульфіт-бісульфітний розчин амонію, що збирається в нижній частині АРТ, направляється в збірник 9. Сюди ж надходить концентрат з електрофільтрів і свіжий розчин аміаку з

ємності 11. Стабілізований по концентрації поглинаючий розчин знову подається на зрошення АРТ. Коли концентрація сульфїт-бісульфїтних солей в поглинаючому розчині досягає 500-600 г/дм³, його з ємності 9 періодично відводять до збірника 8, звідки насосом 7 подають на зрошення колони розкладання 4. 100 %-ий SO₂, що виділяється, відводиться з колони і використовується для отримання сірчаної кислоти або надходить на склад. Розчин сульфату амонію з кубової частини колони 4 направляють в ємність 6, звідки після нейтралізації аміачною водою насосом 5 подається на склад готової продукції.

Одним з методів зменшення концентрації шкідливих речовин в атмосфері є розсіювання газових викидів. Цей метод не є ефективним способом захисту атмосфери від забруднень, однак при сучасному стані розвитку процесів очищення газів ним дуже часто користуються, щоб хоча б знизити концентрацію SO₂ в районі викиду.

1.3.4 Характеристика золошлакових відходів

Золошлакові відходи утворюються при спалюванні твердого палива в топках теплових електростанцій при температурі в котельній камері 1200-1700 °С. Вихід золошлакових відходів залежить від виду палива і становить в бурому вугіллі 10-15 %, в кам'яному 3-40 %, в горючих сланцях 50-80 %, мазуті 0,15-0,20 %. Паливо спалюють у вигляді дрібних шматків або в пилоподібному стані, відходи утворюються відповідно у вигляді шлаку або золи. Золу вловлюють за допомогою води в спеціальних бункерах і видаляють у вигляді пульпи гідротранспортом в золовідвали. Шлаки гранулюють шляхом швидкого охолодження водою і видаляють у відвали сухим або гідралічним способом. Зола являє собою тонкодисперсний матеріал і складається з частинок крупністю 0,1-0,005 мм. Крупність частинок шлаку - 20-30 мм. Для нього характерна склоподібна структура [2,17].

Хімічний склад золошлакових відходів залежить від мінеральної складової палива і коливається залежно від родовищ вугілля. Приблизний вміст основних оксидів у золошлакових відходах: SiO₂ 37-63 %, Al₂O₃ 9-37 %, Fe₂O₃ 4-17 %, CaO 1-32 %, MgO 0,1-5 %, SO₃ 0,05-2,5 %. У золі присутнє незгоріле паливо до 6-7 % і більше, в шлаках, як правило, воно відсутнє. У золошлакових відходах також концентруються радіонукліди. При використанні їх для виробництва будівельних матеріалів необхідно здійснювати контроль за їх вмістом. Склад зольних відходів Придніпровської ТЕС наведено в табл.1.8.

При оцінці золошлакових відходів як сировини для будівельних матеріалів важливою характеристикою їх хімічного складу є співвідношення основних і кислотних оксидів - модуль основності:

$$M_0 = (CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3), \quad (1.18)$$

Таблиця 1.8 - Вміст оксидів в зольних відходах Придніпровської ТЕС

Оксиди	Шлак	Зола
Кремнію	53,8	45,3
Алюмінію	24,6	20,8
Заліза	14,5	27,7
Кальцію	1,9	2,5
Магнію	1,1	1,1
Натрію і вода	4,0	26

при $M_0 > 1$ шлаки відносяться до основних, при $M_0 < 1$ - до кислих. Більшість золошлаків ТЕС - кислі.

Істинна щільність золошлаків залежно від хіміко-мінералогічного складу коливається в межах 1800-2400 кг/м³, насипна 600-1100 кг/м³.

1.3.5 Використання відходів вуглезбагачення, золи та шлаків ТЕС

Перспективним напрямком утилізації відходів вуглезбагачення є виробництво будівельних матеріалів і, в першу чергу, пористого наповнювача (аглопориту) і цегли. У даному напрямку вже працюють заводи Запорізького і Луганського трестів будівельних матеріалів [2].

Вуглезбагачувальні фабрики скидають у відвали більше 6,5 млн. т на рік вуглевмісної породи. Вона являє собою вугільний пил з вологовмістом до 10 %, вмістом оксиду кремнію до 60 %. Ця порода знаходить застосування при виробництві глиняної цегли пластичного формування. У малопластичну глиняну сихту треба вводити 10 % вуглевмісної породи, а в високопластичну - до 15 %. Використання відходів вуглезбагачення як палива та добавки при виготовленні керамічних виробів сприяє скороченню до 50-70 кг умовного палива на 1000 шт. цегли і підвищенню міцності більше ніж в 10 разів. Задовільні дані отримані з використання відходів вуглезбагачення при виробництві шлакопортландцементу, керамічних виробів, штучних пористих наповнювачів для легких бетонів, місцевих в'язучих, аглопориту, цегли, що значно економічніше, ніж використання традиційної сировини - глини.

Зола і шлак є великотонажними відходами. Так, наприклад, теплова електростанція потужністю 1 млн кВт за добу спалює близько 10 000 т вугілля, при цьому утворюється близько 1000 т золи та шлаку. Золошлакові відвали займають тисячі гектарів земель, придатних для використання в сільському господарстві. Ними забруднюються ґрунти, поверхневі, підземні води і особливо повітряний басейн. Золошлакові відходи є цінною вторинною мінеральною сировиною. Зола і шлак володіють гідравлічною активністю і можуть використовуватися для виробництва безклінкерних в'язучих, в якості сировинних компонентів для отримання цементного клінкеру і як добавки до цементів. З безклінкерних в'язучих найбільш відомий вапняно-зольний цемент, одержуваний спільним помелом золи і вапна. Склад вапняно-зольних цементів залежить від вмісту в золі активного

оксиду кальцію, оптимальна кількість вапна в цьому цементі складає 10-40 %. Золи і шлаки використовують як добавки при виробництві портландцементу. Присутність у складі золи незгорілого палива призводить до зниження його витрати при виробництві цементу. У портландцемент додають до 15 % золошлаку, в пуцолановий - до 25-40 %. Введення золи в цемент знижує його міцність в початкові терміни твердіння, а при тривалих термінах твердіння міцність цементів із золою стає більш високою.

Одним з найбільш перспективних напрямків утилізації золошлакових відходів є виробництво з них пористих заповнювачів для легких бетонів. Дрібний заповнювач може бути замінений золою. В якості крупних заповнювачів застосовують щебінь з паливних шлаків, аглопорит на основі золи, зольний випалювальний і безвипалювальний гравій та глинозольний керамзит.

Шлаки, що використовуються для виробництва щебеню, повинні бути стійкі до розпаду. При повільному охолодженні шлаків поряд з утворенням мінералів можуть відбуватися поліморфні перетворення, що призводить до розпаду і мимовільного перетворення шматків шлаку в порошок. Для запобігання розпаду паливні шлаки рекомендується застосовувати після тривалого (3-6 місяців) вилежування у відвалах, в результаті чого в них гаситься вільний оксид кальцію, частково вилугуюються солі і окислюються паливні залишки.

Паливні шлаки і зола є сировиною для виробництва штучного пористого заповнювача - аглопориту. По звичайній технології його отримують у вигляді щебеню спіканням глинистих порід або різних відходів на решітках агломераційних машин і подальшим дробленням спеченого коржа. Випал шихти, що складається з сировини, палива, добавок і води, проводять газами при температурі 900-1200 °С. При цьому в шарі шихти послідовно протікають процеси випаровування вологи, підігріву шихти, горіння палива, спікання і спучування вихідної сировини, охолодження готового аглопориту. Залежно від складу, способу підготовки шихти та умов її термічної обробки отримують або пористі брили, що піддаються дробленню на щебінь (5-10 мм) і пісок (до 5 мм), або окремі гранули аглопоритового гравію (10-20 мм), що не спеклися. Як сировина для виробництва аглопориту найкраще служать золи ТЕС сухого і мокрого видалення, що характеризуються високими коефіцієнтами спучування і інтервалом плавкості, а також значним вмістом незгорілих частинок вугілля.

Глинозольний керамзит отримують швидким спученням і спіканням в обертових печах гранул, сформованих із суміші глини і золи. При такому випалюванні глиниста речовина спучується, утворюючи матеріал з дрібнопористою структурою, що володіє високою міцністю і хорошими теплозахисними властивостями. Розроблено технології виготовлення випалювального і безвипалювального зольного гравію, що дозволяють використовувати практично будь-які золи, одержані від спалювання різних видів вугілля. Випалювальний гравій отримують скачуванням золи і

подальшим його випалюванням при температурі 1200 °С, безвипалювальний передбачає попередню грануляцію вологої суміші золи і в'язучих з подальшим пропарюванням в камері при 95 °С.

Встановлено ефективність введення золи до 20-30 % замість цементу при виготовленні бетонів і розчинів. Особливо доцільно введення золи в бетон гідротехнічних споруд. Наприклад, зола використовувалася при будівництві Дністровського гідровузла.

Золошлакові відходи використовують для виробництва силікатної цегли, замість вапна і піску, при цьому витрата вапна знижується на 10-50 %, піску на 20-30 %. Така цегла має більш низьку щільність, ніж звичайна.

Паливні зола і шлак застосовуються в якості збіднюючих і вигораючих добавок у виробництві керамічних виробів на основі глинистих матеріалів, а також в якості основної сировини для виготовлення зольної кераміки. Так, на звичайному обладнанні цегельних заводів може бути виготовлена зольна цегла з маси, що складається з золи, шлаку, натрієвого рідкого скла в кількості 3 % за об'ємом. Зольна кераміка характеризується високою кислотостійкістю, низькою стираністю, високою хімічною і термічною стійкістю.

З паливних золошлаків отримують плавлені матеріали: шлакову пемзу і вату. Розроблено технологію виробництва високотемпературної мінеральної вати методом плавки в електродуговій печі. Цей матеріал використовується для ізоляції поверхонь з температурою до 900-1000 °С. Також можливе отримання скла, архітектурно-будівельних виробів і облицзовальних плиток.

Завдяки великій питомій поверхні та вмісту вуглецю, зола є хорошим адсорбентом для ряду органічних речовин, що забруднюють промислові води, наприклад, фенолу. Зола здатна знебарвити стічні води, усунути їх неприємний запах і смак, а також очистити від бактерій. Присутній у золі кальцій можна застосовувати для зв'язування фосфору. Фосфор сприяє розвитку водної флори. Зв'язування його в важкорозчинні фосфати кальцію призупиняє цей процес. При додаванні золи з розрахунку 1 г/дм³ було зафіксовано зниження вмісту фосфатів на 88-95 %, зменшення кількості завислих часток і видалення органічних забруднень на 60-70 %. З летючої золи ТЕС і рідкого скла польські хіміки з Слущького педагогічного інституту отримали гранульований пористий матеріал «феманол». У фільтрах підготовки води для котлів він зв'язує залізо, нейтралізує кислотність і виводить до 75 % солей жорсткості. Шар в 30 см безвідмовно працює протягом 8 місяців.

Останнім часом золу ТЕС використовують для заповнення шахтних виробок. При цьому зола закачується в шахтні виробки через спеціальні свердловини в сухому і мокрому вигляді. Суха зола має високу водопоглинаючу здатність. Намокаючи, вона швидко твердне, при цьому розширюється, що в шахтній виробці призводить до утворення міцного масиву, що перешкоджає обвалам. Суха зола може використовуватись для ліквідації шахтних пожеж. При мокрому способі закачування зола утворює

твердий масив, через який не проникає повітря, при цьому максимальний вміст води в пульпі становить 75 % мас.

Одним з основних напрямків використання золошлакових матеріалів є застосування їх в дорожньому і аеродромному будівництві, в поєднанні з цементом або вапном для закріплення обломкових, піщаних і супіщаних ґрунтів. Найбільш прийнятними для цих цілей є золи сухого видалення і уловлювання, які додають в суміш в кількості 2,5-15 %. Золи використовують також як наповнювач для виробництва мастик рулонних покрівельних матеріалів [2].

Золи використовують в сільському господарстві для нейтралізації кислих ґрунтів. Особливо придатною для цієї мети є зола від спалювання палива, що містить підвищену кількість кальцію і магнію, а також калій, фосфор. Таку золу можна розглядати як комплексне добриво.

Золи застосовують як джерело отримання глинозему, при цьому практичний інтерес представляє зола, що містить 20-35 % глинозему.

Шлак використовують для засипання дамб, провалів, ярів, будівництва залізниць, ремонту автодоріг в кар'єрах, утеплення теплових і водогінних магістралей.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 1.3

1. Чим відрізняється склад димових газів при спалюванні вугілля, мазуту та природного газу?
2. Як впливають на довкілля викиди ТЕС?
3. Які існують шляхи підвищення ефективності спалювання органічного палива?
4. Які методи можна порекомендувати для зниження викидів оксидів азоту?
5. Яким способом можна доочистити димові гази ТЕС від летючої золи?
6. Який адсорбент найкраще поглинає сірчистий ангідрид з димових газів?
7. Які абсорбенти можна використовувати для очищення газу від сірчистого ангідриду?
8. Чим характеризується склад золошлакових відходів?
9. Як модуль основності золошлакових відходів впливає на використання їх в якості сировини для будівельних матеріалів?
10. Які існують перспективні напрями утилізації паливних шлаків?
11. В склад яких будівельних матеріалів допускається введення золи ТЕС сухого і мокрого видалення?
12. При виробництві яких будівельних матеріалів знаходять застосування відходи вуглезбагачення?

2 ВПЛИВ ПІДПРИЄМСТВ МЕТАЛУРГІЇ

НА ДОВКІЛЛЯ. ЗАХИСТ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

2.1 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ЧАВУНУ ТА СТАЛІ. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ТА ЇХ ВИРІШЕННЯ

На 2015 рік представниками підприємств чорної металургії в Україні були Азовсталь, АрселорМіттал Кривий ріг, Алчевський МК, Дніпровський МК ім.Дзержинського, Дніпровський МЗ ім.Петровського, Дніпроспецсталь, Донецький ЕМЗ, Донецьксталь, Єнакіївський МЗ, Запоріжсталь, Маріупольський МК ім.Ілліча. Крім основного виробництва, до складу металургійних комбінатів входять коксохімічний завод, агломераційна фабрика, завод будівельних матеріалів та інші допоміжні підприємства. На 2007 рік виробничі потужності підприємств чорної металургії України складали: чавун – 52, сталь – 54, готовий прокат – 41,5 млн. т [6]. На 2015 рік у зв'язку із загальним економічним падінням в країні випуск готової продукції скоротився в 2 рази (наразі ситуація внаслідок політичних подій значно погіршилась). За цими показниками Україна займала десяте (раніше п'яте) місце в світі після Китаю, Японії, США, Індії, Кореї, Росії, Німеччини, Туреччини, Бразилії. Роками накопичувалися системні проблеми, пов'язані з необхідністю технічного і технологічного переоснащення виробництва, покращення якості чорних металів, випуску нових видів сталі і прокату. Металургійні підприємства країни в порівнянні з розвиненими країнами світу характеризуються істотним технологічним відставанням і підвищеною енергоємністю. Їх обладнання сильно зношене, а технології морально застаріли. Залишається гострий дефіцит тонкого листа, білої жерсті, листа і труб з покриттям, нержавіючої сталі, сталі електротехнічного призначення, водопровідних труб та ін. Через це спостерігаються значні обсяги імпорту металопродукції. Це обумовлює необхідність реструктуризації металургійного виробництва, в результаті здійснення якої покращиться забезпеченість України металом власного виробництва. Важливе значення має скорочення витрат на випуск металу завдяки впровадженню більш прогресивних технологій. У доменному виробництві необхідно впроваджувати технології використання пиловугільного палива. У прокатному виробництві необхідно вводити розширення профільного і марочного асортименту продукції при одночасній реконструкції низки діючих прокатних станів. Такі заходи дають можливість значно поліпшити екологічну обстановку в районах з розвиненим металургійним виробництвом. Важливою проблемою, яка розв'язується значною мірою в результаті структурної перебудови, є зменшення потреби в паливі (більш ніж на 20 млн. т) та електроенергії (приблизно на 10 млрд. кВт-год) завдяки зниженню на 13 – 14 % питомих витрат палива на 1 т готового прокату. Практично вдвічі може зменшитися потреба в найдорожчому паливі – коксі, що дасть можливість вивести з експлуатації низку коксохімічних виробництв. Зараз в Україні діє близько 60 коксохімічних батарей на 14 коксохімічних

підприємствах виробничою потужністю 20 млн. т коксу на рік. Все це помітно буде покращувати екологічну обстановку в регіонах.

2.1.1 Доменне виробництво

В Україні вперше чавун зварили на Юзівському, нині Донецькому металургійному заводі в 1873 р. З чавуну відливають станини верстатів, зубчасті колеса, циліндри, корпуси електродвигунів, плити, деталі швейних, друкованих, сільськогосподарських, текстильних та інших машин. Чавуном називають сплав заліза з вуглецем з вмістом останнього 2,14 – 6,67 % [6,9]. Чавун виплавляють в доменних печах розплавленням шихти, що складається з залізної руди, палива і флюсів, з використанням гарячого повітря. З руди відновлюється залізо і з'єднується з вуглецем та іншими елементами.

Основними залізними рудами із вмістом заліза 25 – 72 % є магнітний залізняк (магнетит) Fe_3O_4 , червоний залізняк (гематит) Fe_2O_3 , бурий залізняк (лимоніт) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і шпатовий залізняк (сидерит) FeCO_3 . Порожня порода не вносить технологічних ускладнень в переробку, в той же час такі елементи, як фосфор, сірка, миш'як ускладнюють переробку та забруднюють метал.

У доменному виробництві як паливо використовують кокс, доменний, коксовий і природний газ, а також деревне вугілля. Найбільш часто використовують кам'яновугільний кокс, у складі якого є шлаки (10 – 13 %) і сірка (0,5 – 2 %). Найякісніший чавун отримують з використанням природного газу, оскільки він не містить шкідливих домішок і після згорання не утворює твердих залишків. Доменний газ – побічна продукція доменного процесу. Після очищення від пилу його використовують для нагрівання печей. Деревне вугілля використовують у незначній кількості, при цьому утворюється якісний і дорогий чавун.

Як флюси, в доменному процесі використовують карбонатні мінерали вапняк і доломіт, що сприяють виведенню кремнезему (SiO_2) – найбільш поширеного в рудах, а також сплавлених залишків породи, золи, палива та інших шкідливих компонентів, утворюючи з ними легкоплавкі комплексні сполуки - шлаки.

Для стабілізації перед плавкою руди, флюс і кокс попередньо обробляють: сортують за хімічним складом (усереднюють, змішуючи руди різного хімічного складу), подрібнюють, збагачують, брикетують або агломерують, обкочують. Найефективнішими вихідними матеріалами для доменного процесу є агломерат і котуни. Агломерація - процес спікання дрібних фракцій руди, рудного пилу, пилоподібних коксу та вапна. Продукт спікання називають офлюсованими агломератами. Виробництво чавуну з застосуванням агломерату підвищує продуктивність печей на 12 % і зменшує витрату коксу на 3 – 5 %. Котуни відрізняються від агломерату кулястою формою, підвищеною механічною міцністю і більшою концентрацією заліза.

Доменна піч (рис.2.1) – вертикальна піч шахтного типу висотою 30 – 50 м, яка складається з двох зрізаних конусів, які зіштовхуються своїми

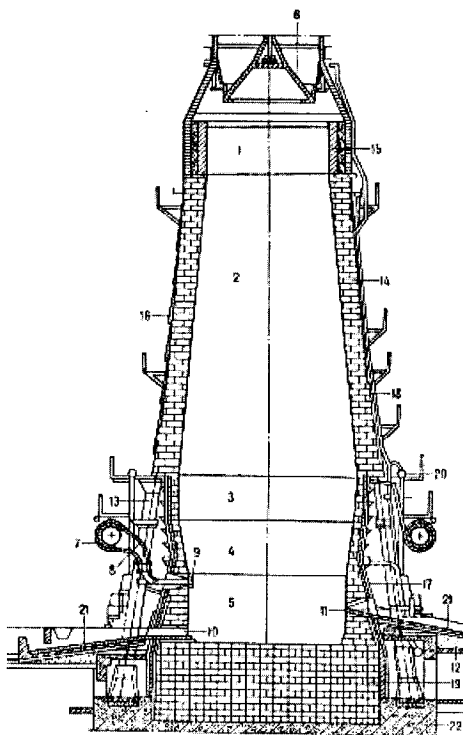


Рисунок 2.1 - Доменна піч

1 – колошник; 2 – шахта; 3 – циліндричний розпар; 4 – заплечики; 5 – горн; 6 – засипний апарат; 7 – кільцева труба для дугтя; 8 – рукав фурми; 9 – фурма; 10 – чавунна льотка; 11 – шлакова льотка; 12 – шлаковий жолоб; 13 – колона шахти; 14 – вогнестійка цегла; 15 – металевий захист колошника; 16 – кожух печі; 17 – вертикальний холодильник; 18 – горизонтальні холодильники; 19 – дно горна; 20 – кільцева водорозподільча труба; 21 – жолоби для чавуну та шлаку; 22 - фундамент.

основами. Сучасна домна викладена в середині вогнестійкою цеглою 14, а ззовні корпус печі окований товстолистовою сталлю – кожухом 16. Піч охолоджується водою, що надходить зі спеціальних холодильних установок 17,18. Внутрішній робочий простір домни поділяють на:

- колошник 1 з газовідвідними трубками, через який в довжину завантажують шихту за допомогою засипного апарату 6 певними порціями (колошами);
- шахту 2, що має профіль зрізаного конуса, розширеного донизу, що

полегшує опускання шихти і сприяє кращому поділу газів по поперечнику печі;

- циліндричний розпар 3;
- заплечики 4, що мають форму зрізаного конуса, зауженого донизу, щоб компоненти шихти, які не прореагували не надходили в горн до випускних льоткам;

- горн 5 - нижня циліндрична частина домни, у верхній частині якої знаходяться отвори (фурми) 9, через які в піч вдувають нагріте повітря. Фурм може бути до 60 в залежності від розмірів домни. На самому дні горна є отвір, який називається чавунною льоткою 10. Вище чавунної льотки з протилежного боку є шлакова льотка 11. Льотки призначені для випуску через них з печі чавуну і шлаку. Льотки за допомогою спеціального пристосування забивають вогнестійкою глиною, а коли потрібно випускати чавун або шлак з печі, в них знову пробивають отвори діаметром 50 – 60 мм.

- дно горна 19 називають подом або лещаддю;

- фундамент 22.

Впровадження останнім часом високотемпературного (1200 – 1300 °С) зволоженого і збагаченого киснем повітряного дуття дає можливість збільшити продуктивність домен і зменшити витрату палива.

2.1.2 Доменний процес

При виплавці чавуну в доменній печі мають місце такі основні процеси: горіння палива, відновлення заліза, коксування заліза і утворення чавуну, відновлення домішок, утворення шлаків, доменного газу і пилу (рис.2.2).

2.1.2.1 Горіння палива

Кисень дуття реагує з вуглецем палива з виділенням тепла [9]:



Температура в горні (IV) може досягати 1800 – 1900 °С. Діоксид вуглецю піднімається вгору, досягає розпеченого коксу і відновлюється, утворюючи оксид вуглецю:



2.1.2.2 Відновлення заліза

Залізо відновлюється з рудних оксидів заліза оксидом вуглецю CO і частково воднем, який утворюється від розкладання вологи повітря. Процеси відновлення йдуть послідовно [9]:

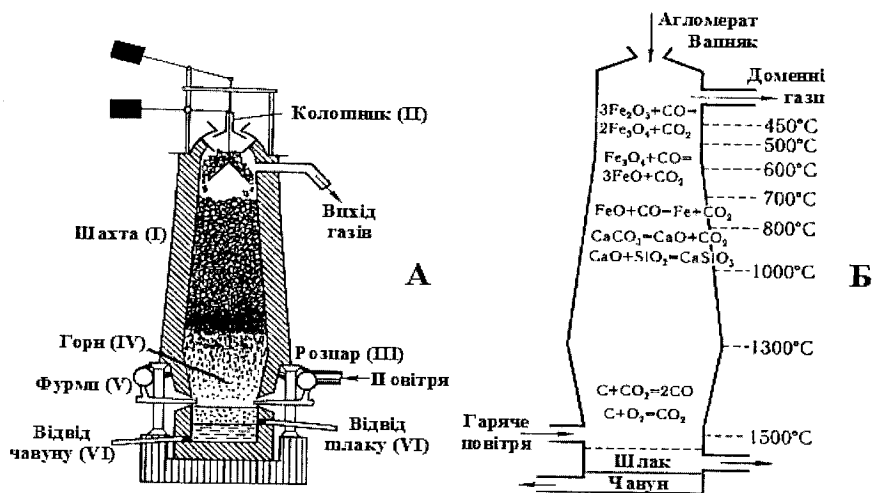
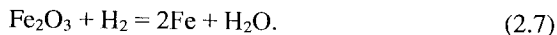
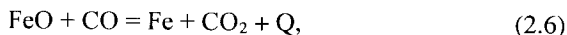
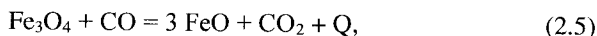
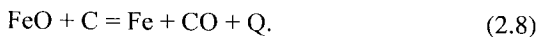


Рисунок 2.2 - Доменний процес (А) і хімічні реакції, що відбуваються у різних її частинах (Б).



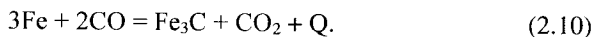
У менш гарячій зоні домни - в розпарі (III) при температурах нижче температури плавлення (1539°C) залізо відновлюється твердим вуглецем:



Отримане залізо знаходиться в твердому стані і називається губчастим залізом.

2.1.2.3 Цементування заліза і утворення чавуну

Губчасте залізо в інтервалах температур від $400 - 500$ до $1100 - 1200^\circ\text{C}$ в шахті (I) насичується вуглецем [9]:



Цементоване залізо розплавляється, розчиняє відновлені домішки і стікає в горн домни.

2.1.2.4 Відновлення домішок

У доменній шихті разом із залізом і вуглецем завжди присутні домішки, корисні або шкідливі для властивостей чавуну. Корисні домішки кремнію і марганцю відновлюються з оксидів (SiO_2 , MnO_2 і ін.) і переходять в чавун. Шкідливими домішками чавуну є фосфор і сірка. Відновлений фосфор практично повністю переходить в чавун. Відновлена сірка частково окислюється до SO_2 і виходить разом з доменним газом, частково утворює сполуки, які переходять в шлак, а деяка частина утворює сульфід заліза FeS , що розчиняється в чавуні.

2.1.2.5 Утворення шлаку

При температурі близько 900°C вапняк розпадається з утворенням оксиду кальцію і діоксиду вуглецю. Оксид кальцію при температурах вище 1000°C взаємодіє з кремнеземом SiO_2 , глиноземом Al_2O_3 та іншими складовими породи і коксової золи. Утворюється шлак, який плавиться в розпарі і заплечиках, стікає в горн і напливає на поверхню чавуну. Чавун і шлак в міру накопичення випускають через отвори (VI). Чавун з печі через кожні 1,5 – 2 години випускають у чавуновози, а шлак через 1 годину - в шлаковози [6].

Доменний колошниковий газ містить значну кількість горючих газів CO і H_2 і має теплотворну здатність 950 кал/м^3 . Після очищення від колошникового пилу використовується в домнах для нагрівання повітря, а також як паливо. Колошниковий пил використовують для виробництва агломерату.

2.1.3 Коксохімічне виробництво

Коксування – метод переробки твердих палив, переважно вугілля, що полягає в нагріванні їх без доступу повітря до $1000 - 1200^\circ\text{C}$. Паливо при цьому розкладається з утворенням легких речовин і твердого залишку – коксу [9,18]. При поступовому нагріванні компоненти вугілля зазнають глибоких фізичних та хімічних перетворень:

- до 250°C відбувається випаровування вологи, виділення оксиду і діоксиду вуглецю;
- близько 300°C починається виділення парів смоли та утворення пірогенетичної води;
- вище 350°C вугілля переходить в пластичний стан;
- при $500 - 550^\circ\text{C}$ спостерігається бурхливе розкладання пластичної маси з виділенням первинних продуктів (газу та смол) і твердіння її з утворенням напівкоксу;

- підвищення температури до 700 °С супроводжується подальшим розкладанням напівкоксу, виділенням з нього газоподібних продуктів;

- вище 700 °С переважно відбувається зміцнення коксу. Летючі продукти, стикаючись з розкаленим коксом, нагрітими стінками і зведенням камери, в якій відбувається коксування, піддаються піролізу, перетворюються на складну суміш парів (з переважанням з'єднань ароматичного ряду) і газів, що містять водень, метан та ін. Велика частина сірки вихідного вугілля і всі мінеральні речовини залишаються в коксі. При коксуванні кам'яного вугілля в результаті отримують наступні продукти: кокс, коксовий газ, кам'яновугільну смолу, сирий бензол, надсмольну воду і солі амонію (здебільшого, сульфат амонію).

Сировиною для коксування служить спечене вугілля, яке дає міцний і пористий металургійний кокс, наприклад, коксівне вугілля марки К. Однак у промисловій практиці використовується суміш – шихта, що складається не тільки з коксівного вугілля, але й з вугілля інших марок. Наприклад, шихта з донецького вугілля має приблизно наступний склад: газового вугілля - 20 %, жирного - 40 %, коксового - 20 % і пісчавато-спікливого - 20 %. Включення в шихту вугілля різних марок дозволяє розширити сировинну базу коксохімічної промисловості, одержати якісний кокс і забезпечити високий вихід смоли, сирого бензолу і коксового газу.

2.1.3.1 Продукти коксування та їх використання

Кокс являє собою твердий матово-чорний пористий продукт. З тонни сухої шихти отримують 650 – 750 кг коксу. Він використовується головним чином у металургії, а також для газифікації, виробництва карбиду кальцію, електродів, як реагент і паливо в ряді галузей хімічної промисловості. Широке застосування коксу в металургії визначає основні вимоги до нього. Кокс повинен володіти достатньою механічною міцністю, тому що в протилежному випадку він буде руйнуватися в металургійних печах під тиском стовпа шихти, що збільшить опір руху газів, призведе до розладу роботи доменної печі, зниженню її продуктивності і т.д. Кокс повинен мати теплотворну здатність 31400 – 33500 кДж/кг. Показниками якості коксу є горючість та реакційна здатність. Перший показник характеризує швидкість горіння коксу, другий – швидкість відновлення ним діоксиду вуглецю. Оскільки ці процеси гетерогенні, швидкість їх визначається не тільки складом коксу, але і його пористістю, так як від неї залежить поверхня контакту взаємодіючих фаз. Якість коксу також характеризується вмістом в ньому сірки, золи, води і виходом летючих речовин. Сірка, що міститься в коксі, при доменній плавці переходить в чавун, погіршуючи його якість. Допустимий вміст сірки в коксі 1,2 – 1,7 %. Зола в коксі – це баласт, і вміст її дорівнює приблизно 10 – 11 %. Вихід летких речовин з коксу складає близько 1,0 %. Збільшення вологості коксу знижує його теплотворну здатність, в коксі допустимо до 5 % води [19].

Коксовий газ виходить в кількості 310 – 340 м³ на 1 т сухого вугілля. Склад і вихід коксового газу визначаються головним чином температурою коксування. З камери, в якій проводиться коксування, виходить так званий прямий коксовий газ, що містить газоподібні продукти, пари кам'яновугільної смоли, сирого бензолу і води. Після видалення з нього смоли, сирого бензолу, води й аміаку виходить так званий зворотний коксовий газ, який використовується як сировина для хімічних синтезів. Крім цього, коксовий газ застосовується як промислове паливо для обігріву коксових, сталеплавильних та інших печей.

Кам'яновугільна смола – в'язка чорно-бура з специфічним запахом рідина, що містить близько 300 різних речовин. Найбільш цінними компонентами смоли є ароматичні та гетероциклічні сполуки: бензол, толуол, ксилол, фенол, крезол, нафталін, антрацен, фенантрен, піридин, карбазол, кумарон та ін. Щільність смоли 1,17 – 1,20 г/см³. Вихід смоли становить від 3 до 4 % від маси коксованого сухого вугілля. Склад смоли залежить головним чином від температури коксування, а вихід – від температури і природи вихідного вугілля. З підвищенням температури поглиблюється піроліз вуглеводнів, що знижує вихід смоли і збільшує вихід газу. В даний час з кам'яновугільної смоли виділяють біля двохсот продуктів різних найменувань, куди входять суміші та індивідуальні речовини, що служать сировиною для синтезу барвників, фармацевтичних препаратів, пластичних мас, хімічних волокон.

Сирий бензол – це суміш, що складається з сірковуглецю, бензолу, толуолу, ксилолів, кумарону та інших речовин. Вихід сирого бензолу складає в середньому 1,1 % від кількості вугілля. Вихід залежить від складу і властивостей вихідного вугілля і температурних умов процесу. При розгонці з сирого бензолу отримують індивідуальні ароматичні вуглеводні та суміші вуглеводнів, які є сировиною для хімічної промисловості.

Надсмольна вода являє собою слабкий водний розчин аміаку і амонійних солей з домішкою фенолу, піридинових основ і деяких інших продуктів. З надсмольної води при її переробці виділяється аміак, який разом з аміаком коксового газу використовується для отримання сульфату амонію і концентрованої аміачної води.

2.1.3.2 Пристрій і робота коксових печей

Коксові печі (рис.2.3) відносяться до печей непрямого нагріву – в них теплота до коксованого вугілля від гарячих газів передається через стінку. Коксова піч або батарея складається з 61 – 77 паралельно працюючих камер, що представляють собою довгі, вузькі канали прямокутного перерізу, викладені з вогнестійкої цегли. Передня і задня стінки печі знімні і в момент завантаження щільно закриті. У зводі камери є завантажувальні люки 3, які відкриваються при завантаженні камери вугіллям і закриті в період коксування. Утворені в процесі газоподібні і пароподібні продукти

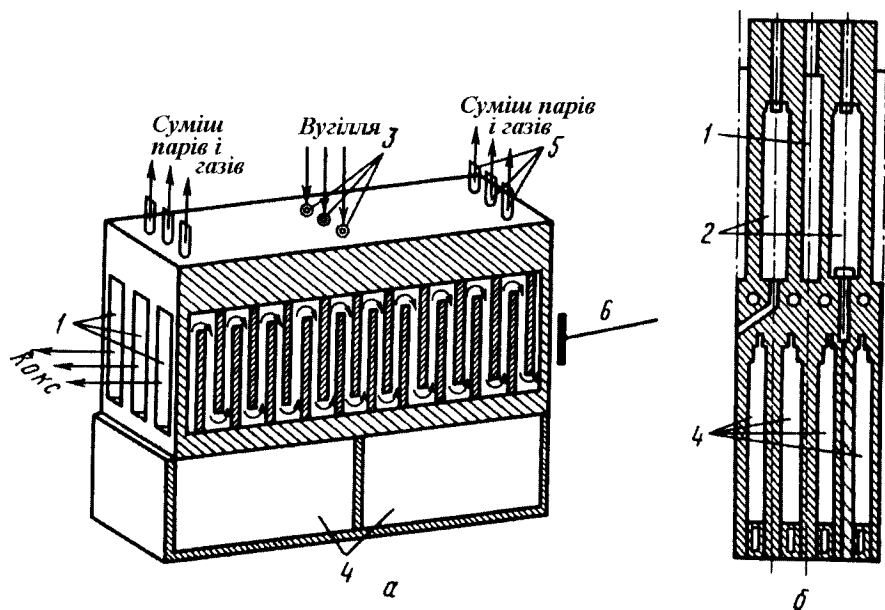


Рисунок 2.3 - Коксова піч

а – переріз по обігрівальному простінку; *б* – поперечний переріз камери; 1 – камера; 2 – обігрівальний простінок; 3 – завантажувальні люки; 4 – регенератор; 5 – стояки; 6 – коксовиштовхувачі.

виводяться з камери через стояки 5 в газозбірники. Після закінчення коксування (період коксування 10 – 16 годин) спеціальним механізмом знімаються торцеві стінки і коксовий «пиріг» масою 15 – 16 т виштовхуються з камери коксовиштовхувачем 6. При видачі коксу «пиріг» розсипається і шматки розпеченого до червоного коксу падають у вагон, що підводиться до камери, в якому вони потім швидко охолоджуються водою, щоб уникнути згорання коксу.

2.1.3.3 Переробка коксового газу

Прямий коксовий газ являє собою складну суміш газоподібних і пароподібних речовин. Крім водню, метану, етилену і інших вуглеводнів, оксиду і діоксиду вуглецю, азоту, в 1 м³ газу (при 0 °С і 10⁵ Па) міститься 80 – 130 г смоли, 8 – 13 г аміаку, 30 – 40 г бензолових вуглеводнів, 6 – 25 г сірководню та інших сірчистих сполук, 0,5 – 1,5 г ціаністого водню, 250 – 450 г парів води і твердих частинок. Газ виходить з коксової печі при 700 °С. Зниження температури газу сприяє конденсації смоли і пари води, збільшує розчинність аміаку у воді, яка конденсується, що призводить до часткового

поглинання аміаку з отриманням надсмольної води (НСВ). НСВ містить розчинений аміак, а також амонійні солі ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN , NH_4Cl , NH_4SCN , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, що утворюються в результаті взаємодії аміаку з іншими компонентами коксового газу при його охолодженні. Феноли, що містяться в надсмольній воді, також відганяються гострим паром, а потім поглинаються розчином їдкого натру з утворенням фенолятів.

Процес поділу прямого коксового газу (рис.2.4) починається в газозбірнику 1, в який інтенсивно впорскується холодна НСВ, і газ охолоджується приблизно до 80°C . Далі газ надходить в сепаратор 2, в якому з газу конденсуються кам'яновугільна смола (КВС), НСВ і виділяються тверді часточки-фуси. Суміш цих продуктів, що утворилася, розділяється у відстійнику-освітлювачі 3. Газ, пройшовши сепаратор, охолоджується до $25 - 30^\circ\text{C}$ в трубчастому холодильнику 4, зрошуваному НСВ, де з нього конденсуються залишки КВС і НСВ, які поступають відповідно у відстійник 3 і сепаратор 2. НСВ з відстійника подається в аміачну колону 6, в яку вводиться розчин гідроксиду кальцію і подається гостра пара для розкладання амонійних солей. У холодильнику не вдається повністю сконденсувати смолу, так як вона частково перетворюється в туман. Смоляний туман відділяється з коксового газу електростатичним осадженням в електрофільтрах, що працюють при $60000 - 70000\text{ В}$. Газ після холодильника 4 звільняється від туману КВС в електрофільтрі 5 і з'єднується зі струмом газоподібного аміаку з аміачної колони. Загальний потік газу подається турбогазоводувкой 7 через підігрівач 8 в сатуратор 9, барботує через розчин сірчаної кислоти. Разом з аміаком в сатураторі уловлюються піридинові основи з утворенням сульфату піридину. Сатуратор – апарат барботажного типу. За рахунок попереднього нагріву коксового газу паром в трубчастому підігрівачі і теплоти реакції температура в сатураторі підтримується на рівні 60°C . Кристали $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ разом з маточником виводяться з сатуратора, відокремлюються від нього на центрифугах (на рис.2.4 не показане) і використовуються як азотне добриво. Коксовий газ, очищений від аміаку, направляється на уловлювання сирого бензолу (СБ). Найбільш поширеним методом уловлювання СБ є абсорбція його поглинальними маслами (ПМ) при $20 - 25^\circ\text{C}$ в скруберах з насадкою. Як поглиначі застосовуються кам'яновугільне (фракція перегонки КВС, яка кипить при $230 - 300^\circ\text{C}$) або солярне масло (фракція, яка кипить при $300 - 350^\circ\text{C}$). Газ, що надходить в бензолний скрубер 11, попередньо охолоджується водою в холодильниках безпосереднього змішування 10. У абсорбері з газу витягається СБ, і розчин його в ПМ спрямовується на ректифікацію. СБ відганяється з розчину, а регенероване ПМ повертається на абсорбцію. У холодильнику 10 з газу виділяється твердий нафталін, який екстрагується з водної суспензії гарячою КВС, що подається в нижню частину холодильнику. З абсорбера 11 виходить зворотний коксовий газ (ЗКГ), який в більшості випадків очищається від сірководню та інших сірковмісних сполук і надходить споживачеві [20].

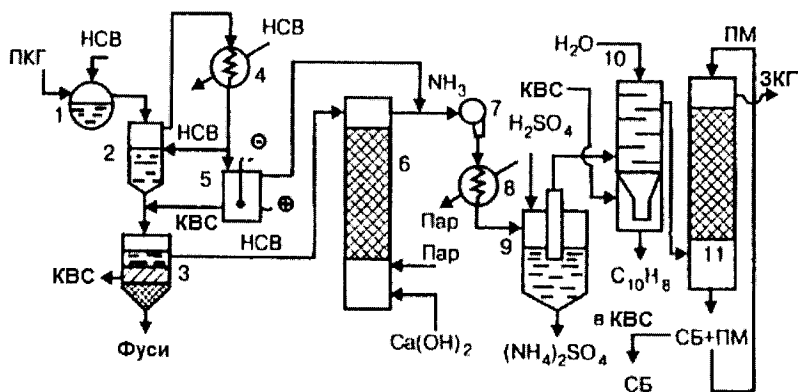


Рисунок 2.4 - Схема переробки прямого коксового газу

1 – газозбірник; 2 – сепаратор; 3 – відстійник-освітлювач; 4 – трубчастий холодильник; 5 – електрофільтр; 6 – аміачна колона; 7 – турбогазовушка; 8 – підігрівач газу; 9 – сатуратор; 10 – водяний холодильник; 11 – бензольний скрубєр.

Сирий бензол являє собою складну суміш, основна маса якої випаровується до 180 °С. Середній вміст основних компонентів в сирому бензолі (%): сірковуглецю і легкокиплячих вуглеводнів 1,6 – 3,4; бензолу 59,5 – 78,3; гомологів бензола 12 – 21; сольвентів (суміш триметилбензола, етилметилбензола та ін.) 3 – 10. Отримання окремих компонентів з сирого бензолу засноване на відмінності їх температур кипіння і здійснюється ректифікацією.

Кам'яновугільна смола містить такі особливо важливі речовини (%): нафталін 5 – 10; фенантрен 4 – 6; карбазол 1 – 2; антрацен 0,5 – 1,5; фенол 0,2 – 0,5; крезол 0,6 – 1,2; піридинові основи 0,5 – 1,5. Крім цього, в смолі в невеликих кількостях містяться бензольні вуглеводні: бензол, толуол, ксилоли; близько 50 – 60 % від маси смоли складають висококиплячі продукти з великою молекулярною масою [19]. Смола піддається розгонці, а потім з фракції ректифікацією виділяються бензол і його гомологи, кристалізацією – нафталін і антрацен. Фенол виходить при обробці фракцій розчином їдкого натру з утворенням фенолята натрію, який при подальшій взаємодії з діоксидом вуглецю дає фенол. Піридинові основи видаляються з фракцій промиванням розведеною сірчаною кислотою. Остаток після перегонки смоли – кам'яновугільний пек використовується для виготовлення електродів для електролізерів і електричних печей, в дорожньому будівництві як матеріал для ізоляції електромереж і підземних трубопроводів.

Зворотний коксовий газ має приблизно наступний склад (%): H_2 54 – 59; CH_4 23 – 28; CO 5,0 – 7,0; важких вуглеводнів 2 – 3; N_2 3,0 – 5,0; CO_2 1,5 – 2,5; O_2 0,3 – 0,8. Теплотворна здатність газу 16700 – 17200 кДж/м³.

2.1.4 Виробництво сталі. Класифікація сталі та її технологія

Сталлю називають сплав заліза з вуглецем при вмісті останнього менше 2,14 %. Основна маса сталі виробляється переробкою чавуну. Сталь має більш високі механічні та технічні властивості в порівнянні з чавуном: її можна обробляти тиском (наприклад, кувати), вона має високу міцність і значну пластичність, добре обробляється різанням (виключно деякі марки). У розплавленому стані сталь має достатню рідинну текучість для отримання литих деталей, але ливарні властивості чавуну краще. М'яка сталь з вмістом вуглецю менш 0,25 % має високу пластичність, легко оброблюється тиском в холодному або гарячому стані. Легована низьковуглецева сталь широко застосовується в сучасному машинобудуванні та будівництві [9].

Переробка чавуну в сталь полягає в тому, щоб відокремити від чавуну надлишок вуглецю, кремнію, марганцю та інших домішок. Особливо важливо при цьому відокремити шкідливі домішки сірки і фосфору, що надають сталі крихкості. Вуглець чавуну, приєднуючись до кисню, перетворюється на легкий газ CO . Інші домішки переводять в оксиди та інші сполуки, нерозчинні або малорозчинні у металі. Ці сполуки разом з флюсами створюють на поверхні металу шлак. При окисненні марганцю і кремнію утворюються нерозчинні в металі оксиди MnO і SiO_2 . При окисненні фосфору утворюється його оксид P_2O_5 , він легко розчинний у металі і шлаку. Щоб витягти фосфор з металу, додають шлак з надлишком вапна, котрий і пов'язує P_2O_5 у сполуки $(CaO)_4 \cdot P_2O_5$, нерозчинні в металі. Безпосереднім окислювачем домішок у виробництві сталі є нерозчинний в металі оксид заліза FeO [6].

Сірку, розчинену в чавуні у складі сполуки FeS , витягують за допомогою марганцю або вапна, які утворюють з нею або погано розчинні у металі з'єднання MnS , або нерозчинні з'єднання CaS , котрі переходять в шлак. Заключною операцією процесу з виробництва сталі є відновлення заліза з FeO (розкислення). При виплавці легованої сталі розкислення суміщають з легуванням.

Наявність домішок марганцю до 2 % підвищує твердість і зміцнює сталь, кремній збільшує пружність, стійкість проти окиснення та опір корозії.

Сировиною для одержання сталі є перероблений чавун, скрап (сталевий або чавунний лом, стружка, обрізки), металізовані котуни. Як окиснювач використовують кисень, залізну руду, окалину; як флюс при бесемєрівських кислих процесах використовують кварцовий пісок, а при томасівських основних процесах – вапно, плавиковий шпат, боксит. Як розкислювачі використовують феросплави, що виплавлені в електропечах, і алюміній.

Для надання сталі особливих якісних властивостей під час виплавки або розливання до неї додають легуючі елементи – хром, нікель, молібден, ванадій, титан, вольфрам і т.п., такі стали називають легованими.

Зараз використовується в основному киснево-конверторний і електротермічний способи отримання сталі. Цими способами сталь отримують в рідкому стані.

2.1.4.1 Виробництво сталі в кисневих конверторах

При конверторних процесах джерелом тепла для виплавки сталі з розплавленого чавуну при температурі 1450-1500 °С є хімічні екзотермічні реакції окиснення елементів, що входять до складу чавуну. За останні роки у виробництві стали широко розвиваються киснево-конверторні способи при продувці киснем зверху і при продувці знизу (крізь дно) [6,9].

Її перевагами є висока продуктивність, яка забезпечується інтенсивністю процесів окиснення елементів, а також зниження витрат на будівництво. Кисневі конвертори можуть бути стаціонарні і обертові. Зараз використовують в основному стаціонарні конвертори з глухим дном ємністю від 100 до 400 т. Ведуться роботи по використанню конверторів з донною продувкою. Частина киснево-конверторної сталі, в загальній її виплавці, постійно зростає і становить більше половини її світового виробництва.

Бесемерівським способом переробляють чавуни, які містять мало фосфору і сірки й багаті на кремній (не менше 2 %). Матеріалом футеровки конвертора служить динас, до складу якого входять головним чином SiO_2 , що має кислотні властивості. Томасівським способом переробляють чавун з великим вмістом фосфору (до 2 % і більше). Основна відмінність цього способу від бесемерівського полягає в тому, що футеровку конвертора роблять з оксидів магнію і кальцію, які одержують з доломіту $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$.

Конвертор має форму груші (рис.2.5). Всередині він футерований вогнетривким матеріалом 2, зовні покритий сталевим кожухом 1 і за допомогою роликів може обертатися навколо горизонтальної осі на 180°. Верхня частина має горловину 3 для завантаження шихти, заливання чавуну, випускання шлаку, подачі кисню під тиском 0,9-1,4 МПа через фурми 5. Збоку конвертора є льотка 4 для виливання сталі 6. Для завантаження шихти конвертор нахилиють, завантажують скрап, заливають розплавлений чавун, засипають флюси і повертають у вертикальне (робоче) положення. Вставляють фурми (у великих агрегатах їх більше 4) і продувають конвертор киснем (99,5 %), досипають флюси і залізну руду. Час продування до 25 хв.

Подачу кисню припиняють при появі бурого полум'я, що свідчить про закінчення горіння домішок і початок горіння заліза. Подачу кисню припиняють. Сталь готова. Після закінчення плавки фурми витягають, конвертор повертають у вертикальне положення, роблять хімічний аналіз проб металу і шлаку. Сталь через легку випускають у ківш, а шлак через горловину - в шлаковози. Плавка триває до 50 хв. Розкислюють сталь у ковші під час випуску. Легують частково в печі, частково в ковші.

Основну масу залитого в конвертор чавуну складає залізо (приблизно 93 %). Тому кисень, що проходить в чавун, окислює переважно залізо:

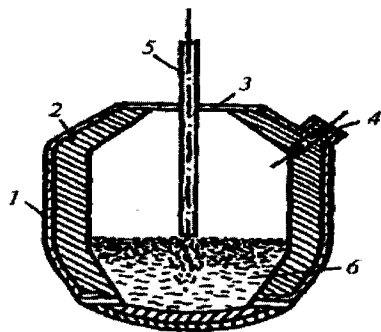
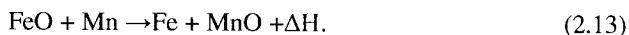


Рисунок 2.5 - Кисневий конвертор

1 – сталевий кожух; 2 – вогнетривкий матеріал; 3 – горловина для завантаження шихти; 4 – летка для виливання сталі; 5 – фурми для подачі кисню; 6 – сталь.



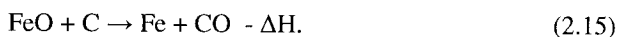
На початку продувки в конверторі відразу утворюються дві незмішувані між собою рідини - метал (щільність - 7800 кг/м^3) і шлак (щільність - 2500 кг/м^3), які перебувають у постійному контакті і взаємодії. Частина оксиду заліза (II) залишається в металі, частина переходить в шлак, при цьому як в металі, так і в шлаку оксид заліза (II) реагує з іншими елементами і сполуками. Оксид заліза (II), який знаходиться в металі, вступає у взаємодію з домішками в чавуні:



Фосфор вигорає по реакції:



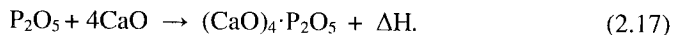
Вуглець вигорає по реакції:



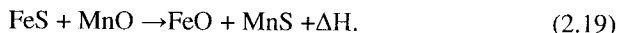
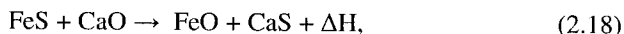
Оксид вуглецю CO бульбашками виходить з розчину, частково згорає, реагує з киснем:



Нагрівання сприяє розчиненню вапна, бокситу та оксиду заліза, в результаті утворюється активний основний шлак з надлишком вільного оксиду кальцію, який пов'язує фосфор в нерозчинний в металі з'єднання:

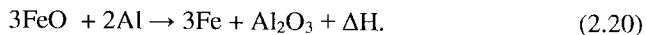


При переробці високофосфористого чавуну, для того, щоб запобігти зворотному переходу фосфору зі шлаку в метал, шлак, збагачений фосфором, викачують і знову засипають вапно. Фосфористий шлак використовують як добриво. Гарячий високовапняковий шлак в конверторі дає можливість шлакувати фосфор раніше, ніж вигорає вуглець. Вапно, а також утворений MnO забезпечують ошлакування сірки по реакції:



Ця реакція відбувається на межі шлак-метал. Шлак забезпечує вилучення сірки з металу до 0,015 %. При продувці киснем в конверторі окислюється кремній, фосфор і марганець. Швидке окиснення вуглецю розвивається пізніше під час продувки з нагріванням.

Розкислення вилитої в ківш сталі необхідно, оскільки вона містить підвищену кількість оксиду заліза (II), викликаючи в сталі ламкість при нагріванні і погіршення механічних властивостей. Розкислення відбувається за допомогою феромарганцю, феросиліцію, для цього ці феросплави вводять в потік металу при зливанні його з конвертора. Розкислення заліза при цьому визначається реакціями (2.12) і (2.13). Як окиснювач також використовують алюміній, в цьому випадку залізо відновлюється по реакції:



Перспективний киснево-конверторний процес з донною продувкою (продувкою знизу), при якій збільшується вихід якісного металу, зменшується вигорання заліза та різко зменшується димоутворення, забезпечує можливість збільшення присадки скрапу в порівнянні з конверторами з продувкою зверху.

У конверторах з кисневою продувкою виплавляють вуглецеві і леговані конструкційні та інструментальні сталі, а також шарикопідшипникові, високо марганцеві та ін., які не поступаються електросталям, причому якості деяких низьколегованих марок сталі вище відповідних марок електросталі.

Вуглець є основним компонентом, залежно від його складу значно змінюються механічні властивості сталі. Твердість сталі підвищується зі

збільшенням вмісту вуглецю до 1,2 %, а пластичність, оброблюваність і зварюваність навпаки погіршуються.

Постійні домішки в сталі містяться в таких кількостях: кремній - 0,05 %, марганець - 0,7 %, фосфор - до 0,05 %. Кремній і марганець в зазначених межах суттєво не впливають на властивості сталі. З підвищенням їх змісту (кремнію вище 0,8 %, марганцю - 1,0 %) спостерігається збільшення твердості і міцності сталі. Така сталь вважається легованою. Марганець і кремній є хорошими розкислювачами сталі; крім того, марганець паралізує шкідливу дію сірки, утворюючи з нею з'єднання MnS , що частково переходить в шлак.

Сірка є шкідливою домішкою, вона нерозчинна в залізі, на відміну від інших сполук, а утворює з ним з'єднання FeS . Сульфід заліза з залізом утворює евтектику $FeS-Fe$ з температурою плавлення 985 °C. При затвердінні сталі ця евтектика розміщується у вигляді легкоплавких оболонок навколо зерен. Наявність таких оболонок є причиною крихкості при червоному накаливанні сталі, з підвищеним вмістом сірки при гарячій обробці: оболонки розплавляються, в результаті чого між зернами втрачається зв'язок і утворюються тріщини. Крім того, сірка знижує пластичність і міцність сталі, опір стиранню і корозійну стійкість [6].

Фосфор надає сталі холоднокрихкість (крихкість при звичайній і зниженій температурі). Це пояснюється тим, що фосфор викликає сильну внутрішньокристалічну ліквідацію (так як його присутність збільшує інтервал температури між початком і закінченням твердіння - точками ліквідусу і солідусу) і сприяє зростанню зерна в металі. Утворюються відливки з неоднорідним хімічним складом, тобто всередині відливки є компоненти з більш низькою температурою плавлення. Шкідливий вплив фосфору особливо виявляється при підвищеному вмісті вуглецю. Таким чином, чим твердіше сталь, тим шкідливіше для неї фосфор. Але в так званих автоматних сталях (з вмістом вуглецю до 0,3 %) допускається підвищений вміст фосфору до 0,15 % і сірки до 0,2 % для полегшення зняття стружки і отримання гладкої поверхні при обробці на верстатах, у тому числі і при нарізуванні різьби.

2.1.4.2 Електричні печі

Використовувати електричні печі для варіння сталі почали з кінця 19 - початку 20 ст. У порівнянні з кисневими конверторами дані агрегати для варіння сталі більш вдосконалені. В електричних печах легко регулювати нагрівання шихти, змінюючи силу струму; можна створити над розплавом певну атмосферу: окиснюючу, нейтральну або вакуум; розплавлена шихта нагрівається до температури 3000 °C, а це дає можливість легувати сталь важкоплавкими металами (W, Mo, Nb); менше вигорає залізо; отримана сталь якісніше, оскільки містить менше домішок (фосфору, сірки, азоту), неметалевих включень. Для варіння сталі використовують дугові та індукційні електричні печі [6].

1. Дугова піч виготовлена у формі циліндра з плоским дном (рис.2.6). Ззовні вона оповита сталлю, всередині викладена вогнетривкою динасовою або хромомagneзитовою цеглою. Звід печі 2 має три отвори для електродів 3, які виготовляють з вуглецю або графіту. Діаметр електродів становить 400-500 мм, а довжина досягає до 2 м. Кількість електродів відповідає кількості фаз електричного струму. У стіні корпусу печі 1 є вікно 4 для завантаження в піч розкислювачів, зливання шлаку, взяття на аналіз проб металу і шлаку. На час роботи печі вікно закривають. Готову сталь випускають через випускний отвір, який має зливний жолоб 7. Для цього піч нахиляють у бік зливного жолоба.

Для завантаження в піч шихти (чавун, зашлаковані відходи - скрап, розкислювач, легуючі елементи) звід піднімають або опускають в сторону. Нагрівають і розплавляють шихту 6 теплою, яка виділяється під час горіння електричних дуг 5, що утворюється між електродами і шихтою. У процесі варіння сталі електроди згорають, їх міняють на нові. Піднімають і опускають електроди за допомогою спеціального механізму. Довжину дуг регулюють автоматично. Об'єм електричних печей 2,5-200 т, тривалість варіння сталі залежить від об'єму печі і марки сталі й становить 2-6 годин.

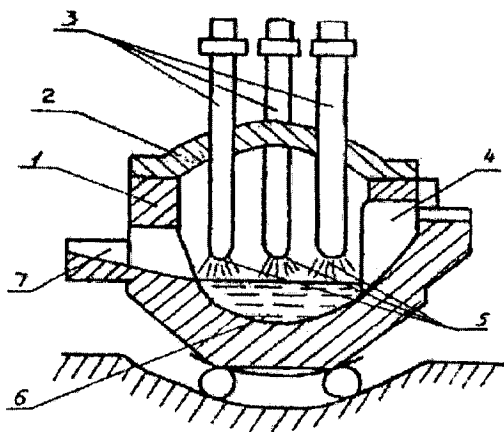


Рисунок 2.6 - Схема дугової електричної печі

1 – корпус печі; 2 – звід печі; 3 – електроди; 4 – вікно для завантаження в піч розкислювачів, зливання шлаку, взяття на аналіз проб металу і шлаку; 5 - горіння електричних дуг; 6 – шихта; 7 - жолоб для випуску сталі.

Шихту завантажують у піч так: спочатку подають малі, потім середні, а далі великі шматки шихти. Шихту укладають щільно, потім опускають до самої шихти електроди і включають струм. Починається окислення шихти: окислюються домішки (кремній, марганець, фосфор, сірка), вуглець і частково залізо; утворюється первинний шлак і виділяються гази. Шлак

зливають і додають флюси та руду. Починається кипіння розплаву і виділяються газу.

Після закінчення кипіння беруть проби сталі і шлаку на аналіз й знову зливають шлак. Потім сталь розкислюють і виводять сірку. Для цього в розплав додають розкислювачі і флюси. Наприкінці розкислення знову беруть пробу розплаву на аналіз. У разі необхідності додають легуючі елементи (в процесі варіння легованої сталі). Остаточне розкислення сталі проводять алюмінієм. Готову сталь випускають у ківш. Для середніх за обсягом печей продуктивність становить 12-15 т. Витрати електроенергії становлять 500-600 кВт·год. Витрати графітових електродів на 1 т сталі складають 6,5 кг.

2. Індукційна піч складається з вогнетривкого керамічного тигля 1, вставленого в індуктор 2, який приєднаний до генератора височастотного струму (рис.2.7). Індуктор виготовлений з мідної труби у вигляді багато-

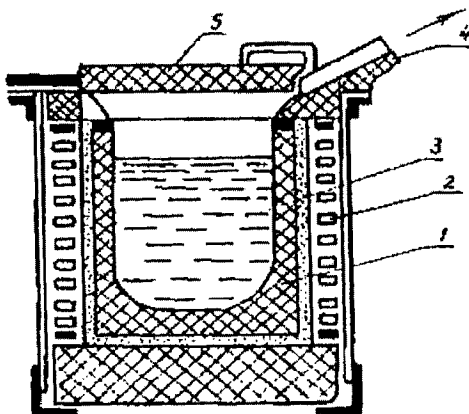


Рисунок 2.7 - Схема індукційної електричної печі

1 - вогнетривкий керамічний тигель; 2 – індуктор; 3 – розплав; 4 - жолоб для випуску сталі; 5 – кришка тигля.

виткової спіралі. Для охолодження індуктора використовують воду, яка циркулює усередині трубки - індуктора. Тигель накривають кришкою 5, що дає можливість створити в печі окислювальну, відновну або нейтральну атмосферу. Шихтою для виробництва сталі є чистий (з малою кількістю домішок фосфору і сірки) і приблизно однаковий за хімічним складом скрап. При включенні генератора в індукторі ініціюються вихрові струми, які нагрівають і розплавляють шихту. В кінці процесу варіння до розплаву 3 додають розкислювачі і легуючі елементи. Готову сталь виливають через жолоб 4 в ківш і подають на розлив або в ливарні цехи для виготовлення

литих виробів. Обсяг тиглів індукційних печей не перевищує 30 т [6]. У цих печах варять високолеговані сталі та сплави особливого призначення. Отримані індукційні сталі мають малий вміст вуглецю (в дугових електричних печах не можна виплавити сталь з малим вмістом вуглецю, оскільки вугільні електроди є джерелом вуглецю).

Основним недоліком індукційних печей є малий обсяг тиглів, невеликий термін їх використання (в одному тиглі можна варити сталь до 100 разів), значна вартість електричного обладнання.

2.1.5 Розливка і прокатка сталі

Готову сталь випускають з сталеварних агрегатів в розливні ковші, з яких її розливають на машинах безперервного лиття в заготівки або в форми чи виливниці [6]. Отримані виливки направляють на обробку тиском. Під дією зовнішніх сил виливки деформуються, внаслідок чого змінюється їх форма і розміри. Обробку металів тиском виробляють в холодному або гарячому стані. У процесі гарячої деформації (заготівка нагріта до певної температури) пластичність металів більше, ніж у процесі холодної, тому гаряча деформація супроводжується меншими витратами енергії, ніж холодна. Нагрівання заготовок перед обробкою тиском впливає на якість продукції. Основною вимогою до нагрівання заготовок є рівномірне їх прогрівання за короткий час з найменшими витратами на утворення окалини (оксидної плівки). Чим довше відбувається нагрівання, тим товща утворюється оксидна плівка, а це втрати металу. Крім того, окалина сприяє швидкому зношенню обладнання та інструмента, оскільки твердість окалини значно вище твердості нагрітої сталі. Одним з найпоширеніших видів обробки металів тиском є вальцювання (прокатка). Виріб, що отримується при вальцюванні, називають вальцівкою (прокатом). При цьому заготівки здавлюють за допомогою валків прокатних станів (рис.2.8).

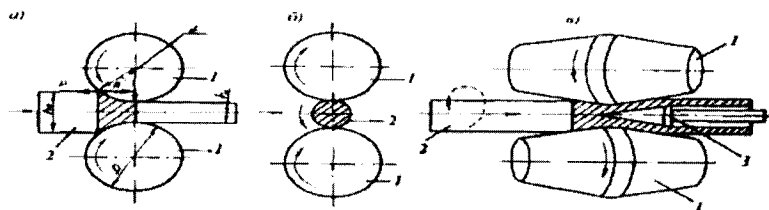


Рисунок 2.8 - Схеми вальцювання

а – поздовжнє, б – поперечне; в – поперечно-гвинтове; 1 – валки; 2 – заготівка.

2.1.6 Утворення та переробка стічних вод металургійних підприємств

Найбільш великими промисловими споживачами води, а, відповідно, і джерелами утворення значних кількостей забруднених стічних вод, є

металургійні підприємства. Частка скидання стічних вод підприємствами чорної металургії в Україні складає близько 17,5 %. Так на 1 т виплавленої сталі витрачається 150 – 250 м³ води [21].

У комплекс підприємств чорної металургії входять як заводи, що безпосередньо виплавляють чавун і сталь та випускають прокат, так і допоміжні фабрики – рудозбагачувальні і агломераційні, тому стічні води даної галузі промисловості характеризуються наявністю різноманітних забруднень.

Збагачувальні фабрики. На збагачувальних фабриках, як правило, використовують велику кількість води для промивки руди і поділу складових частин руд за питомою вагою магнітною сепарацією, а також для гідротранспортування руди і порожньої породи. Враховуючи різні вимоги до якості води на різних стадіях технологічного процесу збагачення, тут широко використовують системи місцевого обороту води. На скидання йде близько 12 – 15 % всієї маси води – це так звані "хвости", або 5 – 15 м³ на 1 т збагаченої руди. Вміст механічних домішок в "хвостах" залежить від виду сировини і досягає 25 – 50 г/дм³. Відстоювання "хвостів" перед скиданням їх у водойму або повторним використанням відбувається в земляних ставках-хвостосховищах, розрахованих на накопичення в них осадів протягом 10 – 20 років. Дамби таких ставків зводять шляхом періодичного нарощування, причому матеріалом для нарощування служить злежалий осад. Можливе застосування і звичайних відстійників, але експлуатація їх ускладнена через велику кількість важкого осаду.

Якщо при збагаченні використовують метод флотації руд, з'являються два види стічних вод – промивні, що містять механічні домішки, і води від процесу флотації, забруднені поряд з механічними домішками (до 120 г/дм³) різними флотореагентами (гас, флотаційне масло, що містить крезол, соду, силікат натрію, ксантогенат). Промивні води можна направляти в хвостосховища, тоді як води від флотації вимагають очищення коагуляцією, фільтрацією, хлоруванням або озонуванням.

Особливу небезпеку для навколишнього середовища представляють собою скиди недостатньо або не зовсім очищених стічних вод гірничозбагачувальних комбінатів. Так Північним ГЗК скидається 6,1-20,5 млн м³ стоків за рік, Інгулецьким ГЗК 2,2-11,4 млн м³/рік, ПАТ «АрселорМіттал Кривий ріг» - 2,1-4,1 млн м³/рік.

На ГЗК Кривбасу вісім хвостосховищ, які займають 9,155 тис га землі – хвости заповнюють більш 1101 млн м³, що становить 90 % корисного об'єму. Річне утворення хвостів становить приблизно 63 млн т. Щорічно в хвостосховища Кривого Рогу скидається 12 млн т заліза, крім того, в хвостах міститься фосфор, сірка, алюміній та ін. Шламосховища в даному випадку можна розглядати як техногенні родовища, джерела мінеральної сировини в перспективі, а в даний час – це джерела забруднення повітря, води і ґрунту.

Тривала експлуатація Кривбасу призвела до накопичення понад 3,7 млрд м³ порід та понад 2,07 млрд т відходів збагачення. Щорічно їх

утворюється 200 млн т, використовується 10 млн т, а інші йдуть у відвали і хвостосховища, які займають 13 тис. га землі [21].

Коксохімічне виробництво. На коксохімічних заводах (КХЗ) отримують кокс (тверде паливо підвищеної міцності) і різні хімічні продукти: бензол, толуол, ксилол, фенол, кам'яновугільні масла, піридин, нафталін, кам'яновугільні смоли. Багато з них є канцерогенами, токсичними та високотоксичними речовинами і негативно впливають на навколишнє середовище.

Так, при попаданні фенолу у водойми гине риба. Тому ГДК фенолу 0,001 мг/дм³. Фенол є канцерогенною речовиною і викликає онкологічні захворювання у людей, але необхідний у виробництві пластмаси та інших продуктів.

Останнім часом в Україні на КХЗ стали виготовляти штучні моторні палива, що складаються з бензолу, толуолу, ксилолу та інших компонентів. Їх згорання в автомобілях недостатньо вивчено і є випадки неповного згорання палива. В атмосферу викидаються цілі "букети" канцерогенних речовин (фенол, бензол, толуол, ксилол).

На виробництво 1 т коксу витрачається 3 – 8 м³ свіжої води. Гарячий кокс гасять або водою або повітрям. В Україні прийнято на більшості з 14 КХЗ мокре гасіння коксу. На гасіння коксу витрачається вода з відстійників оборотного циклу, в якій багато хімічних продуктів (фенолів, роданідів та ін.), які при гасінні переходять в пару і завдають шкоди всьому живому, у тому числі знищують рослинність.

Стічні води після гасіння коксу піддають фізико-хімічному та біологічному очищенню. Стічні води проходять через відстійники-смоломаслоуловлювачі, флотаційні установки, а потім біологічну очистку в двоступеневих аеротенках. На першому етапі біологічної очистки стоки очищаються від роданідів з 500 – 600 мг/дм³ до 5 – 8 мг/дм³, а на другому етапі – від фенолів з 600 до 3 мг/дм³. В аеротенках розводять спеціальний активний мул, який розкладає роданіди і феноли.

Коксовий газ проходить через різні цехи: уловлювання, ректифікацію, сірчаноокислотний, смолорозгонку та ін. З коксового газу витягують багато хімічних продуктів, в тому числі і нафталін. Часто застосовують нафталін в побуті, але мало хто знає, що він класичний канцероген і заборонений у використанні в побутових умовах.

Агломераційне виробництво. Для інтенсифікації роботи доменних печей і отримання більш якісних чавунів і сталей виробляють агломерат шляхом спікання залізної руди з коксом і вапняком. При цьому утворюються умовно-чисті стічні води від охолодження обладнання і забруднені стічні води від уловлювання пилу при виготовленні агломерату, дробленні і перезавантаженнях. Кількість забруднених вод складає 0,7 – 1,7 м³ на 1 т агломерату. Ці стічні води містять рудний, коксовий і вапняний пил в концентрації 13 – 30 г/дм³.

Очистку стічних вод агломераційного виробництва від зважених речовин роблять відстоюванням протягом 1 години з додаванням коагулянтів і флокулянтів. Для видалення нафти, масел, легких смол використовують нафтоловушки, маслосмолловловлювачі.

Доменне виробництво. У доменних цехах стічні води утворюються в підбункерних приміщеннях при гідрозмиві шихти, яка розсипалася, і знепилюванні вентиляційного повітря, а також від грануляції доменного шлаку і від машин розливу чавуну.

Стічні води від охолодження обладнання є умовно-чистими. Їх кількість при водному охолодженні становить $15-20 \text{ м}^3$ на 1 т виплавленого чавуну, при випарному охолодженні - $5-10 \text{ м}^3$. Температурний перепад - $7-8^\circ\text{C}$ [21].

Підбункерні стічні води забруднені механічними домішками ($2-3,5 \text{ г/дм}^3$). Загальна кількість стічних вод становить близько $2-6 \text{ м}^3$ на 1 т виплавленого чавуну. Гранулометричний склад зважених часток дуже нерівномірний і коливається від часток крупністю 5 мм і менше. Стічні води направляють у відстійник. Осад з відстійників повертається на агломераційну фабрику для приготування шихти, а освітлену воду при вмісті механічних домішок 200 мг/дм^3 використовують в обороті для гідрозмиву.

При доменному цеху в самостійний комплекс виділяють споруди очищення доменного газу та обробки стічних вод, що утворюються після його очищення. У процесі виплавки утворюється близько 4000 м^3 газів на 1 т чавуну, що містять від 5 до 20 г/м^3 пилу. Ці гази проходять три етапи очищення: перший - "сухий", на якому затримується 70-80 % пилу, другий - "мокрий" в скруберах, зрошуваних водою, що виносить близько 15 % пилу, третій - на електрофільтрах, де затриманий пил змивається водою. Загальна витрата води становить $4-9 \text{ м}^3$ на 1000 м^3 очищеного газу або $20-30 \text{ м}^3$ на 1 т виплавленого чавуну. Орієнтовно склад стічних вод від газоочистки характеризується наступними показниками: завислі речовини - $1-2 \text{ г/дм}^3$, жорсткість загальна - 5 мг-екв/дм^3 , вуглекислота - 0.55 г/дм^3 , pH - 7-8. Вміст завислих речовин крупністю 0.01 - 0.1 мм становить 85-90 %, крупністю менше 0.01 мм - 10-15 %. Очищення води та підготовка її до повторного використання полягає у відстоюванні та охолодженні (рис.2.9).

В окремих випадках при наявності тонкодиспергованих суспензій або необхідності більш повного видалення суспензій вдаються до фільтрації через напірні фільтри з піщаним завантаженням або через звичайні з коковим завантаженням.

Допустимий вміст завислих речовин в очищеній воді для повернення - 150 мг/дм^3 , що забезпечується при тривалості відстоювання 45-60 хв. Осад, що випадає на дно відстійників, має досить низьку вологість (близько 80 %) і складається з важких частинок (щільність $2,5-3,5 \text{ т/м}^3$). Осад на 60 % складається з речовин, придатних для повернення в доменну піч. Його

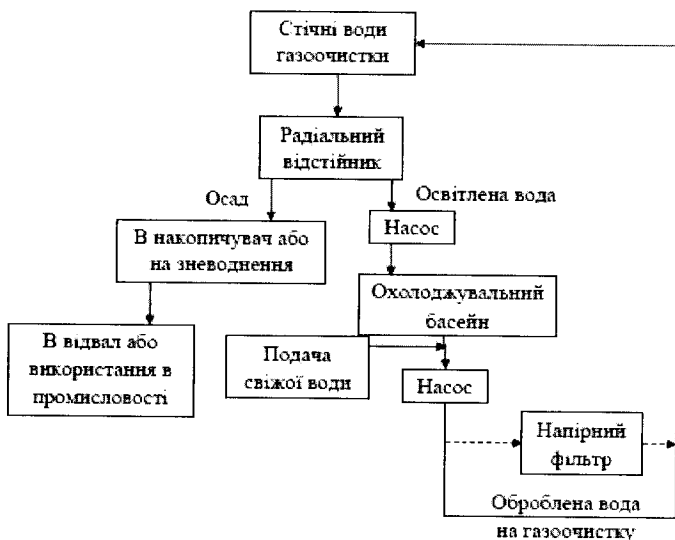


Рисунок 2.9 - Схема очистки и повернення стічних вод газоочистки доменного виробництва

видаляють з відстійників за допомогою насосів і направляють або на агломераційну фабрику або на брикетування.

В процесі розливання чавуну стічні води утворюються при охолодженні його злитків. Витрата води - 3-5 м³ на 1 т розлитого чавуну. Вони містять 600-3600 мг/дм³ графіту, окаліни, вапна. Безповоротні втрати води становлять 20 % загальної кількості води. Обробка стічних вод полягає в їх освітленні в два етапи. В якості першого етапу застосовують пастки, в якості другого - горизонтальні відстійники з флокуляторами. В освітленій воді залишковий вміст завислих речовин становить 150-200 мг/дм³. Освітлені води направляються в оборот.

Переробка шлаку доменних печей зазвичай полягає в його грануляції. Кількість стічної води на 1 т гранульованого шлаку становить 2.5 м³ для кислих та нейтральних шлаків і 5 м³ для основних шлаків. Стічні води залежно від складу виплавленого чавуну мають кислу або лужну реакцію і містять 10-30 мг/дм³ сірководню, 300-650 мг/дм³ завислих речовин. Для освітлення стічних вод грануляційних установок застосовують горизонтальні відстійники, що явно недостатньо, оскільки вони недостатньо очищують стоки від сірководню. Кислі стічні води нейтралізують вапном, для лужних вод нейтралізації не потрібно. Залежно від відстані витрата води на гідротранспорт становить від 2.4 до 8 м³ на 1 т гранульованого шлаку. Безповоротні втрати досягають 1 м³ на 1 т шлаку.

Травильні цехи. Травильні стічні води утворюються в результаті обробки поверхні металевих виробів (труб, метизних виробів) кислотами з метою очищення від окалини та іржі. Травлення здійснюють у ваннах, заповнених розведеними кислотами - найчастіше сірчаною, рідше - соляною та азотною або їх сумішшю. Після травлення вироби промивають водою. Промивні води та відпрацьовані травильні (технологічні) розчини повинні нейтралізуватися і очищатися від окалини, завислих речовин та ін. На багатьох заводах України стоки нейтралізуються і майже неочищені скидаються в міську каналізацію, водойми або як пишуть у звітах "в знижені ділянки місцевості" (яри, балки, поля). Залежно від виду оброблюваних виробів питома витрата стічних вод може коливатися в значних межах: від 0,4 м³ на 1 т виробів (травлення прутів) до 50 м³ на 1 т (травлення оцинкованих труб). В середньому витрата стічних вод травильних цехів становить 3-3,5 м³ на 1 т виробів, з яких близько 85% - промивні стоки [21]. Склад травильних стічних вод характеризується даними, наведеними в табл.2.1.

Таблиця 2.1 - Склад стічних вод від травлення чорних металів сірчаною кислотою

Показники забруднення	Стоки травильних ванн	Промивні води
Зважені речовини, г/дм ³	0,25 – 0,50	0,13-0,40
Залізний купорос, г/дм ³	100 - 300	0,50
Сірчана кислота, г/дм ³	30-100	0,50
Залізо, г/дм ³	40-76	0,10
Сульфати, г/дм ³	90-150	0,33
Хлориди, г/дм ³	14-86	0,01
Окиснюваність, гО ₂ /дм ³	—	14,0
pH	1-2	4-4,5
Температура, °C	30-80	-

Для травлення спеціальних сортів сталі використовують азотну, фосфорну і плавикову кислоти. У нашій країні по сформованим традиціям і виходячи з умов економіки для травлення застосовують переважно технічну сірчану кислоту. Найбільша швидкість травлення виходить при 20-25 %-ій концентрації розчину. Використовують і більш слабкі розчини. При травленні заліза сірчаною кислотою основним продуктом хімічних реакцій є сірчаноокисле залізо FeSO₄, яке разом з сірчаною кислотою становить головну частину забруднень, що знаходяться в розчиненому стані в стічних водах. Однак при травленні не вся окалина переходить в розчин, деяка її частина розламується і випадає в осад. Окалина, пісок та інші тверді частинки складають нерозчинну частину забруднень.

Багаторазово використані травильні розчини збагачуються солями заліза і виводяться з виробництва. Відпрацьовані розчини містять 30-100

г/дм³ сірчаної кислоти і 100-300 г/дм³ сірчаноокислого заліза. При великій кількості стічних вод доцільна регенерація з них залізного купоросу (заліза) і кислоти. Регенерацію зазначених речовин економічно вигідніше здійснювати безпосередньо з відпрацьованих травильних розчинів, не змішуючи їх з промивними водами, які в цьому випадку повинні проходити самостійну очистку.

При споживанні сірчаної кислоти менше 500 т/рік обробка розчинів на купоросних установках не рентабельна. У цьому випадку відпрацьовані травильні розчини направляють на очисну станцію. Однак і при використанні існуючих купоросних установок частина розчинів, що непридатна до регенерації, надходить на нейтралізацію. В одних випадках відпрацьовані розчини очищають на місцях окремо, в інших - разом з промивними водами. Потрапляння відпрацьованих розчинів у промивні води ускладнює обробку, посилюючи нерівномірність концентрації забруднень.

Регенерацію залізного купоросу із стічних вод проводять різними методами - електролітичними, іонного обміну, кристалізації. Метод кристалізації знайшов найбільш широке застосування.

Залежно від бажаного ступеню вилучення речовин, що регенерують з відпрацьованих розчинів, застосовують кристалізацію з природним охолодженням (вилучається 20-25 % залізного купоросу), з штучним охолодженням (вилучається до 50 % FeSO₄) і в вакуум-випарних апаратах (вилучається 70-80 % FeSO₄).

При вакуумному випарюванні травильних стічних вод відпрацьовані розчини проходять через вакуум-випарну установку. Регенована на установці кислота повертається в травильні ванни, залізний купорос - на склад, а вода з конденсаторів пару - на заповнення води в інших водооборотних циклах підприємства. Особливість вакуумної кристалізації тут полягає в тому, що процес проходить при глибокому вакуумі (залишковий тиск 1300-3200 Па), що забезпечує кипіння води при температурі 5-10 °С.

Кількість промивних вод значна, і залежно від виду оброблюваних виробів, вона змінюється в широких межах, наприклад, на 1 т виробів утворюється наступна кількість стічних вод, м³: листова сталь - 2,5-8,5; сталеві труби - 2-30; сталеві прутки - 0,4 [21].

Промивні води містять 0,5-5,0 г/дм³ кислоти; 0,5-8,0 г/дм³ солей заліза і до 300 мг/дм³ зважених часток (окалина, пісок та інші механічні домішки).

Таким чином, на практиці спостерігаються різноманітні концентрації забруднень в травильних стічних водах, що схильні до коливань не тільки протягом доби, а й однієї години. Крім зазначених забруднень, травильні стічні води містять відповідно 5-25 і 50-200 мг-екв/дм³ хлоридів і сульфатів.

Необхідно відзначити, що витрата стічної води також не залишається постійною, але її коливання в порівнянні з коливаннями концентрацій забруднень порівняно невеликі. Різкі зміни витрати пов'язані з аварійним станом технологічного обладнання і трапляються порівняно рідко.

Очищення промивних вод полягає в їх нейтралізації, відстоюванні і поверненні в промивні ванни. При експлуатації не вдається підтримувати постійною і концентрацію нейтралізуючого реагенту, її відхилення від середніх значень також одне з негативних впливів у процесі нейтралізації.

Вище вже зазначалося, що в якості нейтралізуючого реагенту для очищення травильних стічних вод використовують вапно як продукт найбільш дешевий і раціональний з точки зору технології очищення.

При взаємодії вапна з сірчаною кислотою і розчиненими сполуками заліза, що містяться в стічній воді, утворюються малорозчинні сульфат кальцію (гіпс) і гідроксид заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$. На 1 г (по масі) сірчаної кислоти витрачається $56/98 = 0,57$ г (по масі) CaO . На 1 г (по масі) сульфату заліза витрачається $56/152 = 0,37$ (за масою) CaO .

Розчинність сульфату кальцію вельми низька ($2,03 \text{ г/дм}^3$ при 20°C), він легко випадає в осад, швидко утворюючи на стінках труб, апаратів, споруд та водоймищ тверді гіпсові відкладення. Це значно ускладнює експлуатацію очисних споруд і забруднює водойми та навколишнє середовище. Процес гідратації заліза вимагає певних оптимальних умов. Найкращим чином він проходить в слабколужному середовищі з $\text{pH} = 8,3-8,5$. Пластівці, що отримуються, легкі і неміцні. Тверді часточки, що містяться у вапняній суспензії, сприяють обважненню цього шламу. Щоб прискорити осадження, можна застосовувати флокулянти, наприклад, поліакриламід.

Зазначені вище процеси непогано очищують воду від твердих завислих речовин, окालини, піску, але зовсім не очищують від розчинених мінеральних солей (сульфатів, хлоридів), які будуть накопичуватися у разі оборотних і замкнутих циклів.

Крім того, на багатьох заводах замість відстійників і окремо шламонакопичувачів використовують ставки-шламонакопичувачі. Таке устаткування станції нейтралізації не відповідає сучасним вимогам.

Сталеплавильне виробництво. При виробництві сталі стічні води утворюються від охолодження сталеплавильних печей і конверторів та від мокрого очищення газів. При охолодженні сталеплавильних агрегатів утворюються умовно-чисті стоки, що нагріваються на $12-18^\circ\text{C}$. Питомі витрати води на 1 т виплавленої сталі становлять: для кисневих конверторів – $1,4-2,5 \text{ м}^3$; для дугових електродпечей – $10-16 \text{ м}^3$ [21].

Кількість стічних вод, що утворюється від мокрого очищення газів кисневих конверторів, залежить від способу відведення та очищення газів. Кількість стічних вод від газоочисток одного $100-130 \text{ т}$ конвертора становить $200-300 \text{ м}^3/\text{год}$, а $250-400 \text{ т}$ конвертора – $2000-4000 \text{ м}^3/\text{год}$. Конверторний цех складається з двох-трьох агрегатів. Тому кількість стічних вод від газоочисток сучасного конверторного цеху досягає $4000-6000 \text{ м}^3/\text{год}$.

Стічні води від очистки конверторного газу забруднені твердими зваженими частинками і розчинними хімічними речовинами. Середній вміст завислих речовин становить при випуску сталі – $5-8 \text{ г/дм}^3$, напівпродукту – $10-15 \text{ г/дм}^3$.

Стічні води від газоочисток конверторних цехів слід класифікувати за трьома категоріями: із слабколужною реакцією, що зумовлена присутністю бікарбонатів; з гідратної лужністю; з кислою реакцією води. Крім того, ці стоки характеризуються високою тимчасовою жорсткістю (збільшеної в 2-2,5 рази в порівнянні з жорсткістю початкової води).

При проектуванні систем очищення необхідно передбачити уловлювання великих зважених часток (більше 500 мкм) із стічних вод перед їх надходженням на очисні споруди. Перед відведенням стічних вод на очисні споруди слід видаляти діоксид вуглецю з води, для чого передбачається камера дегазації з каскадним потоком води з примусовою вентиляцією для відведення CO_2 в атмосферу.

Очистку стічних вод рекомендується проводити:

- у відкритих гідроциклонах для газоочисток конверторних цехів з 100-130 т агрегатами та утворенням стічних вод вод 600-900 м³/ч;
- у відстійниках з камерою флокуляції для великовантажних конверторів (250-400 т), що працюють по режиму відводу газів без допалювання вуглецю з витратою води на цех 2000-4000 м³/ч;
- у флокуляторах гідроциклонного типу для конверторів будь-якої ємності.

Вибір того чи іншого типу очисної споруди проводиться залежно від техніко-економічних показників, наявності вільних виробничих площ та екологічних факторів.

Для інтенсифікації роботи очисних споруд використовують добавки флокулянтів, найбільше застосування знайшов поліакриламід.

Концентрація твердих завислих речовин в шламовій пульпі від відкритих гідроциклонів 100-150 г/дм³; від відстійників і флокуляторів - 300-400 г/дм³ [21].

Шламова пульпа прямує на зневоднення з подальшою утилізацією шламу, а зливи після згущувачів і фільтрат із зневоднюючих установок повертаються на очисні споруди для обробки їх коагулянтами.

Після очищення стічні води охолоджуються на вентиляторних градирнях до температури 30-35 °С.

При наявності в оборотній воді гідратної лужності здійснюється стабільна обробка води рідким склом дозою 10-15 мг/дм³. При кислій реакції стічних вод після газоочистки рекомендується проводити нейтралізацію води вапном (до рН=8-8,4). Доза вапна уточнюється в процесі пуско-налагоджувальних робіт.

При стабільній обробці оборотної води конверторних газоочисток системи можуть працювати в повністю замкнутому (безстічному) режимі без скидання води у водойми.

При мокрій очистці газів електросталеплавильних дугових печей утворюються стічні води в кількості 2-4 м³ на 1000 м³ очищуваного газу або 3-6 м³ на 1 т виплавленої сталі. Вони характеризуються вмістом

дрібнодисперсних завислих речовин в кількості 1000-10000 мг/дм³, наявністю оксидів заліза, сульфатів, хлоридів, фторидів.

Стічні води від зважених речовин можуть очищатися як в радіальних відстійниках, так і у відкритих гідроциклонах з обов'язковою реагентною обробкою, наприклад, поліакриламідом. Шламова пульпа прямує на зневоднення з подальшою утилізацією шламу, а зливи після згущувачів і фільтрат зневоднюючих установок повертаються на очисні споруди для обробки їх коагулянтами.

Прокатне виробництво. У прокатних цехах стічні води утворюються від ряду виробничих процесів, таких як охолодження нагрівальних печей, підшипників і валків прокатних станів; злив і гідротранспорт окалини.

Цехи гарячої прокатки. Чисті стічні води надходять від масло і повітроохолоджувачів, а також від нагрівальних пристроїв. Залежно від типу прокатного стану кількість стічної води становить 5-10 м³ на 1 т металу, що прокатується. Вода нагрівається всього на 3-5 °С [21].

Забруднені стічні води містять масло, що змивається з обладнання, в кількості 30-50 мг/дм³. Для можливості повторного використання стічні води необхідно очищати до залишкового вмісту окалини 40-60 мг/дм³, масла - 15-20 мг/дм³. Оскільки 70-90 % окалини відноситься до розряду великої (більше 5 мм), то первинні відстійники розташовують можливо ближче до прокатних станів. Тривалість відставання в них 1-3 хв. Очищення здійснюється зазвичай в два етапи. В якості першого етапу очищення застосовують первинні відстійники (горизонтальні, радіальні). Рідина, що виходить з відстійників, містить дрібну окалину і масло (10-200 мг/дм³), перекачується у вторинні відстійники з тривалістю відстоювання 1-2 год. Допустима концентрація суспензій в обробленій воді становить 50-80 мг/дм³ залежно від виду прокату, а масла - 10-50 мг/дм³ в залежності від типу підшипників. Замість вторинних відстійників можливе застосування напірних гідроциклонів, які мають більш високий ефект очищення. Так, якщо радіальні відстійники очищають стічні води від суспензій на 30-40%, то гідроциклони - на 50-70 % і вище.

Стічні води, що надходять від охолодження підшипників і валів, а також утворюються після гідрозбиву і гідрозмиву окалини, забруднені окалиною і маслом. Питомі кількості забруднених стічних вод коливаються в широких межах. Їх значення для різних станів наведені в табл.2.2.

Третій етап очищення потрібно для подачі оборотної води, що виникає при наявності споживачів, яким необхідно подавати воду з малим вмістом завислих речовин (5-10 мг/дм³) і від яких вона відходить забруднена окалиною.

Крім сітчастих фільтрів для третього етапу очищення застосовують електромагнітні фільтри і надшвидкісні гравійні або піщані фільтри.

Сітчасті фільтри являють собою дві барабанні сітки: одну - підтримуючу (нержавіюча сталь з розміром отворів 8x8 мм) і одну - робочу (нержавіюча сталь, латунь, капрон з розміром отворів 0,3x0,5 мм).

Таблиця 2.2 – Кількість і характеристика стічних вод прокатного виробництва

Тип прокатних станів	Питома кількість стічних вод, м ³ /т	Вміст окалини		
		загальний по масі метало-прокату, %	в стічних водах перед первинними відстійниками, мг/дм ³	в стічних водах після первинних відстійників, мг/дм ³
Крупно-сортові (блюмінг, слябінг, безперервний)	2,5-5,5	3	1620-2100	200-300
Середньо-сортові	8-9	3	570-1500	115-300
Листові	12-24	3-4	–	80-300
Дрібносортові і дротяні	10-18	3	580-630	60-70

*блюмінг– заготівка, квадратна в розрізі; слябінг – плита

Усередину цього обертового барабана подається стічна вода, завислі речовини утримуються сітками, а вода проходить крізь них. Розчинені у воді забруднення ними не затримуються.

Електромагнітні фільтри мають різні конструкції, одна з яких пропонується на рис.2.10. Вода, проходячи через намагнічене фільтруюче завантаження, очищається від зважених речовин і відводиться через інший патрубок. Фільтр промивається при знятому магнітному полі в напрямку фільтрації неочищеної води або в зворотному напрямку освітленою водою. Ефект очищення від феромагнітних забруднень - 95-98 %; те ж, від немагнітних забруднень, включаючи масло - 30-50 %. Розчинене у воді забруднення на електрофільтрі не затримуються.

Надшвидкісні гравійні та піщані фільтри мають різну конструкцію. Найбільш ефективними є каркасно-засипні фільтри. Завантаження такого фільтра виконують з гравію або щебеню крупністю 40-60 мм, в поровому просторі якого розташовується кварцовий пісок розміром 0.6-1 мм. Гравій або щебінь виконує роль каркаса, що перешкоджає поперечному руху завантажувального матеріалу при промивці. Крім того, тертя зерен піску по нерухомому каркасу сприяє кращому їх очищенню при промиванні. Краще водоповітряне промивання.

Для швидких фільтрів використовуються відкриті (самопливні) або закриті (напірні) апарати з висхідним або низхідним напрямками руху фільтраційного потоку. Проте в даний час для очищення стічних вод перевагу віддають фільтрам з низхідним потоком, в яких дренажна система захищена від впливу забруднень, що містяться в стічних водах, і тому працює більш

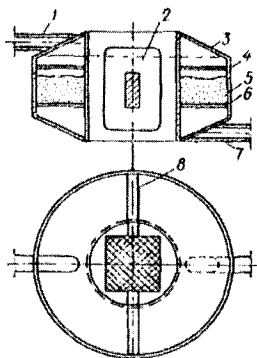


Рисунок 2.10 - Електромагнітний фільтр

1 – патрубок для подачі води; 2 – катушка індуктивності; 3 – корпус; 4 – обмежувальна решітка; 5 – зерниста фільтруюча електромагнітна загрузка; 6 – підтримуюча решітка; 7 – патрубок для відведення води; 8 – феромагнітна серцевина.

надійно. Швидкі фільтри розраховуються на робочий і форсований режими при виключенні окремих секцій на промивку та ремонт. Число секцій фільтрів повинно бути не менше чотирьох з розрахунку один в резерві, один на промиванні і два робочі.

Такі фільтри очищають стічні води із вмістом зважених твердих часток не більше 100 мг/дм^3 до залишкового їх вмісту $5-8 \text{ мг/дм}^3$.

Ефект очищення за завислими речовинами сягає не більше 50-70 %, при цьому очищення від розчинених речовин у фільтрах такого типу не відбувається. Якщо є необхідність, наприклад, очищення від сполук фосфору, то у стічні води перед фільтрами додають реагенти (коагулянти, флокулянти). У цьому випадку ефект очищення по зваженим речовин досягає 75-80 %, по фосфатам - 50-55 %, по нафтопродуктах - 85-90 %.

Традиційно при організації системи водопостачання станів гарячої прокатки в «брудний» оборотний цикл скидалися води від деяких споживачів, які використовують свіжу або «умовно-чисту» воду. Створювався дебаланс, а частина води з оборотного циклу скидалася у водойму. Використання нових очисних споруд, розроблених УкрДНТЦ «Енергосталь», дозволило скоротити займані виробничі площі, а дебаланс води після доочищення на антрацито-кварцових фільтрах, створених центром, - повернути в «умовно-чистий» оборотний цикл (рис.2.11). Таким чином, створюється замкнута система водопостачання, виключається скидання води у водоймище і значно скорочуються обсяги її споживання. Прикладом високоефективної замкнутої системи, яка не має

світових аналогів, є система оборотного водопостачання стану «3000» ВАТ «Маріупольський металургійний комбінат ім.Ілліча», що складається з «умовно-чистого» та двох «брудних» оборотних циклів. Перший оборотний цикл обслуговує ділянку чорнових клітей і включає яму для окалини, радіальні відстійники з камерою флокуляції та два ступеня фільтрів. Вода після другого ступеня фільтрів подається на установки гідрозбиву, які раніше зазвичай працювали на свіжій технічній воді. Це значно скоротило переповнення даного оборотного циклу. Для запобігання накопиченню дрібної фракції зважених речовин передбачена коагуляційна обробка води сірчаноокислим алюмінієм. Другий оборотний цикл, обслуговуючий чистові кліті, включає відкриті гідроциклони діаметром 6 м і антрацит-кварцові фільтри. Частина освітленої води доочищується на вугільних фільтрах і повертається на поповнення «умовно-чистого» циклу. Роботу системи водопостачання передбачено по безстічному режиму.

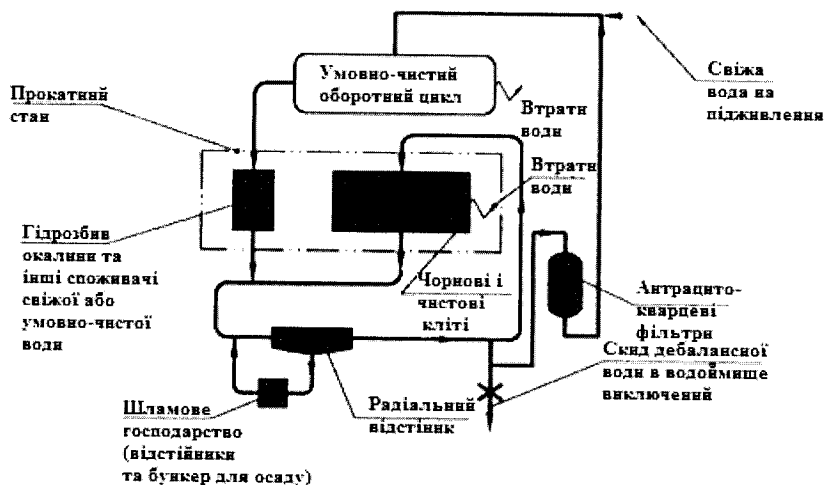


Рисунок 2.11 – Замкнута система водокористування прокатного цеху

Цехи холодної прокатки. При холодній прокатці металу стічні води, які утворюються від охолодження обладнання, нагрівальних агрегатів, масло- і повітроохолоджувачів не забруднюються, а тільки нагріваються на 5-8 °С. Кількість їх становить 25-30 м³ на 1 т металу, що прокатується [21].

Забруднені стічні води надходять від системи технологічного змащення валків і металу, що прокатується.

В якості технологічних мастил застосовують емульсії або водяні розчини, так звані мастильно-охолоджувальні рідини (МОР). До їх складу входять різні рослинні або мінеральні масла. Питомі витрати МОР залежать від продукції, що випускається і складають, м³/т: 4-6 - для вуглецевої сталі;

8,5 - для жести; 15 - для трансформаторної сталі.

МОР необхідно використовувати багаторазово в замкнутій циркуляційній системі. У процесі прокатки МОР забруднюються найдрібнішими механічними домішками, а також солями і кислотами, які залишаються після травлення. Крім того, МОР нагріваються на 10-15 %. Основна кількість механічних домішок (83-97 %) має розмір часток не більше 2-4 мкм. Загальна кількість часток, що містяться в МОР, 200-650 мг/дм³.

В емульсіях вміст неемульгованих масел допускається не більше 200 мг/дм³, загальна жорсткість води не повинна перевищувати 2 мг-екв/дм³, гранична концентрація хлоридів - 25 мг/дм³, сульфатів - 60 мг/дм³.

Циркулююча емульсія після використання попередньо відстоюється протягом 15-20 хв, потім очищається методом напірної флотації. Напірні флотаційні установки здійснюють подачу стічних вод у флотаційну камеру насосом, за допомогою якого насичують рідину повітрям. Концентрація механічних домішок в очищеній емульсії знижується до 100 мг/дм³, неемульгованих масел - до 150 мг/дм³.

Маслоемульсійні стоки очищують методом імперерної флотації при тривалості процесу 6-10 хв. і питомому навантаженні на 1 м³ корисного об'єму флотаційної машини 7-12 м³/год. В якості флотаційного реагенту використовується відпрацьований сірчаноокислий травильний розчин (20-50 дм³/м³), концентрована сірчана кислота (4-6 дм³/м³), вапняне молоко (3-5 кг СаО/м³) або хлорне залізо (0,7-1,5 кг/м³). Після флотації очищені стоки нейтралізуються до рН - 7-7,5. Застосування імперерної установки доцільно при очищенні стічних вод з високою концентрацією нерозчинених забруднень (більше 2-3 г/дм³) і тих, що містять нафту, нафтопродукти, жири. Недоліком імперерних флотаторів є відносно висока обводненість піни, тому великий об'єм води в піні змушує створювати додаткові установки для її обробки. За своїми технологічними показниками імперерні флотатори приблизно рівні показниками напірної флотації, вони добре очищують стоки від масел, нафтопродуктів; на 40-50 % очищують від солей важких металів і на 80 % від деяких розчинених органічних речовин (ПАР, миючих засобів).

2.1.7 Утилізація відходів в чорній металургії

Основну масу відходів представляють розкривні і вміщуючі породи видобутку руд, відходи їхнього збагачення, металургійні шлаки.

Для отримання 1 т чавуну необхідно затратити 1,7-1,8 т рудної сировини, а при його підготовці витратити близько 2,5 т сирової руди. Таким чином, витрата сирової руди на 1 т чавуну становить 4-5 т.

Відходи видобутку залізної руди. У нашій країні найбільш поширеним способом видобутку залізної руди є відкритий - шляхом створення кар'єрів глибиною до 300 м і більше. Поряд з розробкою залізної руди витягують і складають у відвали величезні маси розкривних і вміщуючих порід, обсяги яких становлять 30-70 % від розроблюваної рудної маси [2]. Найбільша кількість порід, які видобуваються супутньо - це кристалічні сланці,

кварцити, роговики та інші близькі до них скельні породи. Серед розкривних порід є і нескельні, в основному осадові - глини, піски, суглинки, вапняки.

Скельні породи, які попередньо розпушені вибуховим способом, розробляють екскаваторами і видаляють у відвали автомобільним або залізничним способом. За гранулометричним складом - відвальні скельні породи є неоднорідним матеріалом від пилюватих і піщаних фракцій до брил розміром 1 м. Переважний гранулометричний склад 10-200 мм. Справжня щільність цих порід залежить від включень заліза і знаходиться в межах 2600-4100 кг/м³, середня - 3000 кг/м³.

Основним напрямком утилізації розкриву скельних і нескельних порід є використання їх для будівництва дамб обвалування, гребель, насипів, основ доріг, для планувальних робіт, а також для виробництва будівельних матеріалів. Скельні породи широко використовуються для виробництва щебеню, який застосовують як крупний заповнювач у важких і особливо важких бетонах. На багатьох гірничо-збагачувальних комбінатах України побудовані щебеневі комплекси. Об'єми утворення цих відходів перевищують масштаби можливої переробки, і основним напрямком їх використання є зворотна засипка та рекультивация кар'єрів.

Відходи збагачення залізної руди – хвости, що утворюються при отриманні залізного концентрату методами електромагнітної чи магнітної сепарації. Для розкриття і подальшого вилучення рудних мінералів руду піддають подрібненню. Тонкість подрібнення залежить від технології збагачення, характеру і ступеню оруднення сировини. Обсяги відходів складають 40-60 % від обсягу збагачуваного матеріалу.

Хвостове господарство - один з найдорожчих об'єктів збагачувального комплексу.

Частинки хвостів мають кутасту неокочену і неправильну форму. Крім порожньої породи, в хвостах присутні частинки залізовмісних мінералів в кількості 15-20 %. Хвости є незв'язним матеріалом, середньозважений діаметр частинок коливається в межах 0.05-0.2 мм, переважають частинки розміром 0.07-0.005 мм. Справжня щільність коливається в межах 2600 - 4000 кг/м³, середня – 3000 кг/м³. Видаляють хвости в хвостосховища гідравлічним способом у вигляді пульпи з Т: Ж, рівним від 1: 10 до 1: 30.

При скиданні пульпи у хвостосховищі відбувається фракціонування хвостів по щільності і крупності. У зонах, близьких до випуску, відкладаються найбільш великі і важкі частинки, вміст заліза в цих зонах може перевищувати 30 %. По суті хвостосховища представляють собою техногенні родовища корисних копалин, освоєння яких буде проводитися за допомогою більш прогресивних технологій збагачення. Технологія скидання пульпи повинна формувати зони з підвищеним вмістом заліза.

Хвостосховища займають величезні площі, підтоплюють прилеглі території, забруднюють підземні води. Території, що підсихають, створюють інтенсивне пилення.

Основним напрямком утилізації хвостів збагачення є використання їх як вторинної сировини для виробництва будівельних матеріалів. Піски з відходів збагачення можуть використовуватися в кладочних і штукатурних розчинах, для приготування бетонів, отримання силікатної цегли, створення штучних основ під дороги, будівлі, споруди, для зворотних засипок, а також в якості сировини для отримання безклінкерного шлакоцементу (спільний помел піску з доменними шлаками).

Відходи коксохімічного виробництва. При очищенні кам'яновугільної смоли і бензолу отримують легкі, середні і важкі масла, а також антраценове масло і пек - компоненти дорожнього дьогтю.

В процесі відстоювання кам'яновугільної смоли в сховищах утворюються в'язкі відходи - фуси, що містять смолисті речовини (50-80 %), фенол, вугільний та коксовий пил, залізисті та інші сполуки. Щільність фусів 1300-1400 кг/м³, розмір твердих включень 0,1-5 мм. Фуси додаються в шихту при коксуванні, в паливо для котлів ТЕС. З фусів вилучаються смоли.

При використанні фусів в якості палива або в складі шихти для коксування та газифікації їх змішують і огруджують з основними компонентами та іншими видами горючих відходів. На багатьох заводах через відсутність обладнання значна маса фусів не використовується і направляється в накопичувачі.

Інший напрямок утилізації фусів - використання їх у будівництві. На основі фусів виготовляються матеріали для захисних покриттів бетонних, залізобетонних та металевих виробів. Такі склади отримують при розчиненні фусів в уайт-спіриті та інших розчинниках з додаванням полівінілхлоридної смоли і подальшому відстоюванні. Покриття володіє стійкою гідрофобністю, високою міцністю і водостійкістю.

При очищенні бензолу сірчаною кислотою утворюється відхід - кисла смолка, що представляє собою чорну в'язку масу з щільністю 1280- 1300 кг/м³, що містить сірчану кислоту до 10-30 %, бензольні вуглеводні і полімери. Кислу смолку додають до шихти при коксуванні і використовують при виробництві бітумів різних марок, для отримання діоксиду сірки з подальшою переробкою його в сірчану кислоту. Смолку також використовують як добавку до цементного клінкеру для інтенсифікації помелу і активізації твердіння цементу, як спучуючу добавку до шихти при виробництві керамзиту. Після нейтралізації її можна використовувати для виробництва дорожніх дьогтів. Нейтралізацію здійснюють за допомогою лужних відходів та реагентів. Можливе використання кислої смолки замість столярного клею.

Металургійні шлаки утворюються при виплавці металів і є продуктами високотемпературної взаємодії руди, порожньої породи, флюсів, палива. Їх склад залежить від цих компонентів, виду виплавляемого металу і особливостей металургійного процесу.

Переробці та утилізації піддаються доменні і сталеплавильні конверторні шлаки. Вихід доменних шлаків на 1 т чавуну складає 0,6-0,7 т; при виплавці 1 т сталі вихід шлаків становить 0,1-0,3 т.

Хімічний склад доменних шлаків: CaO 29-30 %, MgO 0-18 %, Al_2O_3 5-23 % і SiO_2 30-40 %. У невеликій кількості в них містяться оксиди заліза 0,2-0,6 % і марганцю 0,3-1 %, а також сірка 0,5-3,1 %.

Сталеплавильні шлаки характеризуються більш високим вмістом оксидів заліза (до 20 %) і марганцю (до 10 %). Оксиди, що входять до шлаків, утворюють різноманітні мінерали, такі як силікати, алюмосилікати, ферити та ін.

Шлаки мають високу справжню щільність - середнє значення 2900-3000 кг/м³; щільність шматка - 2200-2800 кг/м³, велику пористість, високу морозостійкість, низьку стираність.

Найбільш поширеним способом переробки шлаків є грануляція - різке охолодження водою, парою або повітрям. Грануляції піддають в основному доменні шлаки. Утилізація доменних шлаків становить близько 60 %, сталеплавильних - близько 30 %.

Основним споживачем доменних гранульованих шлаків є цементна промисловість. У цементній промисловості також можливе використання повільно охолоджених сталеплавильних шлаків. Шлакові в'язучі підрозділяються на безклінкерні (сульфатно-шлакові і вапняно-шлакові), шлаколужні і шлакопортландцемент. Сульфатно-шлакові в'язучі отримують спільним помелом доменних гранульованих шлаків (75-85 %), гіпсу (10-15 %) і невеликої добавки вапна (2 %) або портландцементного клінкеру. Такі цементи відрізняються хімічною стійкістю, їх використовують в агресивних середовищах. Вапняно-шлакові цементи отримують спільним помелом доменного гранульованого шлаку і вапна (10-30 %). Для регулювання термінів схоплювання вводять до 5 % гіпсу. Ці цементи по міцності поступаються сульфатно-шлаковим цементам, мають низьку морозостійкість, але відрізняються високою стійкістю в агресивних водах.

Гранульовані доменні шлаки використовують як добавки до сировини (до 20 %) при виробництві портландцементу замість глини або як активні добавки до портландцементного клінкеру.

Широке поширення отримав шлакопортландцемент - гідравлічне в'язуче, отримане спільним тонким помелом доменного гранульованого шлаку (21-80 %), портландцементного клінкеру і невеликої кількості гіпсу. Собівартість такого цементу знижується на 25-30 % порівняно з портландцементом. Шлакопортландцемент в залежності від вмісту шлаку використовують як звичайний цемент або як стійкий до дії агресивних вод.

Шлаколужні цементи - це гідравлічні в'язучі, отримані спільним помелом доменних гранульованих шлаків і лужних компонентів - кальцинованої або каустичної соди, рідкого скла. Оптимальний вміст лужних сполук у в'язучому в перерахунку на Na_2O становить 2-5 % від маси шлаку. Замість лужних компонентів використовують відходи їх виробництва.

Шлаколужні в'яжучі мають високу міцність, водостійкість, водонепроникність, корозійну стійкість, біостійкість і термостійкість. Бетони з таких цементів володіють перерахованими перевагами, крім того, вони стійкі до дії бензину та інших нафтопродуктів і слабких розчинів органічних кислот. Вони здатні тверднути при негативних температурах.

Шлаколужні цементи використовують у будівництві, а також для знешкодження радіоактивних та токсичних відходів, що містять важкі метали (шлами гальванічного виробництва, шлами водоочистки).

З металургійних шлаків отримують шлаковий щебінь шляхом дроблення відвальних металургійних шлаків або за спеціальною технологією виготовляють литий щебінь. При виробництві цього матеріалу вогненно-рідкий шлаковий розплав з шлаковозних ковшів зливається шарами товщиною 250-500 мм на спеціальні ливарні майданчики або траншеї. Через 2-3 години він кристалізується на відкритому повітрі, потім його охолоджують водою, що призводить до розвинення тріщин. Шлакові масиви розробляють екскаваторами з подальшим дробленням і грохоченням.

Необхідною умовою отримання щебеню з металургійних шлаків є стійкість їх до розпаду. Шлаки, що пролежали 3-5 місяців у відвалах, як правило, мають стабільний склад.

Литий шлаковий щебінь характеризується високими морозостійкістю і жаростійкістю, опором до стирання.

У будівництві застосовуються різні типи бетонів з в'язучими і заповнювачами на основі металургійних шлаків.

Для особливо важких та важких бетонів щільністю 2600-1800 кг/м³ в якості крупних заповнювачів використовують литий або відвальний щебінь, як дрібний заповнювач - гранульований доменний шлак. При виробництві легких шлакових бетонів (щільністю менше 1800 кг/м³) в якості заповнювачів використовують щебінь на основі шлакової пемзи. Шлакову пемзу отримують спученням шлакового розплаву при швидкому охолодженні водою, повітрям, а також при дії мінеральних газотворювачів. Потім шляхом дроблення і грохочення отримують фракційний щебінь. Шлаковий щебінь застосовують також в дорожньому будівництві для влаштування основ і асфальтобетонних покриттів.

Металургійні шлаки використовують для виробництва шлакової вати. Шлакову вату застосовують як ізоляційний матеріал, а за допомогою різних органічних і неорганічних в'язучих з неї виготовляють різноманітні теплоізоляційні вироби.

З розплавлених металургійних шлаків відливають камені для мощення доріг і підлог промислових будівель, бордюрний камінь, протикорозійні плитки, труби та інші вироби. За зносостійкістю, жаростійкістю і ряду інших властивостей шлакове лиття перевершує залізобетон і сталь.

Металургійні шлаки використовують для виробництва шлакоситалових виробів. Виробництво їх полягає в варінні шлакового скла, формування і подальшої його кристалізації. Шихта для отримання скла складається з

шлаку, піску, лужновмісних добавок. Шлакоситали характеризуються високими фізико-механічними властивостями. Міцність їх близька до міцності чавуну і сталі, але шлакоситали в три рази легше. Вони легко оброблюються, шліфуються, ріжуться, свердляться. Шлакоситали широко застосовуються в будівництві. Плитами з листового шлакоситалу облицьовують цоколі й фасади будівель, обробляють внутрішні стіни і перегородки, виконують з них огороження балконів, покрівлі, сходові марші, підвіконня, підлоги промислових будівель, виготовляють труби, високовольні ізолятори та інші вироби.

Щорічно в чорній металургії утворюється величезна кількість *пилу і шламів*, які є продуктами очищення відхідних газів і шламами стічних вод. Ці відходи містять у своєму складі сполуки заліза, магнію, марганцю, кальцію, цинку, свинцю, сірки та інших елементів. Утилізація даних відходів не тільки сприяє поверненню у виробництво цінних продуктів, але і знижує забруднення навколишнього середовища, оскільки при цьому скорочуються викиди у відвали і шламосховища відходів, що містять токсичні речовини (сухий дрібний пил несеться з відвалів вітром, а розчинні шкідливі речовини потрапляють у водойми або ґрунтові води).

Залізовмісний пил і шлами утворюються при очищенні газів доменного, агломераційного і сталеплавильного виробництв. Концентрація заліза в них - в межах 35-55 %, в деяких випадках вона перевищує 68 %, тобто перевищує вміст заліза в залізорудному концентраті. На старих заводах залізовмісний пил і шлами скидають у відвали і шламонакопичувачі через відсутність або нестачу обладнання по їх підготовці до використання. На нових заводах цей пил і шлами використовують у технологічних процесах шляхом добавки до агломераційної шихти. При використанні шлами попередньо зневоднюють до вологості 8-9%, з них видаляють шкідливі домішки, такі як сірка, цинк, свинець, лужні метали, а потім механічним або термічним способом при додаванні в'язучих формують шматки певних розмірів.

Іншим способом утилізації залізовмісних пилів є включення їх до складу шихти при виробництві цементів, фарб, барвників.

Графітовий пил утворюється при випуску чавуну з доменної печі, заливці його в міксер, транспортуванні, розливанні у форми або виливниці. Вміст графіту в пилу металургійних цехів різних підприємств коливається в межах 30-80 %. Графітовий пил є лусочками графіту і їх зростками, що виділяються з розплаву чавуну в основному при його переливах. Графіт є важливою промисловою сировиною. Він використовується в металургії при виготовленні електродів електросталеплавильних і феросплавних печей, тиглів для плавки сталі і кольорових металів, у ливарному виробництві при виготовленні присипок внутрішніх поверхонь форм для оберігання виливків від пригару, при отриманні графіто-колоїдних фарб для підмазки ливарних форм, для отримання графіто-керамічних мас, з яких готують ливарні форми, в електротехніці для гальванічних елементів і лужних акумуляторів, в атомній енергетиці для виготовлення стрижнів-сповільнювачів нейтронів, в

реактивній техніці як особливо термостійкий матеріал, в машинобудуванні в якості порошкоподібного мастильного матеріалу. Крім того, графіт застосовують при виготовленні штучних алмазів, металокераміки, різних пластмас, олівців та присадок для зняття статичної електрики.

Потреба в графіті постійно зростає. Високі графітовмісні руди характеризуються порівняно низьким вмістом графіту. Для отримання 1 т графіту з таких руд переробляють до 20 т руди. У промисловості використовують також дорогий штучний графіт, який виготовляють на основі коксу та антрациту. Тому графітовий пил підприємств чорної металургії є цінною вторинною сировиною. Ресурси графітових відходів оцінюються мільйонами тонн. Значна частина їх надходить у відвали і розноситься вітром на великі відстані.

В даний час розроблені два напрямки утилізації графітового пилу. Для підприємств, де вміст в пилу графіту особливо високий (60-90 %), передбачається отримання товарного графіту на самих виробництвах. Процес цей включає такі операції, як подрібнення, флотаційне збагачення за стандартними схемами. Надалі концентрат піддається хімічному доведенню. Отриманий продукт передбачається використовувати на самому підприємстві. Інший напрямок утилізації полягає в збагаченні графітового пилу на металургійних підприємствах і подальшій переробці отриманого концентрату на спеціалізованих графітових заводах спільно з вихідною графітовою рудою. Графіт, виготовлений при спільній переробці, не поступається за якістю графіту, виготовленому з однієї руди, а іноді перевершує останній.

Графітовий пил, що містить у своєму складі менше 60 % графіту, може бути використаний для приготування теплоізоляційних сумішей в ливарному виробництві.

Сірковмісні шлами утворюються при очищенні газів агломераційних виробництв від оксидів сірки за допомогою вапнякових суспензій. Такі ж шлами утворюються при очищенні газів від оксидів сірки на ТЕЦ та інших виробництвах. В результаті очистки утворюються нерозчинний у воді сульфат кальцію, малорозчинний сульфат кальцію, а також у невеликій кількості добре розчинний бісульфіт кальцію і погано розчинний гіпс. Основна частина цих шламів надходить в шламосховища і не використовується.

В даний час розроблені рекомендації по утилізації шламів сіркоочистки. Для використання в цементній промисловості рекомендується їх спочатку піддати випалу при температурі 1100- 1150 °С, що дозволить перевести частину сірки з шламу в діоксид сірки, а потім використовувати для виробництва сірчаної кислоти. Далі сухий шлам можна використовувати як добавку до шихти при виробництві цементу. Іншим напрямком утилізації сірковмісних шламів є застосування їх в сільському господарстві в якості меліоранта для кислих, опідзолених і солонцюватих ґрунтів. Шлам є додатковим джерелом сірки, кальцію, дозволяє нейтралізувати підвищену кислотність ґрунтів.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 2.1

1. Які є види залізних руд? З чого складається шихта для виробництва чавуну?
2. Що використовують в якості палива при виробництві чавуну?
3. З чого складається корпус доменної печі?
4. Де використовується кокс?
5. Як впливає міцність та реакційна здатність коксу на роботу доменної печі?
6. Як впливає вміст води, пустої породи та сірки в коксі на роботу доменної печі?
7. З чого складається прямий та обернений коксовий газ?
8. Як вловлюється аміак, смола та сирий бензол прямого коксового газу?
9. Які поглинальні масла використовуються для видалення сирого бензолу?
10. Як видаляється аміак і фенол з надсмольної води?
11. Що таке кам'яновугільний пек? Де він використовується?
12. Які існують схеми переробки стічних вод після мокрого тушіння коксу?
13. Які найефективніші шляхи переробки «хвостів» флотації на збагачувальних фабриках?
14. Що таке агломерація в виробництві чавуну?
15. Чим забруднені стічні води агломераційного виробництва та підбункерні стічні води доменного виробництва?
16. Які технології можна застосовувати при переробці стічних вод агломераційного виробництва та підбункерних стічних вод доменного виробництва?
17. Чим забруднений доменний газ? Які найдоцільніші шляхи очищення доменного газу?
18. Чим забруднені стічні води, утворені при очищенні доменного газу?
19. Які існують екологічно безпечні технології очищення стічних вод, утворених при знешкодженні доменного газу?
20. Чим забруднені стічні води після охолодження злитків чавуну та після грануляції доменного шлаку?
21. Які схеми можна застосовувати для очищення стічних вод після охолодження злитків чавуну та стічних вод після грануляції доменного шлаку?
22. Що таке травлення металу? Чим забруднені стічні води, утворені при травленні металу?
23. Які існують перспективні технології очищення промивних вод травлення металу?
24. Яким шляхом можна регенерувати травильні розчини?
25. Яка мета переробки чавуну в сталь?
26. В якому вигляді переходить в шлак сірка і фосфор при виробництві сталі?

27. Яка використовується сировина для виробництва сталі?
28. Який флюс використовується при основних та кислих процесах виробництва сталі?
29. Для чого застосовують розкислювачі сталі? Які бувають легуючі добавки сталі?
30. З чого складається корпус кисневого конвертора?
31. Яким чином розкислюють сталь в кисневому конверторі?
32. Що краще: донна чи поверхнева продувка киснем в кисневому конверторі?
33. Коли закінчують плавку сталі в кисневому конверторі?
34. Яким чином легують сталь в кисневому конверторі?
35. Як впливає вуглець, фосфор і сірка на якість сталі?
36. Як впливає марганець і кремній на якість сталі?
37. Що таке динасова та хромомагnezитова цегла?
38. Які існують переваги використання електричних печей в порівнянні з кисневими конверторами?
39. З яких компонентів складається дугова піч? З чого виробляють електроди для дугової печі?
40. Як завантажують шихту в дугову піч? Чим відрізняється шихта індукційної і дугової печі?
41. З яких компонентів складається індукційна піч? Які існують недоліки індукційної печі в порівнянні з дуговою?
42. Які переваги та недоліки холодної та гарячої прокатки сталі?
43. Чим забруднені стічні води мокрого знешкодження газів кисневих конверторів та дугових печей?
44. Яка існує технологія очищення стічних вод мокрого знешкодження газів кисневих конверторів та дугових печей?
45. Чим забруднені стічні води, утворені в цехах гарячої та холодної прокатки?
46. Які існують перспективні технології очищення стічних вод цехів гарячої та холодної прокатки?

2.2 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОСИЛІЦІУ І ФЕРОМАРГАНЦЮ

В даний час для світового виробництва сталі (1,6 млрд.т/рік) річний обсяг необхідних виплавлених феросплавів становить більше 30 млн.т, виходячи зі співвідношення 20 кг феросплавів (28 кг в Україні) на 1 т сталі. Лідирує у виробництві Китай, що має 45 % ринку феросплавів. В Україні феросплави виробляють Нікопольський завод феросплавів, Запорізький завод феросплавів і Стаханівський завод феросплавів. Українські феросплавні заводи виплавають близько 1 млн.т/рік. При цьому питома вага феросилікомарганцю в структурі виробництва склав 67,2 %, феромарганцю - 19,4 %, а феросиліцію - 13,4 %.

2.2.1 Основи технології виробництва феросплавів

Феросплави – це сплави заліза з кремнієм, марганцем, хромом, вольфрамом та іншими елементами, що застосовуються в виробництві сталі для поліпшення її властивостей і легування. Вводять в сталь потрібний елемент не у вигляді чистого металу, а у вигляді його сплаву з залізом зручніше внаслідок більш низької температури його плавлення і вигідніше, так як вартість провідного елемента в сплаві з залізом нижче в порівнянні з вартістю технічно чистого металу.

Основна кількість з обсягу виплавлених феросплавів (~ 90-95 %) припадає на сплави марганцю, кремнію та хрому, тому всі феросплави умовно поділяються на дві групи [22,23]:

I. Група великих феросплавів (великотоннажні сплави): 1) кремністі феросплави (феросиліцій всіх марок, кристалічний кремній); 2) марганцеві феросплави (високо-, середньо- і низковуглецевий феромарганець), товарний силікомарганець, металевий марганець, азотований марганець, марганцеві лігатури; 3) хромисті феросплави (високо-, середньо- і низковуглецевий ферохром, товарний феросилікохром, металевий хром, азотований ферохром, лігатури складних композицій).

II. Група малих феросплавів (малотоннажні феросплави): 1) феровольфрам; 2) феромолібден; 3) ферованадій; 4) сплави лужноземельних металів - ЛЗМ (силікокальцій, силікобарій, силікомагній, силікостронцій); 5) фероніобій; 6) феротитан; 7) феробор, фероборал і лігатури з бором; 8) сплави з алюмінієм (силікоалюміній, фероалюміній, феросилікоалюміній).

Основна кількість феросплавів застосовують у сталеплавильному виробництві для легування і розкислення сталі. В якості феросплавів або чистих металів для легування сталі можна використовувати всі метали, які завдяки своїй специфічній дії на характер взаємодії і розчинність вуглецю спричиняють певний вплив на якість сталі. Це пояснюється тим, що властивості сталі визначаються різним розподілом і кількістю вуглецю, що міститься в ній (або карбідів), а також попередньою термообробкою.

Початковою сировиною для отримання феросплавів служать руди або концентрати. Для виробництва основних сплавів - феросиліцію, феромарганцю і ферохрому - користуються рудами, так як в них високий вміст оксидів елемента, що підлягає відновленню. При виробництві феровольфраму, феромолібдену, ферованадію, феротитану та інших сплавів руду внаслідок малих концентрацій в ній корисного елемента збагачують, отримуючи концентрат з досить високим вмістом оксидів основного елемента.

Феросплави отримують відновленням оксидів відповідних металів. Для отримання будь-якого сплаву необхідно вибрати відповідний відновник і створити умови, що забезпечують високе вилучення цінного (ведучого) елемента з сировини, що переробляється. Залежно від виду застосовуваного відновлювача розрізняють три основних способи отримання феросплавів: вуглевідновлюючий, силікотермічний і алюмінотермічний.

Найбільш дешевим є вуглець, тому його використовують при виробництві вуглецевих феромарганцю і ферохрому, а також всіх сплавів з кремнієм (кремній перешкоджає переходу вуглецю в сплав). Реакції відновлення металів з їх оксидів вуглецем ендотермічні, тому вуглевідновлюючий процес вимагає підведення тепла. Повнота вилучення провідного елемента залежить від температури і тиску, при яких ведуть процес, від складу шлаку і сплаву.

Силікотермічним і алюмінотермічним способами отримують феросплави зі зниженим або дуже низьким вмістом вуглецю: середньовуглецеві і маловуглецеві феромарганець і ферохром, металеві хром і марганець, феросплави з титаном, ванадієм, вольфрамом, молібденом, цирконієм, бором та іншими металами.

2.2.2 Феросплавна піч

Відновлювальні феросплавні печі працюють безперервно. У працюючій печі електроди занурені в тверду шихту, яку поповнюють в міру її проплавлення; сплав і шлак випускають періодично. Печі цього типу оснащені потужними трансформаторами. Печі трифазні, стаціонарні та обертові, їх зазвичай виготовляли відкритими, а нові печі закриті склепіннями.

Кожух печі циліндричної або прямокутної форми виконують з листового заліза товщиною 15-30 мм і підсилюють ребрами та поясами жорсткості.

Матеріали, що застосовують для футерування печі, вибирають залежно від виплавляемого сплаву. Так, для виплавки кремнистих сплавів і вуглецевого феромарганцю робочий простір печі викладають з вугільних блоків, для виплавки вуглецевого ферохрому - з магнезитової цегли. Верх стін викладають шамотною цеглою. Загальна товщина футерування подини досягає 1,8 м (1,2 м - вугільні блоки і 0,6 м - теплоізоляція). При такій товщині подини забезпечується більша теплова інерція і полегшуються умови збереження стійкої температури в плавильній зоні печі при короткочасних простоях. У більшості феросплавних печей робочим шаром футерування служить так званий гарнісаж, тобто настил, утворений з проплавленої руди, шлаку і сплаву.

Запроваджені в останні роки печі з метою утилізації газів, багатих CO, і поліпшення санітарних умов закриті склепінням і обладнані системою очищення газів. Крім того, для більш рівномірного проплавлення шихти і руйнування утворених спеків вони обладнані механізмом обертання ванни.

Потужні феросплавні електропечі для рудовідновних процесів являють собою безперервно діючі агрегати, що працюють при великій силі струму (40-90 кА), але при низьких щільностях його (4-6 А/см²). Необхідні для виплавки електроди великого діаметру (900-1500 мм) виявилось практично зручно виготовляти в печі в процесі роботи.

Безперервний електрод складається з циліндричного тонкостінного залізного кожуха, що заповнюється спеціальною електродною масою. Масу готують з термоантрациту, ливарного коксу, кам'яновугільної смоли і пеку. Усередині кожуха знаходяться ребра. Кожух, який служить прес-формою для електродної маси, оберігає електрод від окислення повітрям, полегшує проходження струму від електродотримача до обпаленої частини електрода. Електродну масу закидають у кожух в холодному стані. Під дією тепла печі маса розм'якшується і щільно заповнює кожух. У процесі роботи печі по мірі згорання електрода необпалена його частина поступово опускається, наближаючись до все більш нагрітих зон печі; маса поступово втрачає леткі складові. Самоспікаючі електроди приблизно в 3 рази дешевше вугільних (рис.2.12).

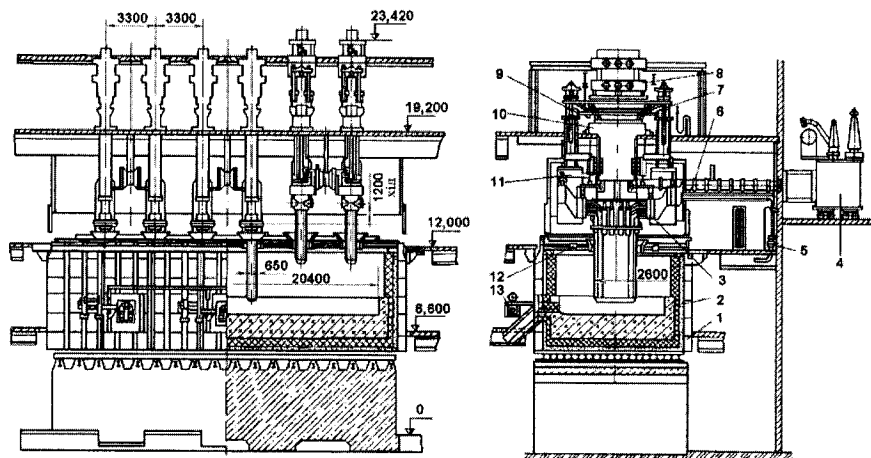


Рисунок 2.12 - Прямокутна закрыта шестиелектродна феросплавна піч РПЗ-48 з трьома однофазними трансформаторами, що представляє собою практично три однофазні печі з загальною ванною

1 - кожух; 2 - футеровка ванни; 3 - електродотримач; 4 - трансформатор; 5 – система водоохолодження; 6 - коротка мережа; 7 - гідропідіймник; 8 - механізм перепуску електродів; 9 - синхронізатор; 10 – ущільнення мантиля; 11 - пристрій для фіксації електродотримача; 12 - звід; 13 - апарат для електропропалення льоток.

2.2.3 Технологія виробництва феросиліцію

Сировинні матеріали. Рудною складовою шихти є кварцити, що містять не менше 95 % SiO_2 , не більше 0,02 % P_2O_5 і можливо менше шлакоутворюючих домішок (глинозему). Кварцит дроблять до шматків розміром 25-80 мм і відмивають від глини.

Як відновник при виплавці 45 %-го і 75 %-го феросиліцію застосовують металургійний коксик шматками розміром 10-25 мм. Основні вимоги, що висуваються до відновника: низька зольність, високий електроопір, низький вміст летючих, міцність шматків при нагріванні. Деревне вугілля, нафтовий та пековий коксик містять мало золи, але вони дорогі. Розміри коксика «горішка» впливають на хід процесу плавки: якщо в коксика багато дріб'язку, тоді погіршується вихід газів. Вплив великих шматків виявляється у збільшенні електропровідності шихти, зменшенні глибини посадки електродів і продуктивності печі.

Для отримання потрібної концентрації кремнію в сплаві в шихту вводять подрібнену стружку вуглецевих сталей, так як в присутності заліза полегшується перебіг процесу. Чавунну стружку не застосовують, так як вона містить багато фосфору.

Подину і нижню частину стін печей викладають вуглецевими блоками, верхню частину стін - шамотною цеглою (рис.2.13). У печі роблять дві льотки для випуску сплаву: одну робочу та іншу резервну. Повільне (реверсивне) обертання ванни на 40-50 ° в обидві сторони полегшує хід плавки, так як сприяє розпушуванню шихти і знищенню настилу [24].

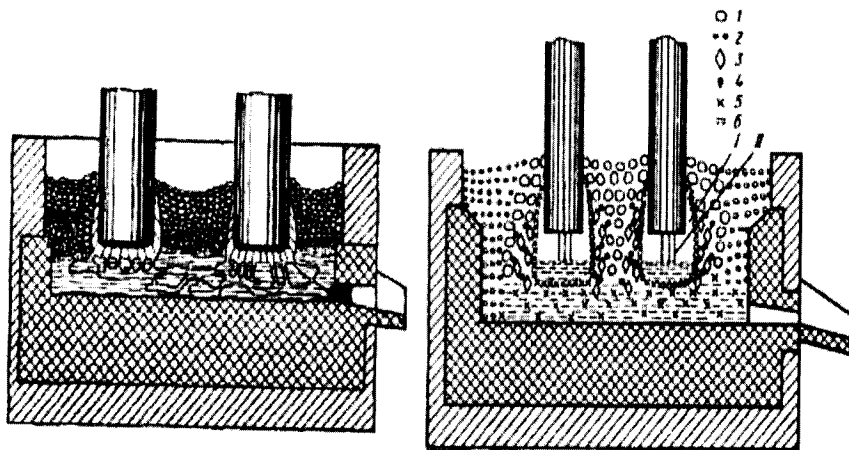
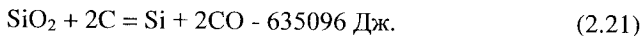


Рисунок 2.13 - Робочий простір однофазної феросплавної печі з двома електродами для виплавки феросиліцію та схема розподілу шихтових матеріалів і продуктів плавки в печі при виплавці феросиліцію

I - навколоелектродна порожнина; II - електрична дуга; 1 - шихта-область швидкого сходу; 2 - шихта-область повільного сходу; 3 - карбід кремнію (карборунд); 4 - краплі розплавленого заліза і низькокремністого феросиліцію; 5 - напіврозплавлена маса, яка утворює стінки навколоелектродних порожнин, а також знаходиться на поду печі; 6 - розплавлений феросиліцій.

Фізико-хімічні умови процесу плавлення. Кремній відновлюється твердим вуглецем по реакції:



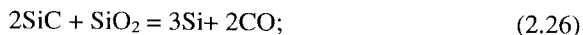
У електропечі при надлишку відновника утворюється карбід кремнію:



Деяка частина SiO_2 може бути відновлена спочатку до монооксиду SiO , і тоді процес утворення карбіду кремнію відбувається за такою схемою:



Наявність карбіду кремнію небажано, тому що внаслідок його тугоплавкості ($T_{\text{плавл}} > 2700^\circ\text{C}$) загроможджується нижня частина печі і знижується її продуктивність. Руйнувати карбід кремнію можна вільним SiO_2 в присутності заліза по реакції:



Чим більше заліза в шихті, тим при більш низькій температурі відбувається отримання феросиліцію. Надлишок вуглецю в шихті призводить до накопичення у ванні печі карбіду кремнію і погіршенню роботи печі. Недолік вуглецю в шихті також негативно впливає на процес, викликаючи кварцування ванни печі. Тому необхідний суворий контроль за дозуванням шихтових матеріалів.

Феросиліцій містить менше 0,1 % вуглецю, незважаючи на застосування вуглецевого відновника та вугільної футеровки печі. Пояснюється це тим, що силіциди міцніше карбідів. У присутності кремнію розчинність вуглецю в сплаві зменшується. Чим більше в сплаві кремнію, тим менше сплав містить вуглецю. Ця закономірність поширюється на всі метали. Нею користуються, коли потрібно отримати маловуглецеві феросплави.

У відновних умовах більше 60 % фосфору з шихтових матеріалів переходить в сплав. Сірка повністю випаровується. При роботі на багатих кварцитах шлаку утворюється мало: 2- 6 % від маси сплаву, він містить до 40 % Al_2O_3 .

Технологія плавлення. Плавлення ведуть безперервно. Електроди повинні бути глибоко (на 800-1500 мм) занурені в шихту. Відстань від кінців електродів до подини повинна становити 300-600 мм. При завантаженні

перемішаних шихтових матеріалів в піч прагнуть створити і підтримувати навколо електродів шихту у вигляді конусів.

Гази, що утворюються в зоні реакцій, прагнуть піднятися вгору по поверхні електродів. Призначення конусів шихти полягає в тому, щоб ускладнити газам вихід в цих місцях, зменшити втрати тепла і кремнію. Чим ширше конус шихти, тим далі від електрода виділяються язички полум'я (згоряння окису вуглецю в CO_2), більше активна зона печі, краще осідає шихта і вища продуктивність.

У зоні дуг в шихті утворюється порожнина («тигель») з дуже високою температурою. Стінки тигля безперервно оплавляються, кремнезем відновлюється, кремній розчиняється в рідкому залізі, рідкий сплав опускається на подину, а нові порції шихти - в зону реакцій. Нормальний хід печі характеризується повільним опусканням електродів у міру їх згоряння і рівномірним осіданням шихти навколо цих електродів.

Сплав випускають 12-15 разів на добу в ківш і розливають в плоскі чавунні виливниці або в злиткі на розливній машині. Товщина злитка не повинна перевищувати 100-120 мм, щоб уникнути ліквачії кремнію.

Нормальний хід технологічного процесу характеризується наступними показниками:

1. рівномірним газовиділенням по всій поверхні колошника, відсутністю потемнілих ділянок, що спеклися, та місцевих сильних виходів газу - «свищів»;
2. рівномірним сходом шихти у електродів і в трикутнику між ними;
3. стійкою глибокою посадкою електродів в шихті;
4. регулярним виходом при кожному випуску сплаву, шлаку і вільним виходом газу;
5. стійким навантаженням на електродах;
6. рівномірною переробкою завантажуючої шихти при нормальній питомій витраті електроенергії.

2.2.4 Технологія виробництва вуглецевого феромарганцю

Феромарганець також застосовують для розкислення і легування. Інструментальні сталі містять до 0,4 % Mn, конструкційні - до 0,6 % Mn, сталі, леговані марганцем, - від 0,8 до 13 % Mn.

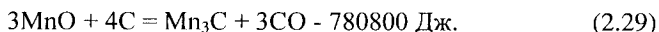
Марганцеві руди містять багато фосфору, тому і в феромарганці вміст цього шкідливого елемента високий.

Сировинні матеріали. Основними сировинними матеріалами, що використовуються для виплавки феромарганцю, є марганцеві руди, коксик і сталева стружка. Коксик застосовують розміром 3-15 мм. За вмістом в ньому не повинно бути золи більше 12 %, вологи - не більше 11 %, фосфору - не більше 0,02 %. Сталеву стружку застосовують дроблену, малоокислену.

Фізико-хімічні умови процесу плавлення. Процес відновлення марганцю з його оксиду протікає не тільки по реакції:



але також з реакції з утворенням карбіду марганцю:



Термодинамічні розрахунки показують, що ці реакції протікають спільно.

Вуглецевий феромарганець виплавляють флюсовим або безфлюсовим методом. У другому випадку процес ведуть без добавки вапна і отримують, крім вуглецевого феромарганцю, ще безфосфористий марганцевий шлак (близько 50 % MnO і 0,02 - 0,05 % P). Такий шлак використовують замість марганцевої руди для виплавки силікомарганцю або малофосфористих марганцевих сплавів.

При розгляді процесів виплавки феросплавів необхідно враховувати, що при високій температурі значна частина марганцю (10-12 %) випаровується і несеться з печі. Для зменшення втрати марганцю плавлення ведуть при низькій напрузі.

Технологія плавлення. Плавлення ведуть безперервно при мінімальній напрузі 120-130 В і силі струму 33-38 кА. Електроди занурюють в шихту на глибину 1200-1400 мм. Внаслідок глибокої посадки над зоною високих температур знаходиться великий шар шихти. Пройшовши таку відстань, шихтові матеріали потрапляють в зону прямого відновлення підготовленими, тобто, коли і летючі з них вилучені, і матеріали нагріті.

Мита марганцева руда містить багато вологи. При вологій шихті процес супроводжується обвалами і наступними викидами розпеченої шихти. Сушка руди і коксика забезпечує спокійний хід плавлення, поліпшуються умови праці.

Сплав і шлак випускають приблизно кожні 1,5 год. При випуску шлак відділяється від сплаву. Сплав застигає у великих плоских виливницях. Величина кратності шлаку (маса шлаку / маса металу) лежить в межах 1,0-1,2.

У верхніх горизонтах феросплавної печі протікають наступні хімічні реакції:



Для нормальної роботи печі характерні такі ознаки: 1) рівномірне виділення навколо електродів невисокого і неяскавого полум'я та рівномірний сход шихти навколо кожного електрода; 2) стійке глибоке занурення електродів в шихту, повна і рівна потужність по електродам; 3) рівномірний вихід металу і шлаку відповідно до кількості завантаженої шихти і витрата електроенергії; 4) тиск під склепінням печі 3-5 Па; 5) температура газу під склепінням 700 °С і в газоході 300 °С; 6) газ містить <6 % H_2 , 70-80 % CO і <1,0 % O_2 ; 7) кількість відхідних газів ~ 10 000 $\text{м}^3/\text{год}$; 8) основність шлаку $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2=1,1-1,3$ і вміст марганцю в відвальному шлаку <14 %.

2.2.5 Очищення відхідних газів феросплавних печей

Процес виплавки феросплавів супроводжується інтенсивним виділенням тепла, пилу і газів. При відсутності газоочисних пристроїв на феросплавному заводі в атмосферу за добу викидається в середньому 20-25 млн. м^3 газу і 30-50 т пилу.

Дослідження пилу, що виділяється при виплавці феросиліцію, показало, що форма пилинок кругла, причому близько 93 % часток пилу мають розмір менше 10 $\mu\text{м}$ і 78 % - менше 1 $\mu\text{м}$. Вміст кремнезему становить приблизно 85 – 91 %, втрати при прожарюванні - 4,5 %. Решта - луги, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO .

При виробництві феромарганцю в пилу міститься 47 % Mn ; 2 % Fe ; 3,2 % CaO ; 1,5 % MgO ; 4,8 % SiO_2 ; 2 % Al_2O_3 ; також у відведених газах знаходиться велика кількість частинок пилу діаметром менше 1 $\mu\text{м}$.

Вихід газів з відкритих печей коливається від 160 до 200 $\text{м}^3/\text{год}$ (при 0 °С) на 1000 Вт встановленої потужності. Внаслідок значного розбавлення газів повітрям обсяг газоповітряної суміші, що підлягає очищенню, становить від 600 до 800 тис. $\text{м}^3/\text{год}$, що ускладнює очистку газів.

При виплавці в закритих печах відхідні гази не розбавляються повітрям, тому їх обсяг значно менший і становить для рівнозначної по потужності печі від 3000 до 4000 $\text{м}^3/\text{год}$. Відхідні гази закритих феросплавних печей мають високу теплоту згорання 2500 кал/ м^3 . Очищені гази застосовують для сушіння, агломерації або попереднього нагрівання руди (або шихти) перед плавленням, а також для відновлювальних процесів. Відсутність в них кисню та азоту і високий вміст водню та оксиду вуглецю (до 80 %) роблять їх цінною сировиною для хімічного синтезу.

В даний час на феросплавних заводах використовують загалом мокру газоочистку, хоча впровадження сухої вже відбувається досить інтенсивно. Остання є більш екологічно вигідною, тому не тягне за собою очистку стічних вод газоочистки.

Типова схема для очищення газів закритих феросплавних печей показана на рис.2.14,2.15. Кожна піч має двоступеневу систему очищення. Перший ступінь грубого очищення газів призначений для охолодження газу і уловлювання крупного пилу, другий - для отримання необхідного ступеня очищення. В якості першого ступеня використовуються похилий зрешуваний

На підприємствах різних країн було випробувано різне розташування патрубків на склепінні. Найбільш раціональною виявилася їх установка в міжелектродному просторі під кутом 120° один до іншого. Перетин патрубка вибирають так, щоб швидкість газового потоку в ньому не перевищувала 8 м/с; при цьому дрібні частинки шихти не захоплюються газовим потоком.

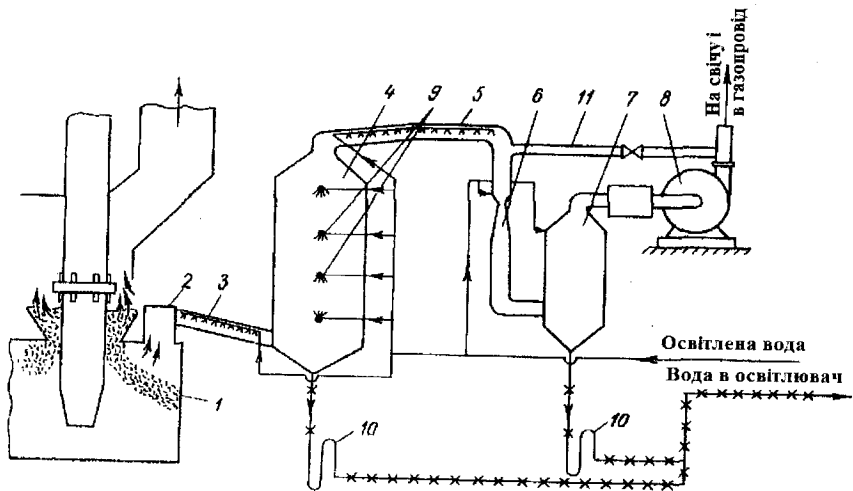


Рисунок 2.14 - Схема типової газоочистки

1 – електроніч; 2 – патрубков; 3 – похилий зрошувальний газохід; 4 – порожнистий скрубер; 5 – зрошувальний газохід; 6 – труба Вентурі; 7 – краплеуловлювач; 8 – газодувка; 9 – подача освітленої води на зрошення; 10 – гідрозатвор; 11- перепускний газохід.

3 газовідвідного патрубку запилений газ надходить в колектор забрудненого газу (похилий газохід), що представляє собою трубопровід діаметром 400 мм і довжиною до 9 м. Щоб уникнути заростання газоходу, підсклепінного простору і газовідвідного патрубку пилом, викликаного відхиленням режиму роботи печі від оптимального, а також підсосом повітря, що призводить до окислення оксиду вуглецю та різкого зростання температури відпрацьованого газу, похилий газохід зазвичай зрошують шляхом вприскування води через форсунки. Крім того, передбачено пливкове

зрошення внутрішньої поверхні газоходу. По всій довжині газоходу у верхній його частині встановлена труба з отворами діаметром 3-4 мм і кроком між ними 10 мм.

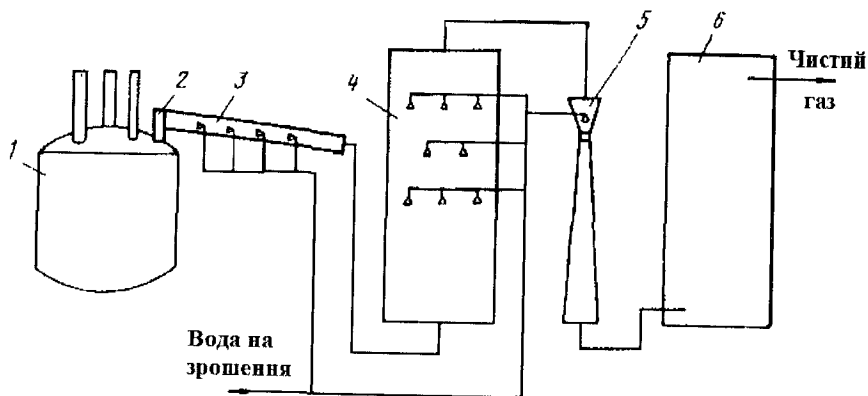


Рисунок 2.15 - Схема очищення газів феросплавних печей

1 – феросплавна піч; 2 – газоподібний стакан; 3 – похилий зрошувальний газохід; 4 – порожнистий скруббер; 5 – труба Вентурі; 6 – краплеуловлювач.

Таким чином, похилий газохід є апаратом попереднього очищення і охолодження газу. Зворотна вода, що подається для зрошення похилого газоходу через невеликі отвори, повинна бути добре очищена від суспензії. В іншому випадку отвори забиваються і в газоході утворюються відкладення, що підвищують загальний опір системи. Щоб уникнути потрапляння води в піч, похилий газохід встановлюють під кутом і сопло першої форсунки направляють по ходу руху газового потоку.

Прикладом схеми газоочистки для відкритих феросплавних печей (рис.2.16) може стати технологія заводу Шато-Фейо (Франція). Газоповітряна суміш, що містить великі частки пилу, охолоджується до 250 °С. Перед тканинними фільтрами температуру газів знижують до 100-120 °С в мультициклонах і скруберах з водяним бризгалами. Для кожної печі паралельно встановлені дві групи циклонів по чотири циклони в кожній, в яких уловлюються частинки пилу розміром більше 30 мкм (вміст таких часток в пилу 15-20 %). Після циклонів газоповітряна суміш надходить в скруббер (один на піч) з бризгалов; тиск води 4-5 атм. Число працюючих бризгал залежить від необхідного ступеня охолодження. Запобіжний пристрій забезпечує впуск холодного повітря в потік гарячих газів і відключення установки в разі перевищення допустимої температури.

З скрубберів, в яких запиленість газів знижується на 25-30 %, газоповітряна суміш надходить у загальний газопровід, а звідти - в тканинні фільтри. Запобіжні клапани для впуску холодного повітря відкриваються

автоматично, коли температура газів досягає 130 °С. Розрідження створюється чотирма екстаустерами, встановленими за фільтрами. Пил містить 90 % SiO_2 . Шнекові транспортери направляють її в збірний колектор.

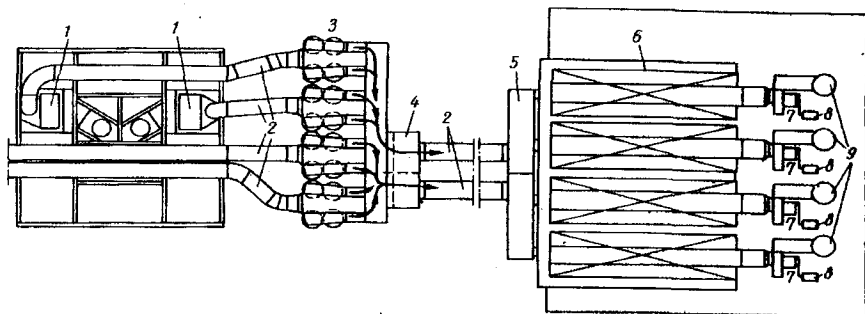


Рисунок 2.16 - Схема установки для очищення відхідних газів відкритої печі, що виплавляє феросиліцій

1 – газовідвідні зонти; 2 – газопроводи; 3 – групові циклони; 4 – скрубери; 5 – поперечний газопровід; 6 – тканинні фільтри; 7 – вентилятори; 8 – електродвигуни вентиляторів; 9 – димові труби.

В установці відбувається повне знебарвлення димових газів, що викидаються в атмосферу: концентрація пилу в них не перевищує 5 мг/м^3 .

Застосування закритих печей істотно полегшує і здешевлює очистку газів внаслідок значного зменшення їх обсягу. Додатковою перевагою є отримання газу з високою теплою згорання. Необхідна ступінь очищення відхідних від феросплавних печей газів досягається застосуванням установок, що включають два або більше пиловловлюючих пристроїв, один з яких виконує грубу, а інші - тонку очистку газу.

Сухе очищення феросплавного газу більш краще, до того ж пил феросплавного виробництва утворює з водою важкорозчинні сполуки, що ускладнює процес водопідготовки та подальшу очистку стічних вод.

2.2.6 Оборотноє водопостачання та очищення стічних вод мокрої газоочистки

На Запорізькому заводі феросплавів при виплавці силікомарганця і феросиліцію у закритих електропечах відхідні гази очищують мокрим способом за схемою зрошуваний похилий газохід-скрубер - труба Вентурі - краплевловлювач. Витрата води складає $25\text{--}28 \text{ м}^3$ на 1000 м^3 газу за нормальних умов.

До існуючої системи оборотного водопостачання газоочисток феросиліційових печей з витратою води $640 \text{ м}^3/\text{год}$ були підключені системи

газоочистки печей для виплавки силікомарганцю із загальним збільшенням витрати води до 880 м³/год.

Схемою оборотного водопостачання (рис.2.17) передбачена очистка відпрацьованих вод газоочисток від механічних суспензій в одному з двох радіальних відстійників діаметрами 25 і 30 м з питомим навантаженням 1,3-1,8 м³/(м·год). Для інтенсифікації освітлення води застосовують поліакриламід (1-2 мг/дм³), а для попередження корозії та покращення осадження шламів - вапно з витратою 80-240 мг/дм³ (в перерахунку на СаО). Освітлену воду охолоджують на вентиляторній градирні і повертають у загальну систему водопостачання газоочисток, а частково (близько 12 м³/год) передають в оборотну систему розливних машин для відшкодування втрат від випаровування. Згущений шлам концентрацією 100-150 г/дм³ з радіальних відстійників піддають зневодненню на фільтрпресах з навантаженням 18-25 кг/(м²·год) до вологості 45-80 %; фільтрат повертається у відстійник. Підживлення системи водопостачання здійснювали технічною водою об'ємом 20 м³/год (2,3 %), у тому числі на випаровування 6 м³/год, на розливні машини 12 м³/год і втрати з кеком 2 м³/год.

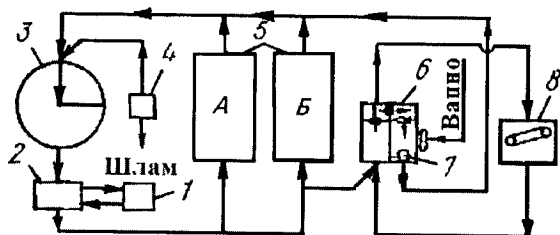


Рисунок 2.17 - Принципова схема оборотного водопостачання газоочистки за феросплавними печами і розливних машин

1 - градирня; 2 - насосна; 3 - радіальний відстійник; 4 - станція зневоднення шламу; 5 - газоочистки силікомарганцевих (А) і феросиліційних (Б) печей; 6 - двохсекційний горизонтальний відстійник; 7 - заглибний насос для перекачування вапняного молока; 8 - розливні машини.

Для поліпшення експлуатації системи водопостачання були запропоновані наступні зміни: систему оборотного водопостачання газоочистки відділяють від системи водопостачання розливних машин; припиняють подачу вапняного молока в відпрацьовану воду газоочистки. При здійсненні цих змін схеми оборотного водопостачання газоочистки без підключення і скидання стічних вод досягнуто збільшення майже в два рази концентрації більшості хімічних компонентів в оборотній воді. Незважаючи на збільшення солемісту і припинення подачі вапна, освітлення відпрацьованих вод газоочистки в радіальному відстійнику не погіршилося. Ефективність роботи газоочистки феросплавних печей залишилася колишньою, а корозійний знос устаткування і трубопроводів не збільшився.

Шлам радіальних відстійників після зневоднення та сушіння вивозять на аглофабрику.

Оборотний цикл водопостачання зон вторинного охолодження розливних машин включає очищення на відстійниках-флотаторах і сітчастих фільтрах. Окалину з відстійників-флотаторів зневоднюють в магнітних сепараторах і вивозять на аглофабрику, масло в міру накопичення вивозять на ТЕЦ, де спалюють в парових котлах.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 2.2

1. Що таке феросплави? Для чого їх використовують?
2. З яких компонентів складається феросплавна піч?
3. Які складові електродної маси в феросплавних печах?
4. Як впливає малий або великий розмір коксиків на хід процесу плавки феросплавів?
5. Що таке настил?
6. Яка сировина використовується для виробництва феросиліцію?
7. В чому недоречність недостачі або надлишку відновника в феросплавних печах?
8. Яка необхідна вимога для отримання низьковуглецевих феросплавів?
9. Яке призначення конусів шихти навколо електродів в печах?
10. В чому причина глибокого занурення електродів в шихту?
11. Чому в деяких випадках роботи феросплавних печей утворюються «свищі»?
12. Яка причина низького вмісту вуглецю в ферокремнії?
13. Які компоненти присутні в шлаку при отриманні ферокремнію?
14. В якому випадку буде відбуватись нерегулярний вихід шлаку з печей?
15. Яка причина розливання феросиліцію в тонкі злитки?
16. Яка сировина використовується для виробництва феромарганцю?
17. Який флюс використовують при виплавці феромарганцю?
18. Чому в феромарганці багато фосфору?
19. Чому феромарганець виплавляють при нижчій силі струму, ніж ферокремній?
20. Куди використовують марганцевий шлак безфлюсового методу?
21. До чого призводить застосування вологої шихти при виплавці феромарганцю?
22. Які переваги застосування закритих феросплавних печей в порівнянні з відкритими?
23. Чому обсяг відхідних газів відкритих печей більше, ніж закритих?
24. З яких компонентів складається пил, що виділяється при виплавці феросиліцію?
25. З яких компонентів складається пил, що виділяється при виплавці феромарганцю?
26. Які застосовуються технології очищення газів відкритих феросплавних печей?

27. Які застосовуються технології очищення газів закритих феросплавних печей?
28. Які існують переваги сухого методу очищення газів в порівнянні з мокрим?
29. Які шляхи використання очищеного газу феросплавних печей?
30. З яких установок складається схема мокрого способу очищення газів відкритих феросплавних печей?
31. З яких установок складається схема мокрого способу очищення газів закритих феросплавних печей?
32. Чому найбільш раціональним є розташування зрошувача газоходу по відношенню до електродів в феросплавних печах під кутом 120°?
33. Які можна запропонувати шляхи для очищення відпрацьованих вод мокрого способу очищення газів?
34. Які існують шляхи утилізації шламу очищення відпрацьованих вод мокрого способу очищення газів?
35. Які можна запропонувати технології очищення відпрацьованих вод після охолодження розливних машин?
36. Які існують шляхи утилізації шламу очищення відпрацьованих вод після охолодження розливних машин?

3 НАФТОПЕРЕРОБНА ПРОМИСЛОВІСТЬ. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ГАЛУЗІ

Світові запаси нафти – 140 млрд. т, у тому числі в Україні прогнозовані запаси – 137 млн. т. В середньому у нашій країні добувається приблизно 2 млн. т нафти у рік на 234 родовищах такими компаніями як «Укрнафта» (78 %), «Укргазвидобування» (20 %), «Чорноморнафтогаз» (2 %). Кременчуцький нафтопереробний завод (НПЗ), Лисичанський НПЗ та Одеський НПЗ переробляють близько 12 млн. т нафти у рік. Перший НПЗ в Україні був побудований у 1816 р. у м. Дрогобич Львівської обл. Цим був розпочатий процес переробки нафти як в Україні, так і в усій Європі [9].

До другої світової війни основним енергоносієм було вугілля, а після війни почався бурхливий розвиток нафтодобувної промисловості. Завдяки цьому нафта у 70-ті роки ХХ ст. стала домінуючим енергоносієм. У 1960 р. була створена організація країн-експортерів нафти ОПЕК (із метою збільшення прибутку від продажу нафти). У перші 10 років свого існування ОПЕК мало впливала на світові ціни нафти. Але в 1970-1980 р. зусиллями ОПЕК та одного з найбільших експортерів нафти – СРСР ціни на нафту були збільшені у 17 разів та досягли 350 дол/т (для порівняння пшениця коштує близько 200 дол/т). Такі ціни в 10-20 раз перебільшували собівартість її видобутку на Близькому Сході, тому протрималися недовго і почали зменшуватися. До 2013 р. ціна більш-менш стабілізувалася на рівні 110-130 дол/т, тобто знизилася у три рази. У 2015 р. ціна впала до 65-70 дол/т у зв'язку з перевиробництвом у світі.

3.1 ЕКОЛОГІЧНА НЕБЕЗПЕКА ПЕРЕРОБКИ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ

3.1.1 Склад та властивості нафти

Нафта – масляна рідина, більш легка, ніж вода, що має забарвлення від світло-жовтого до темно-коричневого або майже чорного. Нафта складається в основному із вуглецю (85-86 %) та водню (12-14 %), які зв'язані між собою у вуглеводні [25].

Вуглеводнева частина нафти складається з парафінових (насичених) C_nH_{2n+2} , нафтових (циклічні вуглеводні із загальною формулою C_nH_{2n}) та ароматичних вуглеводнів. Ненасичені вуглеводні C_nH_{2n} , як правило, у нафті відсутні, але містяться у продуктах їх переробки.

Парафінові вуглеводні від CH_4 до $C_{40}H_{82}$ – газоподібні. Вони присутні у нафті в розчиненому вигляді. При добуванні нафти, коли тиск її понижується, вони виділяються з неї у вигляді попутних газів. Рідкі парафінові вуглеводні від $C_{10}H_{22}$ до $C_{30}H_{62}$ складають основну масу рідкої частини нафти та рідких фракцій, що отримують при їх переробці. Тверді парафінові вуглеводні від $C_{30}H_{62}$ до $C_{60}H_{122}$ та вище розчинені у нафті та можуть бути виділені з них. Нафтові вуглеводні представлені головним чином похідними циклопентана та циклогексана. Ароматичні вуглеводні містяться у відносно невеликих кількостях у вигляді бензолу та його гомологів – толуолу, ксилолу.

У нафті в залежності від переважного вмісту вуглеводнів різних класів вони підрозділяються на парафіністі, нафтопарафінові, нафтоароматичні, парафінонафтоароматичні.

Невуглеводнева частина нафти складається із сірчанних, кисневих та азотистих сполук.

По вмісту сірки нафту класифікують на малосірчисту (0,1-0,5 % сірки), сірчисту (0,5-2 %), високосірчисту (понад 2 %). Наявність сірки призводить до корозії обладнання як у процесі переробки нафти, так і під час використання нафтопродуктів.

Кисневі сполуки – це нафтові кислоти, феноли, смолисті речовини. Останні надають нафті темне забарвлення, розкладаються та коксується при нагріванні.

Мінеральні домішки – це механічні домішки, вода, мінеральні солі, попіл.

До механічних домішок відносяться тверді частинки піску, глини, що виносяться із надр землі потоком видобутої нафти. Вода у нафті знаходиться у двох видах: легко відділяється від нафти при відстоюванні та у вигляді стійких емульсій, які можуть бути зруйновані лише спеціальними методами. Мінеральні солі, наприклад хлориди калію, кальцію та магнію, розчинені у воді, що містяться у нафті. Попіл складає у нафті соті і навіть тисячні долі відсотка.

Склад нафти визначає її фізичні властивості, зокрема колір, густину, температуру, при якій вона займається та застигає.

Густина більшості нафт при 20 °С 0,83-0,97 г/см³. В'язкість нафти неоднакова та сильно зменшується із підвищенням температури. Температура застигання коливається у межах від 10 до –20 °С. Вона характеризує умови, при яких нафта втрачає текучість. Теплота згорання нафти 39800-44000 кДж/кг.

3.1.2 Продукти переробки нафти

При переробці нафти отримують наступні продукти: палива рідкі та газоподібні, розчинники, змащувальні оливи, консистентні мастила, тверді та напівтверді суміші вуглеводнів (парафіни, вазелін), нафтові бітуми та пеки, нафтові кислоти та їх похідні (милонaftи, сульфокислоти, жирні кислоти), індивідуальні вуглеводні (газоподібні та рідкі – етилен, пропілен, метан, бензол, толуол, ксилол), що є сировиною для хімічної промисловості.

Нафтове рідке паливо підрозділяється на моторні бензини, тракторне, дизельне, котельне паливо, паливо для реактивних та турбореактивних двигунів.

Рідке паливо використовується у великих кількостях, особливо моторні бензини, що застосовують у поршневих карбюраторних двигунах із запаленням від іскри. Вони не повинні містити сірчаних сполук, органічних кислот та інших речовин, які викликають корозію металів, що використовуються для виготовлення двигунів та тари, повинні бути у стабільному стані при зберіганні.

Бензини мають визначений фракційний склад, що характеризує початок та кінець кипіння фракцій, які отримуються при розгонці бензинів у інтервалі температур 25-200° С. Тиск насичених парів бензину, тобто тиск парів, які можуть бути над рідким бензином при певних умов, не повинен перевищувати встановлену межу.

Важлива характеристика бензинів – їх антидетонаційні властивості або детонаційна стійкість.

Бензин у наші часи використовується для автомобільних двигунів та для двигунів гвинтомоторних літаків (карбюраторних двигунів). При роботі такого двигуна горюча суміш парів бензину із повітрям поступає у циліндр двигуна, стискується у ньому поршнем та підпалюється від запальної свічки (іскри). Всередині циліндра продукти, що утворилися при горінні парів бензину, розширюються та рухають поршень зі швидкістю 10-15 м/с; рух поршня передається у ходову частину машини. Чим сильніше стискається суміш у циліндрі двигуна або, як говорять, чим вище ступінь її стискання, тим більш економічний двигун. Що ж обмежує збільшення ступеню стискання? Справа у тому, що при збільшенні ступеня стискання настає такий момент, коли замість спокійного горіння суміші відбувається різке збільшення швидкості розповсюдженості полум'я у циліндрі двигуна до 1500-2500 м/с. Цей процес, подібний до вибуху, називається детонацією; він супроводжується різким стуком у циліндрі, появою чорного диму на вихлопі машини. Все це призводить до підвищення витрати палива, зниження потужності двигуна та передчасного його зносу.

Схильність бензинів до детонації характеризується октановим числом. Чим вище октанове число бензину, тим менша схильність його до детонації,

тобто краща якість. Октанове число – величина умовна. Ізооктан (2,2,4-триметилпентан) проявляє малу схильність до горіння із детонацією, та для нього прийнято октанове число, що дорівнює 100; октанове число *n*-гептана, надзвичайно схильного до детонації, прийнято вважати за 0 (рис.3.1). Октанове число суміші ізооктану з *n*-гептаном в залежності від вмісту у ньому (у %) ізооктану буде змінюватися від 0 до 100. Октанове число суміші приймають рівним вмісту у ній ізооктану. Наприклад, якщо суміш складається із 70% ізооктану та 30% *n*-гептану, то її октанове число рівне 70. Для визначення октанового числа бензину порівнюють у певних умовах детонаційні властивості його та сумішей ізооктану з *n*-гептаном. Бензин буде мати октанове число, що відповідає вмісту ізооктану у суміші, у якій однакові з ним детонаційні властивості. Наприклад, октанове число автомобільних бензинів 76 означає, що він має такі ж детонаційні властивості, що і суміш, яка складається з 76 % ізооктану та 24 % *n*-гептана.

Випускають авіаційні бензини із октановим числом 100 і вище. Чим вище октанове число авіаційного бензину, тим менше його потрібно при польоті і, отже, можна збільшити корисне навантаження літака. Октанове число моторного палива підвищується зі збільшенням вмісту у ньому ізопарафінів та ароматичних сполук.

Для підвищення октанового числа моторного палива використовують суміш бензину із високооктановими компонентами – ізооктаном, ізопентаном, етилбензолом, метил-трет-бутиловим ефіром, етанолом, або додають в авіаційний бензин і паливо для деяких гоночних двигунів антидетонатори, такі як тетраетилсвинець $Pb(C_2H_5)_4$ у суміші із бромистим етилом та монохлорнафталіном (етилова рідина). Крім того, тетраетилсвинець досі широко використовується в таких країнах як Йемен, Палестина, Афганістан, Північна Корея та ін., хоча ще в 1986 р. в США, 2000 р. в Євросоюзі, Китаї та в 2002 р. в Росії його виробництво було заборонено.

Тракторне паливо – зазвичай керосин; його якість характеризується такими ж показниками, як і якість бензину.

Дизельне паливо – керосин, газойль, солярний дистилат; використовується для поршневих двигунів внутрішнього згоряння. Якість дизельного палива характеризується цетановим числом, яке визначає період затримки горіння робочої суміші, тобто займистість палива в разі подачі в камеру, де є стиснене повітря. Цетанове число приймають рівним вмісту гексадекана $C_{16}H_{34}$ (цетанове число 100) в суміші з α -метилнафталіном (цетанове число 0). Стандартне паливо має цетанове число 48-51, а паливо вищої якості – 51-55 [26].

Котельне паливо – мазут та інші нафтові залишки.

Паливо для реактивних двигунів являє собою фракцію керосину, яку використовують для повітряно-реактивних двигунів.

До газоподібного нафтового палива відносяться попутні гази та гази, що отримуються при переробці нафти та нафтопродуктів.

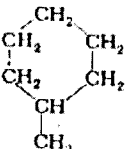
Назва	Конденсована структурна формула	Октанове число
n-Гептан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0
2-Метилгексан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	40
Метилциклогексан		75
2,3-Диметилпентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	90
2,2,4-Триметилпентан ("ізооктан")	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	100

Рисунок 3.1 - Відповідність октанового числа вмісту вуглеводнів у бензині

Відомо, що всі базові оливи добувають з нафти. Найбільш затребуваними серед усіх різновидів олив вважаються моторні оливи для автомобільних, корабельних, авіаційних, тепловозних, тракторних двигунів, двигунів, що працюють під великими навантаженнями. Трансмісійні оливи теж досить поширені у всіх видах техніки. Варто відзначити, що їх головна відмінність від моторних полягає в температурному режимі роботи: моторна олива розігрівається до 200 °C і вище, а трансмісійна олива піддається величезним механічним навантаженням. Енергетичні мастила - турбінні, компресорні, електроізолюючі, трансформаторні. В окремі групи виділяються оливи індустріальні, консерваційні, а також охолоджуючі рідини на основі олив. Якість олив характеризується мастильною властивістю, в'язкістю, температурами застигання та спалаху, густиною, вмістом води, кислотністю, коксованістю, зольністю, стабільністю.

3.1.3 Підготовка нафти до переробки

Підготовка нафти до переробки полягає у видаленні з сирової нафти, добутої на промислах, розчинених газів, мінеральних солей, води та механічних домішок – піску та глини, а також стабілізації. Видалення домішок відбувається на промислах та нафтопереробних заводах.

Розгазування нафти або відділення газів проводиться в апаратах, що називаються трапами, у яких понижується тиск та швидкість руху нафти, при цьому з неї десорбуються попутні гази. Поряд із попутними газами видаляються суміші найлегших вуглеводнів, які називають газовим

бензином. Газовий бензин відділяється від попутних газів абсорбцією його соляровим маслом або адсорбцією активованим вугіллям.

Мінеральні солі видаляються при знесоленні, яке полягає у тому, що нафта для розчинення солей декілька раз промивається теплою водою. Утворені при промивці емульсії відділяються від нафти при зневодненні.

Зневоднення може відбуватися додатковим відстоюванням нафти, причому поряд із водою відділяються механічні домішки. Так як вода із нафтою утворює стійкі емульсії, повне зневоднення може бути при руйнуванні емульсій введенням у нафту при нагріванні деемульгаторів, наприклад, натрієвих солей нафтових кислот. Ефективним є електрозневоднення нафти, яке полягає у тому, що при проходженні плівки нагрітої нафти між електродами, що живляться змінним струмом 30-40 тис. В, відбувається руйнування емульсії. Для часткового видалення сірчанних сполук та сірководню в емульсію також додають розчини лугів або аміаку.

Нафта, яка поступає на стадію знесолення та зневоднення, містить до 0,5 % солей та 2 % води. Для переробки придатна нафта, у якій не більше 0,0005 % солей та 0,1 % води [25].

Стабілізація нафти передбачає відгонку пропанбутанової, а іноді частково пентанової фракції вуглеводнів.

3.1.4 Основні методи переробки та апаратура

Нафту перероблюють фізичним (в основному пряма перегонка або дистиляція) та хімічним (крекінг) способами. Обидва способи передбачають нагрівання перероблюваної сировини до високої температури в трубчастих печах (рис. 3.2). У трубчастих печах для нагрівання використовується рідке

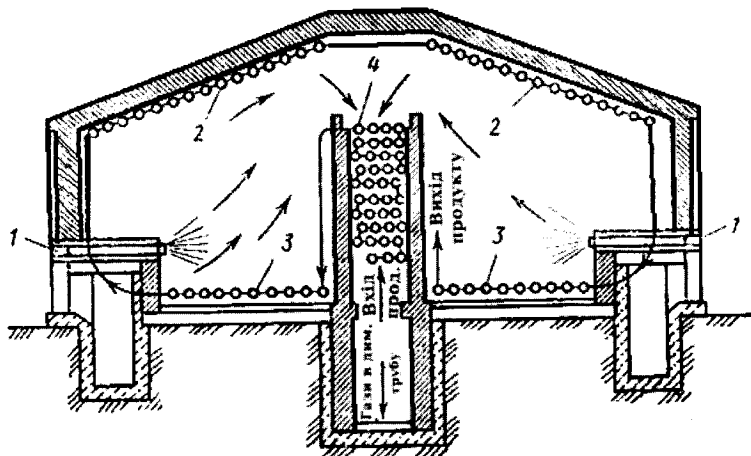


Рисунок 3.2 - Трубчаста піч

1 – форсунка; 2,3 – радіантні труби; 4 – конвективна камера.

або газоподібне паливо. Для спалювання рідкого палива у печі встановлена форсунка 1. Утворені при спалюванні палива димові гази, шлях прямуювання яких на рисунку зображений стрілками, омивають труби, з'єднанні послідовно, віддають їм теплоту та йдуть у димову трубу. Продукти, що переробляються, потрапляють в трубки, що знаходяться у конвективній камері 4, далі проходять по подових радіантних трубах 3 лівої камери печі, стельових радіантних трубах 2 та після подових радіантних труб 3 правої камери, маючи високу температуру, виводяться з печі.

Довжина труб в загальній складності сягає близько 1 км, та при руху по них нафта нагрівається при перегонці приблизно до 320-350 °С, а при хімічних методах переробки – до більш високої температури. В останньому випадку більша частина нафти перетворюється у пару. Пари та невипарена частина нафти потрапляє у нижню частину ректифікаційні колони (рис. 3.3) для видалення з них окремих продуктів.

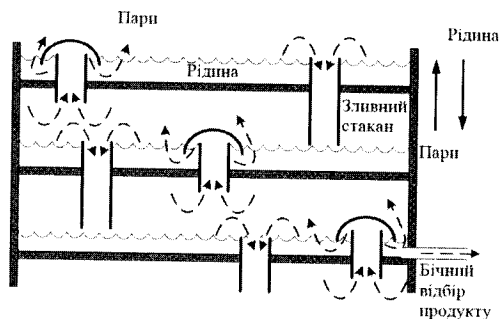


Рисунок 3.3 - Тарілки ректифікаційної колони

Усередині ректифікаційної колони перебуває набір тарілок, у яких пророблені отвори. Завдяки цим отворах нафта може підніматися нагору. Коли суміш пари та рідини піднімається по колоні, то більш щільна й важка частина відокремлюється і опускається на дно, а легкі пари підіймаються вгору, проходячи через тарілки. Отвори в тарілках поставлені пристосуваннями, названими барботажними ковпачками. Вони потрібні для того, щоб пари, що піднімаються через тарілки, проходили через шар рідини на тарілці. Гарячі пари при температурі 350 °С проходять через рідину. При цьому тепло передається від пари до рідини. Пари трохи охолоджуються й частина вуглеводнів з них переходить у рідкий стан. У міру переносу тепла від пари до рідини температура пари знижується. Так як температура рідини нижче, деякі сполуки в парах конденсуються. Після того, як пари пройшли через шар рідини й втратили більшу частину важких вуглеводнів, вони піднімаються до наступної тарілки, де повторюється той же процес. Тим часом кількість рідини на кожній тарілці росте за рахунок вуглеводнів, що конденсуються з пари. Тому в колоні встановлюють пристосування, що називається зливний стакан й дозволяє надлишку рідини перетікати вниз на

наступну тарілку. Число тарілок повинне бути таким, щоб загальна кількість продуктів, що виходять із ректифікаційної колони, було рівним кількості сирової нафти, що надходить усередину. На різних рівнях колони є бічні відводи для відбору фракцій - більш легкі продукти відбираються у верхній частині колони, а важка рідина відходить донизу.

Таким чином, рідина, що стікає з тарілки на тарілку, збагачується більш високикипаючими компонентами, а пари, навпаки, – легкокипаючими.

Фізичні та хімічні процеси. Пряма перегонка – один з поширених способів переробки нафти. Процес перегонки нафти схематично зображений на рис.3.4. Нафта, що подається у трубчасту піч 1, спочатку проходить через

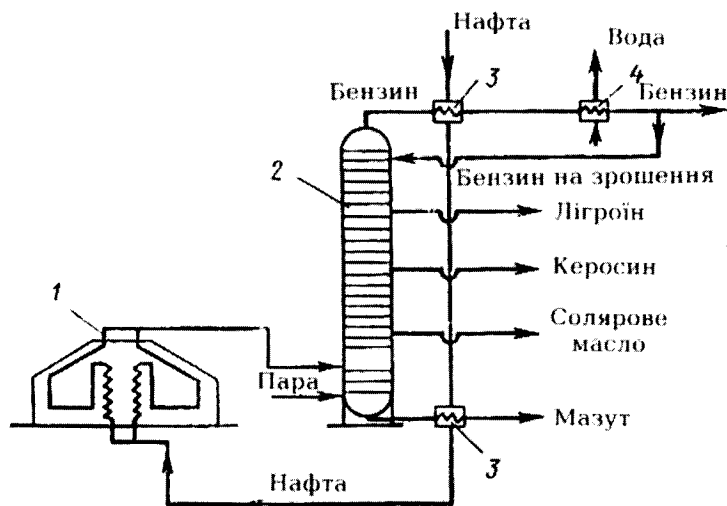


Рисунок 3.4 - Схема перегонки нафти

1 – трубчаста піч, 2 – колона ректифікації; 3 – теплообмінники, 4 – холодильник.

теплообмінники 3, у яких вона підігрівається до 180 °C за рахунок нагрітих продуктів, що виходять з ректифікаційної колони 2. У трубчастій печі нафта продовжує нагріватися до 320-350 °C, при цьому утворюється суміш парів та рідини, яка подається у ректифікаційну колону 2. Знизу в колону вводиться пара, і в ній відбувається розділення нафти на фракції, або дистиляти, які відбираються по висоті колони.

Зверху з колони виводяться пари бензину, які охолоджуються у холодильнику 4. При охолодженні пари бензину конденсуються, перетворюються у рідкий бензин, який частково направляють у сховище, а частково подається на зрошення колони. Вихід бензину при перегонці

нафти складає від 5 до 20 % маси переробленої нафти. Інші продукти перегонки нафти – лігроїн, керосин, соляровий дистилят, мазут – виводяться з колони, охолоджуються у теплообмінниках та перекачуються у сховища.

Внаслідок переробки в середньому отримують 14,5 % бензину (температура відбору – до 170 °C), 7,5 % лігроїну (160-200 °C), 18 % керосину (200-300 °C), 5 % солярового дистиляту (300-350 °C), інше – мазут. Якщо в мазуті міститься більше 1% сірки, то його спалюють у печах. У випадку меншої кількості сірки з мазуту шляхом хімічної переробки отримують бензин. Також мазут переганяють для отримання мастил на установці, абсолютно аналогічно зображеній на рис.3.4, але яка працює під розрідженням 0,08-0,09 МПа. Мазут, нагрітий до температури кипіння 400-420 °C, подається у ректифікаційну колону, де на тарілках конденсуються мастила: 10-12 % веретенної оливи, 55 % машинної, 3 % легкої та 7 % важкої циліндрової. Знизу колони збирається до 30 % гудрону [6].

Дистиляцією отримують незначну кількість бензину і до того ж низької якості. Хімічні процеси у порівнянні з фізичними володіють рядом переваг. Так, вихід бензину складає 40-50 % та більше. Поряд з бензином отримують газоподібні вуглеводні, що є сировиною хімічної промисловості. Деякі хімічні процеси дають можливість отримувати для хімічної промисловості не тільки газоподібну сировину, але й рідкі ароматичні вуглеводні – бензол, ксилол та ін. Завдяки «гнучкості», тобто можливості отримання більшої кількості бензину та інших хімічних продуктів, хімічні процеси стали одним з основних методів переробки нафти та нафтопродуктів.

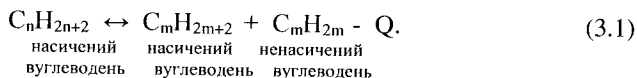
У якості сировини для хімічних процесів використовують не тільки нафту, але і фракції, що отримуються при перегонці нафти, - від лігроїну до мазуту.

Хімічні процеси можна розділити на три групи: термічні, при яких перетворення сировини відбувається під дією високої температури; термокаталітичні – під дією високої температури та каталізаторів; низькотемпературні каталітичні – під дією лише каталізаторів.

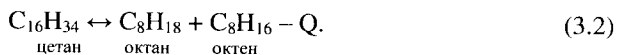
Термічні процеси включають термічний крекінг, коксування та піроліз.

При термічних процесах бензин та інші продукти отримуються в результаті перетворень, які зазнають вуглеводні, що містяться у вихідній сировині. Ці перетворення полягають у тому, що при високих температурах відбувається розщеплення (крекінг) вуглеводнів з високою молекулярною масою, в результаті чого утворюються вуглеводні з меншою молекулярною масою, які входять до складу отриманих бензину та газів. Хоча крекінг – процес досить складний, все ж можна встановити деякі закономірності у поведінці окремих груп вуглеводнів при високих температурах [25].

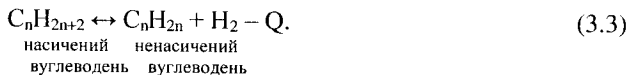
Парафінові (насичені) вуглеводні C_nH_{2n+2} можуть піддаватися реакціям із розривом ланцюгів. В загальному вигляді це можна зобразити реакцією:



Наприклад:



Крім розриву ланцюгів може відбуватися дегідрування (відщеплення водню) парафінових вуглеводнів, що у загальному вигляді представлено реакцією:



Наприклад:



Ненасичені вуглеводні C_nH_{2n} , що отримуються при крекінгу, вступають у реакцію один з одним та вихідними продуктами. При цьому відбувається їх полімеризація або утворення ароматичних вуглеводнів. Нафтеніві вуглеводні дегідруються з утворенням ароматичних. Наприклад, при дегідруванні циклогексану отримується бензол. Ароматичні вуглеводні можуть розщеплюватися з відривом бокового ланцюга. При цьому утворюються прості ароматичні та ненасичені вуглеводні. Наприклад, з етилбензолу утворюється бензол та етилен.

При нагріванні у першу чергу розкладаються парафінові вуглеводні, далі нафтеніві та в останню чергу ароматичні, що призводить до накопичення їх у продуктах крекінгу.

Термічний крекінг проводиться на установках хоча і більш складних, ніж трубчасті установки для перегонки нафти, але все ж схожі з ними: нагрівання перероблюваної сировини відбувається у трубчастих печах, а розділення отриманих продуктів – у ректифікаційній колоні. Однак умови крекінгу відрізняються від умов перегонки нафти. Термічний крекінг проводиться при температурі 470-540 °C та тиску 2-7 МПа у рідкій фазі. Найбільше поширення отримав крекінг мазуту, хоча можна використати будь-які нафтопродукти, отримані дистиляцією, та важкі фракції каталітичного крекінгу та коксування. У сучасних технологічних схемах термічного крекінгу використовують рециркуляцію, внаслідок чого максимально використовується сировина та обладнання [27].

Вихід бензину складає 30-35 %, крекінг-газів (водень, метан, етан, пропан, бутан, етилен, пропілен, бутилен) – 10-15 %, крекінг-залишку, що використовується в якості котельного палива, – 50-55 % від маси сировини. Бензини термічного крекінгу мають октанові числа більш високі, ніж деякі бензини перегонки нафти, – близько 60-70 одиниць. Після розділення крекінг-газів їх використовують для синтезу полімерів, органічних речовин, отримання високооктанових бензинів. Крекінг-залишок використовують для

виробництва палива, або спалюють на теплових електростанціях, морських суднах або у промислових печах.

Коксування важкої нафтової сировини (нафтових залишків) здійснюється при температурі 510-530 °C без доступу повітря. Висока температура переробки сприяє поглибленню крекінгу вуглеводнів, в результаті чого отримують високий вихід коксу та газів. Наприклад, при коксуванні однієї нафти при 553 °C вихід газу склав 10,1 %, бензину – 12,0 %, газойля (дизельне паливо) – 63 %, коксу, що згорає без залишку, – 14 %, втрати – 0,9 %.

Зазвичай коксування проводять з метою отримання коксу, який відрізняється високою якістю та необхідний для виробництва електродів, карбідів, сірковуглецю. Чистий вуглевод використовують на АЕС в якості поглинача нейтронів. Використовуються й інші продукти коксування.

Піроліз – найбільш жорстка форма термічних процесів. Сировиною, що використовується для піролізу, можуть бути низькооктанові бензини, фракції керосину, нафтові залишки. Піроліз здійснюється при температурі 670-1200 °C та тиску, близькому до атмосферного [26]. У цих умовах отримують 50 % газоподібних ненасичених вуглеводнів – метан, етилен та пропілен. Разом з газом утворюється смола, що містить значну кількість ароматичних сполук – бензол, толуол, ксилол. Таким чином, в результаті піролізу отримують сировину, необхідну для виробництва ряду хімічних продуктів – синтетичних смол, синтетичних волокон, каучуків, етилового та метилового спиртів, оцтової кислоти, барвників, лікарських препаратів.

Термокаталітичні процеси включають високотемпературні процеси, що протікають у присутності каталізаторів: каталітичний крекінг та каталітичний риформінг.

Каталітичний крекінг має широке поширення. В якості сировини використовують продукти переробки нафти, наприклад газойль. Зазвичай каталітичний крекінг здійснюється при температурі 490-510 °C та атмосферному тиску у присутності каталізаторів. Найбільш ефективними виявилися алюмосилікатні каталізatori – тверді, пористі тіла, що складаються в основному з оксиду алюмінію Al_2O_3 . На цих каталізаторах вихід бензину досягає 70 % від маси сировини, що підлягає крекінгу. Бензини каталітичного крекінгу мають високі октанові числа – 87-91 одиниці та не змінюють своїх властивостей при зберіганні. Разом з бензином при каталітичному крекінгу отримують 12-15 % газів, що містять пропан-пропіленову та бутан-бутиленову фракції, 10 % газойля, 4-5 % коксу.

Таким чином, каталітичний крекінг дає можливість отримання великої кількості бензинів гарної якості і разом з ними значної кількості газів для органічного синтезу. Крім того, отриманий бензин містить невелику кількість сірки незалежно від її кількості у сировині. Це має важливе значення, так як з кожним роком збільшується добування високосірчистої нафти.

Однак каталітичний крекінг має суттєвий недолік – каталізатор дуже швидко виходить з ладу або втрачає активність. Втрата каталізатором

активності пояснюється тим, що в процесі крекінгу на його поверхні відкладається кокс. Щоб повернути каталізатору активність, потрібно видаляти кокс з його поверхні. Цей процес називається регенерацією каталізатора та полягає у тому, що кокс випалюють при пропусканні повітря через каталізатор при температурі 550-600 °С. Отже, процес каталітичного крекінгу включає чергування робочого процесу, коли через каталізатор проходить сировина, що підлягає крекінгу, та процесу регенерації каталізатора – продувки повітрям.

Каталітичний крекінг зазвичай реалізується у контактних апаратах безперервної дії, що складається з двох частин – реактора та генератора. У реакторі відбувається розчеплення вуглеводнів на каталізаторі, що призводить до спаду його активності. У регенераторі при продувці повітрям активність каталізатора відновлюється. Каталізатор безперервно циркулює між реактором та регенератором [25].

Крекінг у «киплячому шарі» каталізатора, що найбільше поширений, зображений на рис.3.5, на якому реактор та генератор конструктивно об'єднані в одному апараті. У верхній частині розміщений реактор 6, а у нижній – регенератор 9, з'єднані між собою каталізаторопроводами 3 та 4. Сировина, що виходить з трубчастої печі, засмоктує регенований каталізатор з циліндричного колодязя 2 та по трубі потрапляє на решітку 7 реактора. Продукти крекінгу звільняються від частинок каталізатора на циклоні 5 та йдуть на розділення. Відпрацьований каталізатор по трубі 4 опускається в регенератор, в якому під решітку 1 для випалювання коксу вдувається повітря. Димові гази, що утворилися в результаті горіння, після очистки в циклонах 8 виводяться з апарату у паровий котел, а регенований каталізатор знову повертається в реактор.

Каталітичний риформінг застосовується для отримання бензину з октановим числом близько 98 (тиск 5 МПа) або ароматичних вуглеводнів – бензолу, толуолу, ксилолу (1,5-3 МПа). При цьому в якості сировини використовується низькооктанові бензини або лігроїни. Температура риформінгу залежить від використаного каталізатора. Так, при використанні оксидних каталізаторів (оксиди хрому, молібдену, кобальту) температура процесу приблизно 480-550 °С при тиску водню 1-2 МПа (гідроформінг), платинового (платина в кількості 0,3-0,7 % нанесена на поверхню оксиду алюмінію) – 470-540 °С при тиску 1,5-5 МПа (платформінг) і платино-ренієвого при тиску 0,7-1,4 МПа. При каталітичному риформінгу відбувається ароматизація бензинів за рахунок дегідрогенізації шестичленних нафтенів та дегідроциклізація парафінів. Для насичення ненасичених побічних продуктів крекінгу риформінг проводять у присутності водню. Отриманий бензин містить невелику кількість сірки.

Незалежно від умов проведення риформінгу паралельно отримують також 5-15 % газу, що містить в основному водень, метан, пропан, бутан та ізобутан. Деякі з них використовуються для отримання аміаку, метанолу, формальдегіду та ін.

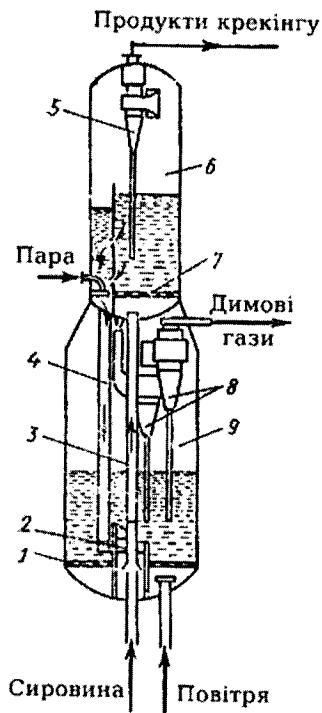


Рисунок 3.5 - Контактний апарат з «киплячим шаром» каталізатора

1,7 – решітки, 2 – циліндричний колодязь, 3,4 – каталізатор, 5,8 – циклони, 6 – реактор, 9 – регенератор.

3.1.5 Очищення нафтопродуктів

Очищення нафтопродуктів необхідне тому, що отримані при перегонці та крекінгу продукти містять олефіни (один подвійний зв'язок), диолефіни (два подвійних зв'язка), сірчисті, кисневмісні та азотні сполуки, які обумовлюють нестабільність їх властивостей, здатність створювати нагар у циліндрах двигунів, темний колір, неприємний запах і т.п. Очищення – це кінцева стадія у виробництві моторного палива та мастил.

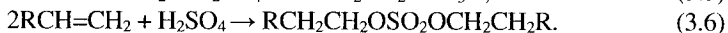
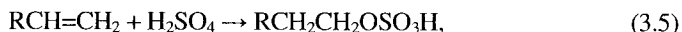
Існують хімічні та фізико-хімічні методи очищення.

До хімічних методів належать – гідроочистка та очистка сірчаною кислотою, до фізико-хімічних методів – адсорбційні та абсорбційні способи очистки.

Гідроочистка останнім часом набула широкого поширення. Вона полягає у впливі водню на очищений продукт у присутності алюмо-кобальт-молібденових каталізаторів при 250-430 °C та 5-7 МПа. При гідроочистці водень взаємодіє із сірчистими, азотними та кисневмісними сполуками,

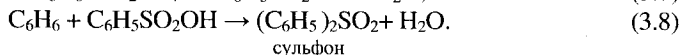
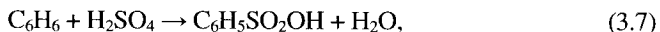
утворюючи сірководень, аміак та воду, що легко видаляються. Одночасно відбувається гідрування дієнів, що підвищує стабільність продуктів. Впровадження гідроочистки дозволяє використовувати високосірчисту нафту для отримання нафтопродуктів [9].

Сірчаноокисле очищення. Цей спосіб застосовується для видалення з нафтопродуктів алкенів, аренів, смолистих, азотних і частково сірчистих сполук. З алкенами сірчана кислота утворює кислі та середні ефіри:



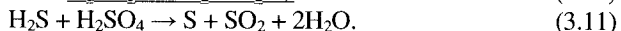
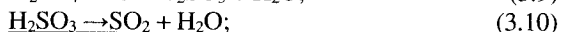
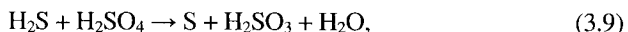
Кислі ефіри розчиняються у сірчаній кислоті, а середні – в очищеному продукті, тому їх утворення небажане [27].

Арени сульфуруються тільки концентрованою сірчаною кислотою, взятою у надлишку. В результаті чого утворюються сульфокислоти і сульфони, розчинні у сірчаній кислоті:

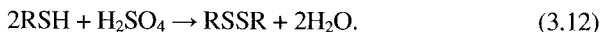


Сірчаноокисле очищення полягає у тому, що продукти змішують з невеликою кількістю 90-93%-ї сірчаної кислоти при звичайній температурі. У результаті хімічних реакцій отримується очищений продукт і кислий гудрон, в який і переходять небажані домішки. Кислий гудрон, що являє собою відхід, може бути використаний для виробництва сірчаної кислоти.

Сірководень окислюється з утворенням сірки та діоксиду сірки:



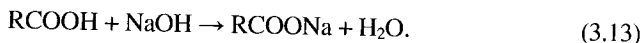
Меркаптани із сірчаною кислотою утворюють дисульфіді та діоксид сірки:



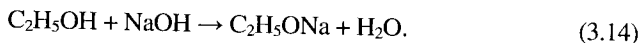
Сірчаноокисле очищення громіздке і вимагає великої кількості реагентів, утворюються кислі промивні води, які потребують очищення, та викиди, які складно утилізувати.

Лужне очищення відбувається при відділенні сірчаних сполук шляхом змішування з концентрованим розчином NaOH. Воно призначене для видалення з нафтопродуктів кислих (нафтенові та жирні кислоти, феноли) та сірчаних сполук (H_2S , меркаптани).

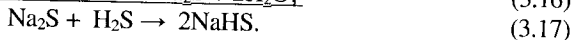
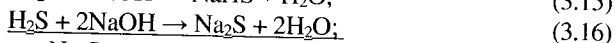
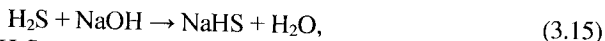
Вільні кислоти вступають в реакцію із лугом з утворенням солей (мила):



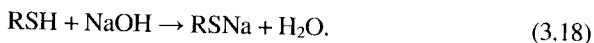
Фенол взаємодіє з лугом з утворенням фенолятів:



Сірководень реагує з утворенням кислих і середніх солей:



Меркаптани дають при взаємодії з лугом меркаптиди:



При проведенні лужного очищення труднощі викликає кінцеве видалення води з очищеного дистилату. Введення в схему електроосаджувача покращує ступінь сушіння. До недоліків лужного очищення слід віднести безповоротну втрату дорогого реагенту та утворення сірчано-лужних стоків, що складно утилізуються.

Абсорбційний метод очищення полягає у тому, що нафтопродукти контактують з адсорбентами, що називаються вибілювальними глинами, або силікагелем. При цьому адсорбуються сірчані, кисневмісні, азотні сполуки, асфальти, смоли та вуглеводи, що легко полімеризуються, які повинні видалятися з нафтопродукту. Витрата глин – до 300 кг на 1 т нафтопродукту. Абсорбційний метод найчастіше використовують після кислотно-лужного очищення.

Абсорбційні методи очищення полягають у вибіркового (селективного) розчиненні шкідливих компонентів високоякісних олив. В якості розчинників використовують нітробензол, фурфурол, рідкий діоксид сірки, дихлоретиловий ефір.

В деяких випадках після очищення нафтопродукти залишаються нестабільними. Стабілізація нафтопродуктів полягає у додаванні до них дуже невеликої кількості антиокиснювачів (інгібіторів), що різко сповільнюють реакції окиснення смолистих речовин, діолефінів та ін. Інгібіторами служать феноли, ароматичні аміни, амінофеноли.

3.1.6 Очищення стічних вод основних систем виробничої каналізації нафтопереробних підприємств

Найбільша кількість стічних вод утворюється на стадії підготовки нафти у процесі її зневоднення та знесолення. Вона містить солі, луги, нафту, сірчані сполуки.

У процесі фізичної та хімічної переробки нафти утворюються в основному стічні води при конденсації та охолодженні продуктів. Такі стоки містять значну концентрацію вуглеводнів.

У результаті очищення нафтопродуктів використовують кислотну та лужну очистки та промивку. В результаті утворюються стічні води: кислі промивні води, відпрацьований лужний розчин, нафтовмісні нейтральні води.

В даний час на нафтопереробних заводах паливного профілю на очищення відводиться 1,2-1,5 м³ стічних вод на 1 т нафти, що переробляється, на заводах масляного профілю – 1,8-2,4 м³/т [28].

На нафтопереробних заводах передбачаються дві основні системи виробничої каналізації:

I. для відведення та очищення нафтовмісних нейтральних виробничих і виробничо-злизових стічних вод. Стічні води першої системи каналізації після очищення, як правило, використовуються для виробничого водопостачання. Загальний солевміст цих вод не перевищує 2 тис. мг/дм³.

II. для відведення та очищення виробничих стічних вод, що містять нафту, нафтопродукти і нафтові емульсії, солі, реагенти та інші органічні та неорганічні речовини. Стічні води другої системи каналізації, що містять солі, після очищення, як правило, скидаються у водойму.

Для очищення стічних вод I-ї системи в даний час на вітчизняних підприємствах використовують дві схеми. Перша схема включає очищення в нафтових пастках, ставках, флотаторах, піщаних фільтрах. Очищена вода використовується для підживлення оборотних систем. II-а, більш перспективна схема, крім споруд механічної та фізико-хімічної очистки, включає споруди біологічної очистки, а в деяких випадках – установки доочищення стічних вод.

До складу споруд очистки стічних вод II-ї системи входять установки механічного очищення, фізико-хімічної очистки сірчано-лужних стоків, а також двоступеневої біологічної очистки.

На рис.3.6 наведені схеми організації очистки стічних вод каналізацій I та II на вітчизняних нафтопереробних заводах.

Першою стадією знешкодження стічних вод є механічна очистка від нафтопродуктів і завислих речовин. У табл.3.1 наведено характеристику стічних вод нафтопереробних заводів після механічного очищення.

Після вузла механічної очистки концентрація нафтопродуктів у воді знижується до 33-65 мг/дм³, що перевищує величину 25 мг/дм³, при якій ці води можуть подаватися в споруди біологічної очистки, тому в схемах передбачена фізико-хімічне очищення. Для цього застосовують напірну флотацію з коагуляцією, піщані фільтри. В якості коагулянту, як правило, використовують сульфат алюмінію.

Після фізико-хімічної очистки в стічних водах першої каналізаційної системи залишковий вміст нафтопродуктів становить 25 мг/дм³; БСК₅ в межах 60-150 мг О₂/дм³; ХСК – 150-400 мг О₂/дм³.

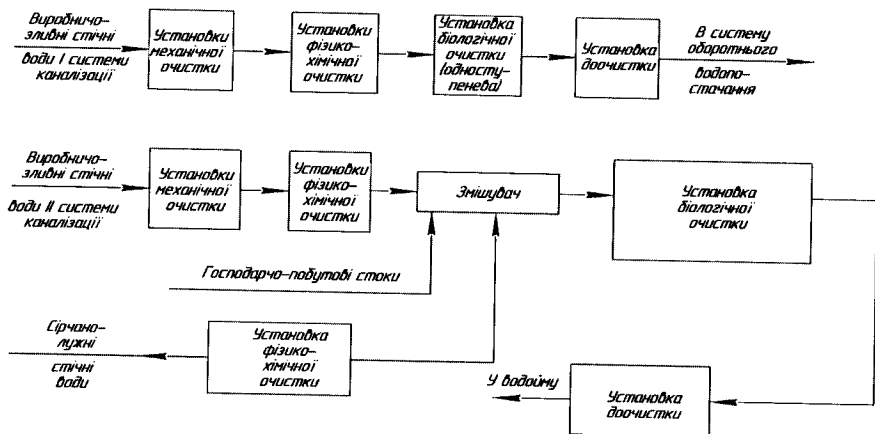


Рисунок 3.6 - Схема організації очистки стічних вод на нафтопереробних заводах

Таблиця 3.1 - Характеристика стічних вод нафтопереробних заводів після механічного очищення

Показники	
pH	7,0-7,8
ХПК, мг/дм ³	368-660
БПК, мг/дм ³	66-150
Нафтопродукти, мг/дм ³	33-65
Феноли, мг/дм ³	1-24
Сульфіди, мг/дм ³	до 50
Завислі речовини, мг/дм ³	23-82
Азот амонійний, мг/дм ³	12-28
Хлориди, мг/дм ³	3000-7000
Сульфати, мг/дм ³	150-300
Загальна лужність, мг-екв/дм ³	2,1-5,2

У стічних водах другої каналізаційної системи вміст нафтопродуктів знижується до 20-30 мг/дм³; БСК₅ 160 мг О₂/дм³; ХСК – 400 мг О₂/дм³.

Біохімічне очищення стічних вод першої системи здійснюють в одноступінчатих аеротенках. Тривалість аерації приймають рівною 6 год. при дозі мулу 2-4 г/дм³. Після біохімічної очистки БСК₅ знижується на 70-75 %; концентрація нафтопродуктів зменшується до 10 мг/дм³; концентрація завислих речовин – до 25 мг/дм³; рН становить 7-8,5.

Стічні води другої каналізаційної системи проходять біологічну очистку як окремо, так і в суміші з побутовими стічними водами, що пройшли механічну очистку. Біохімічну очистку здійснюють за одноступеневою і двоступеневою схемами.

Для додаткового очищення біологічно очищених стічних вод використовують біологічні ставки. Перед подачею води у ставки передбачають двоступеневу схему доочищення: мікрофільтр – піщаний фільтр.

Цікавлять схеми очищення, що застосовуються на зарубіжних нафтопереробних заводах. На очисні споруди заводу фірми «Арк-Атлантик», Річфілд (рис.3.7) продуктивністю 10,6 млн. т/год надходять промислові стоки, а також поверхневий стік з територій. Загальний обсяг забруднених вод становить 24,5 тис. м³/добу. Особливістю станцій є аеротенк з поверхневими аераторами, поєднаний із вторинним відстійником. Після біологічного ставка вода скидається у водойму. Нафтовий шлам зневоднюється у два етапи: на першому відбувається попередня обробка поліелектролітами, на другому – зневоднення на стрічкових гравітаційних фільтрах. Зневоднений шлам вивозиться на звалище.

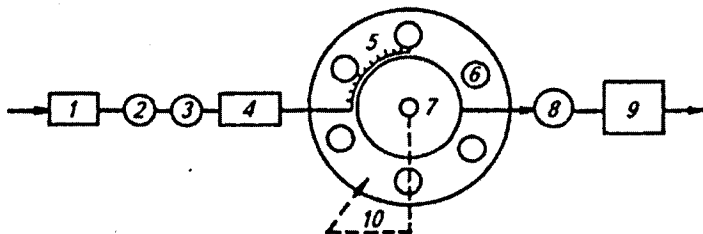


Рисунок 3.7 - Схема очисних споруд заводу фірми «Арк-Атлантик», м.Річфілд

1 – нафтові пастки; 2 – змішувач; 3 – сатуратор; 4 – горизонтальний флотатор; 5 – аеротенк; 6 – механічний аератор; 7 – вторинний відстійник; 8 – фільтри; 9 – біологічний ставок; 10 – зворотній мул.

Дещо інша схема очисних споруд (рис.3.8,3.9) використовується на заводі фірми «Шелл» (м.Х'юстон, США).

3.1.7 Локальна очистка стічних вод від установок підготовки нафти

У систему каналізації установок підготовки нафти надходять солевмісні стічні води, забруднені нафтопродуктами та механічними домішками, концентрація яких наведена в табл. 3.2.

В якості споруд локального очищення використовуються нафтові пастки або відстійні резервуари. Робочий об'єм нафтових пасток забезпечує тривалість відстоювання 1-4 години.

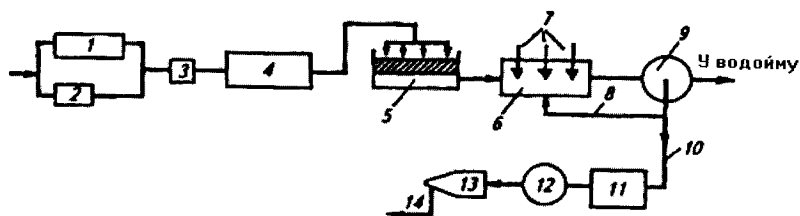


Рисунок 3.8 - Схема очищення заводу фірми «Шелл»

1 – нафтові пастки АНІ; 2 – нафтова пастка з паралельними пластинами; 3 – пункт контролю рН; 4 – ставок-стабілізатор; 5 – біофільтр; 6 – аеротенк; 7 – механічні аератори; 8 – зворотній мул; 9 – вторинний відстійник; 10 – мул на аеробну стабілізацію; 11 – аеробний стабілізатор; 12 – відстійник-згущувач; 13 – центрифуга; 14 – зневоднений осад.

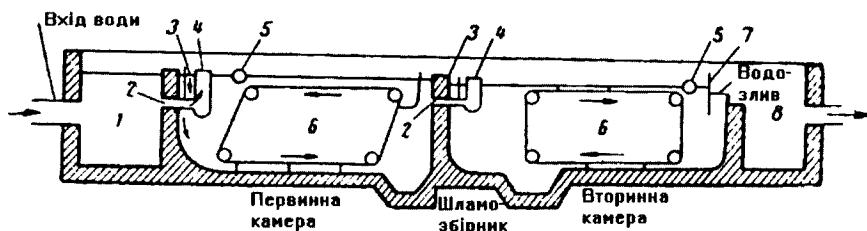


Рисунок 3.9 - Схема двокамерної нафтової пастки Американського нафтового інституту

1 – пускова камера; 2 – впускні труби; 3 – фільтр, що коалесцює; 4 – розподільний жолоб; 5 – збиральна труба для нафти; 6 – скребковий транспортер; 7 – стримуюча перегородка для нафти; 8 – випускна камера.

Таблиця 3.2 - Характеристика усередненого стоку від підготовки нафти

Показники	Високосірчиста нафта	Сірчиста нафта
Нафтопродукти, мг/дм ³	4200	3500
Сухий залишок, мг/ дм ³	8500	2650
Хлориди, мг/дм ³	3850	1480
Механічні домішки, мг/дм ³	480	350
Сірководень, мг/дм ³	35	2
Сульфати, мг/ дм ³	125	180
рН	8,4	8,1
Загальна жорсткість, мг-екв/дм ³	42	35

Недолік схеми з відстійним резервуаром полягає в складності видалення з нього осажденного залишку. Більш доцільно здійснювати локальне очищення в компактних спорудах, наприклад у відкритих гідроциклонах або тонкошарових відстійниках, і направляти в резервуари на зневоднення тільки вловлену нафту.

3.1.8 Очищення сульфідвмісних технологічних конденсатів

Конденсати утворюються на установках каталітичного і термічного крекінгу, гідроочищення і гідрокрекінгу, коксування. Основними забруднюючими компонентами цих стоків є сульфіді і феноли. В якості локальної очистки можуть використовуватися такі способи: десорбція вуглеводневим газом (суміш газоподібних і пароподібних вуглеводневих і неуглеводневих компонентів, в основному насичені вуглеводні, які виділяються з нафти під час її розгазування), окислення киснем повітря, ректифікація [29].

Десорбція вуглеводневим газом. Сульфіді і гідросульфіді амонію є нестійкими сполуками і при нагріванні до температури понад 90 °С розпадаються на сірководень і аміак, основну масу яких відносно легко можна виділити з розчину. Принципова технологічна схема локальної очистки технологічних конденсатів наведена на рис. 3.10.

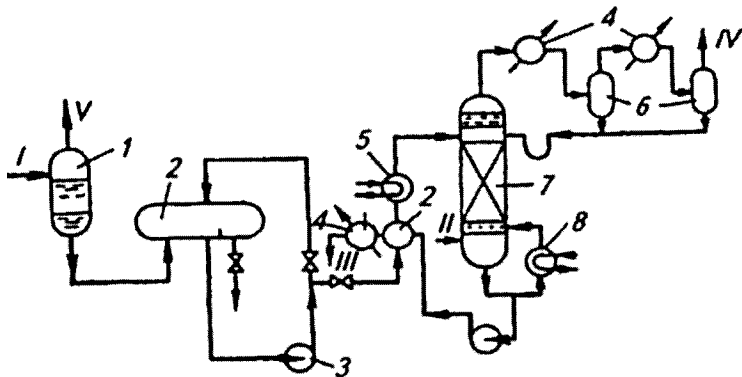


Рисунок 3.10 - Принципова схема очищення технологічних конденсатів

I – суміш газу, бензину та води; II – вуглеводневий газ; III – очищені стічні води; IV – відпрацьований вуглеводневий газ; V – технологічний газ; 1 – газосепаратор; 2 – відстійник; 3 – насоси; 4 – холодильники; 5 – підігрівач; 6 – сепаратори; 7 – десорбер; 8 – бойлер.

Ректифікація. Метод також заснований на властивості сульфідів і гідросульфідів амонію розкладатися при нагріванні з виділенням сірководню та аміаку. У ряді зарубіжних нафтопереробних заводах для знешкодження

найбільш концентрованих конденсатів застосовують ректифікацію з розділним виділенням сірководню та аміаку (температура кипіння сірководню $-60,3^{\circ}\text{C}$, аміаку $-33,3^{\circ}\text{C}$) у вигляді товарних продуктів. Ступінь чистоти сірководню становить 99,5 %, а аміаку – 99,9 %. Метод найбільш ефективний при вмісті сульфідів і гідросульфідів у водах більше 10 г/дм^3 .

3.1.9 Переробка твердих відходів

Нафтові шлами представляють собою пастоподібні осади, що накопичуються в резервуарах для зберігання нафти і темних нафтопродуктів, шлами після очисних споруд, відпрацьовані вибілювальні глини. Вихід нафтових шламів становить близько 7 кг на 1 тону нафти, що переробляється. Частково ці відходи спалюються в печах різної конструкції, а основна маса скидається у відвал. Якщо врахувати, що в складі нафтових шламів знаходиться до 40-80 % органічної маси, то, перебуваючи в накопичувачах, вони завдають великої шкоди навколишньому середовищу. Одним з видів переробки нафтових шламів є їх обробка оксидом кальцію або магнію, попередньо обробленого ПАР, у співвідношенні 1:1-10. В результаті отримують сухий гідрофобний порошок, який можна використовувати в якості облицювального матеріалу для різних сховищ, при спорудженні доріг.

Одним з видів нафтовмісних відходів є кислі гудрони, які утворюються при сірчанокиислому очищенні нафтопродуктів. Вони являють собою високов'язкі смолоподібні маси. Склад їх коливається у великих межах: 4-85 % сірчаної кислоти, 8-97 % органічних сполук і вода. Значна маса кислих гудронів надходить у відвали. Утилізують кислі гудрони з метою отримання діоксиду сірки, яка надалі переробляється в сірчану кислоту. До кислих гудронів додають відпрацьовану сірчану кислоту з інших галузей виробництва. Термічне розщеплення цих відходів проводять в печах при температурі $800-1200^{\circ}\text{C}$, при цьому відбувається утворення діоксиду сірки та повне згорання органічних речовин. При вмісті органічних речовин 12-25 % додаткового палива не потрібно [2].

Органічна частина кислих гудронів включає різні сірчисті з'єднання, смоли, тверді асфальтоподібні речовини – асфальтени, карбени, карбоїди, що дозволяє їх переробляти в бітуми, які широко використовуються в якості дорожньо-будівельних матеріалів. Процес варіння проводять в котлі, що обігрівається топковими газами при температурі $280-320^{\circ}\text{C}$. При нагріванні кислих гудронів присутні в їх складі сульфосполуки і вільна сірчана кислота розщеплюються і, окислюючи органічну частину, викликають ущільнення маси з утворенням суміші з високим вмістом карбоїдів (парафіни до C_{50}).

3.1.10 Газоподібні відходи та їх знешкодження

Газоподібні викиди включають сірководень, оксиди азоту та вуглецю, вуглеводні, тіофеноли та ін. Технічні гази після установок прямої перегонки нафти, термічного і каталітичного крекінгу, коксування вміщують H_2S у значній кількості. Особливо багато H_2S у газах установок гідроочистки, де з

органічних сірковміщуючих сполук створюється H_2S . Одночасно утворюються і органічні сполуки сірки. За вимогами технології і екологічної безпеки виробництв такі гази потребують очистки чи перед їх переробкою, чи перед викидом у атмосферу. Вміст H_2S у технологічних газах установок переробки нафти, спрямованих на очистку, від 0,1% до 30%. Сірководень можна видалити абсорбцією, утилізувати конверсією в елементарну сірку або спалюванням з утворенням діоксиду сірки.

Регенерація каталізаторів крекінгу може призвести до значних викидів оксиду вуглецю, оксидів сірки та азоту. Для видалення оксидів азоту можна використовувати воду, розчини лугів, різних селективних сорбентів або відновлювати з каталізатором до молекулярного азоту, причому присутні вуглеводні є окислювачами. Для вловлювання викидів органічних речовин придатними є сорбційні методи та окисні процеси для розкладання простим або каталітичним спалюванням.

Промисловий метод глибокої очистки газів від H_2S - це абсорбція розчинами алканоламінів. В основному, використовують 13-20 %-й розчин моноетаноламіна чи діетаноламіна. В схемах абсорбційної очистки газів від H_2S використовують тарільчаті чи насадочні абсорбційні колони. Абсорбери мають 22-24 тарілки (сітчасті, ковпачкові, S-подібні) чи шар насадки (кільця Рашига), еквівалентний 4-5 теоретичним тарілкам. Абсорбцію проводять в одну-дві стадії в залежності від типу процесу - тонка, середня чи груба очистка (при тонкій - залишок H_2S не більше 2 г на 100 м³, при грубій - більше 100 г/100 м³). Основні технологічні параметри процесу: тиск 1,3-1,6 МПа; температура на тарілках 25-40 °C; температура розчину моноетаноламіна не більше 50 °C. Регенерирують розчин у десорбері - колоні з 15-20 тарілками чи насадкою (3-4 теоретичних тарілки). Для зменшення витрат моноетаноламіна 30-35 % тарілок знаходяться вище тарілки подачі сировини. Низ колони відділено глухою тарілкою, з якої розчин моноетаноламіна спрямовують у кип'ятильник, де він нагрівається до 130-150 °C і повертається в колону під глуху тарілку. Температура в десорбері 116-122 °C, тиск 0,06-0,09 МПа, максимальний до 0,2 МПа. Газ десорбції після десорбера вміщує значну кількість парів води, моноетаноламіна, тому його охолоджують і відокремлюють від рідини у газосепараторі. Вхідний потік насиченого абсорбента після абсорбера треба нагрівати з 40-50 °C до температури на вході в десорбер 80-90 °C. Для цього використовують рекуперативні теплообмінники, де утилізують тепло регенованого розчину моноетаноламіна, що йде з десорбера у абсорбер [30].

Заняття для самоконтролю до підрозділу 3.1

1. З чого складається вуглеводнева частина нафти?
2. Як класифікують нафту за вмістом сірки?
3. Як представлені мінеральні домішки в нафті?
4. Що таке октанове число? Як можна підвищити октанове число?
5. Що таке детонація? Які застосовують антидетонаційні добавки?

6. Як проводять знесолення нафти?
7. Як отримують газовий бензин?
8. Як відбувається процес прямої перегонки нафти?
9. Які продукти отримують при дистиляції нафти? Як отримують мастила?
10. При яких основних параметрах проводять термічний крекінг?
11. Для отримання яких продуктів застосовують коксування та піроліз?
12. Які продукти отримують при проведенні каталітичного крекінгу?
13. Як проводять регенерацію каталізатора каталітичного крекінгу?
14. Які відомі шляхи видалення оксиду вуглецю та оксидів азоту з вихідних газів регенерації каталізатора?
15. Які продукти отримують при проведенні каталітичного риформінгу? Що таке платформінг?
16. Як проводять гідроочистку нафтопродуктів?
17. Яким шляхом вибавляються від утворених сполук при гідроочистці нафтопродуктів?
18. Які існують способи переробки кислих гудронів сірчаноокислого очищення нафтопродуктів?
19. Які відомі методи очищення сірчано-лужних стоків лужного очищення нафтопродуктів?
20. В яких процесах утворюються нафтові шлами? Які шляхи їх переробки?

4 ПРОМИСЛОВІСТЬ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ. ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ

Серед виробництва в'язучих матеріалів найважливіше значення має цементна промисловість. Цемент використовується для виробництва бетону, залізобетону, шлакоблоків. Перший цементний завод споруджено у 1896 р. в Амвросіївці (Донецька обл.). В середньому на одне підприємство в Україні припадає 1,3 млн. т цементу на рік.

Лідерами у галузі виробництва цементу в Україні виступають Група CRH у складі ПАТ «Подільський цемент» (м.Кам'янець-Подільський, Хмельницька обл.) та ТОВ «Цемент» (м.Одеса); ПАТ «Івано-Франківськцемент» (с.Ямниця, Івано-Франківська обл.); ПАТ «Дікергофф Цемент Україна» у складі ПАТ "Волинь-Цемент" (м.Здолбунів, Рівненська обл.) та ПАТ "Югцемент" (смт.Ольшанське, Миколаївська обл.); «ХайдельбергЦемент Україна», що об'єднує Амвросіївський цементний завод (м.Амвросіївка, Донецька обл.), Криворізький цементний завод, Кам'янський цементний завод (м.Кам'янське, Дніпровська обл.); АТ «Євроцемент-Україна» (м.Балаклія, Харківська обл.).

Великі обсяги в Україні має склотарне виробництво та виробництво віконного скла. Одним із провідних виробників склотарної галузі є ПрАТ «Рокитнівський скляний завод» (смт.Рокитне, Рівненська обл.), який веде

свою історію з 1898 року. Найбільшими підприємствами, що виготовляють склотару, листове та технічне скло, є ЗАТ "Консюмерс-Скло-Зоря" (с.Зоря, Рівненська обл.), ТОВ «Вільногірське скло» (м.Вільногірськ, Дніпровська обл.), ПрАТ "Костопільський завод скловиробів" (м.Костопіль, Рівненська обл.), АТ "Ветропак Гостомельський склозавод" (смт.Гостомель, Київська обл.), ТОВ "Торгівельна Компанія "Кристал" (м.Костянтинівка, Донецька обл.), ТОВ "Артемівський завод скловиробів" (м.Артемівськ, Донецька обл.).

Наразі в нашій країні збільшується виробництво міркового віконного, полірованого, теплозахисного та архітектурно-будівельного скла, полірованого шлакоситалу, кольорового візерункового та армованого скла, штучного скловидного мармуру.

4.1 ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ І БЕТОННИХ ВИРОБІВ

Мінеральними в'язкими речовинами називають тонко подрібнені порошки, які утворюють при змішуванні з водою пластичне тісто, яке під впливом фізико-хімічних процесів переходить в каменеподібний стан. Цю властивість в'язких речовин використовують для приготування на їх основі розчинів, бетонів, безвипалювальних штучних кам'яних матеріалів і виробів.

Розрізняють мінеральні в'язчі речовини: повітряного і гідралічного твердіння.

Повітряні в'язчі речовини твердіють і довго зберігають та підвищують свою міцність лише в сухих умовах. До повітряних в'язких речовин відносяться гіпсові і магнезіальні в'язчі, повітряне вапно і силікатне рідке скло.

Гідралічні в'язчі твердіють при додаванні води і зберігають міцність як у повітрі, так і у воді. До групи гідралічних в'язких входять портландцемент і його різновиди, глиноземний цемент і гідралічне вапно. Їх використовують як у надземних, так і в підземних та підводних конструкціях.

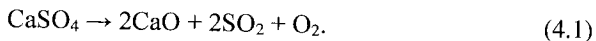
Поряд з цим розрізняють в'язчі речовини, які ефективно тверднуть тільки при автоклавній обробці - підвищеному тиску насиченої пари 0,8 - 12 МПа і температурі 170 - 200 °С. До групи в'язких речовин автоклавного твердіння відносяться вапняно-кремнеземні в'язчі, на основі яких отримують силікатні бетони і силікатну цеглу [9].

4.1.1 Технологія виготовлення гіпсових в'язких речовин

Гіпсові в'язчі речовини поділяють на дві групи: що випалюються при низькій та високій температурі.

Низьковипалювальні гіпсові в'язчі речовини отримують при нагріванні двухводного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до температури 150 - 160 °С з частковою дегідратацією двухводного гіпсу та переведенням його в напівводний гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (α -модифікація має більші частки, ніж β -модифікація гіпсу).

Високовипалювальні в'яжучі (ангідрит) отримують випалюванням двухводного гіпсу при більш високій температурі до 700 - 1000 °С з повною втратою хімічно зв'язаної води і утворенням безводного сульфату кальцію - ангідриту CaSO_4 . Частково сульфат кальцію розкладається:



До низьковипалювальних відносяться будівельний (алебастр), формувальний і високоміцний гіпс, а до високовипалювальних - ангідритовий цемент і естріх-гіпс.

Сировиною для виробництва гіпсових в'яжучих є природний гіпсовий камінь $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і природний ангідрит CaSO_4 , а також відходи хімічної промисловості, які містять двухводний або безводний сірчаноокислий кальцій, наприклад, фосфогіпс.

Виробництво гіпсу складається з подрібнення, помелу і термальної обробки (дегідратації) гіпсового каменю.

Є кілька технологічних схем виробництва гіпсового в'яжучого:

- помел передує випалюванню;
- помел відбувається після випалювання;
- помел та випалювання відбуваються разом в одному апараті.

Останній спосіб називається випалюванням гіпсу в підвішеному стані. Термальну обробку гіпсового каменю здійснюють у варильних котлах, сушильних барабанах, шахтних або інших млинах.

Найбільш поширена схема виробництва гіпсового в'яжучого із застосуванням варильних котлів (рис. 4.1). Гіпсовий камінь, який надходить на завод у великих шматках, спочатку дроблять, після цього подрібнюють на млині, разом з тим підсушуючи його. У порошкоподібному стані камінь направляють до варильного котла періодичної або безперервної дії. Останній має в 2 - 3 рази вище продуктивність.

Варильний котел періодичної дії - це обкладений цеглою сталевий котел зі сферичним днищем, спрямований опуклою стороною вглиб циліндра. Для перемішування гіпсу в котлі є мішалка, яка приводиться в рух електродвигуном. Розпечені топкові гази обігрівають днище і стінки котла, а також проходять через жарові труби всередині котла і в охолодженому стані відділяються по димовій трубі. Тривалість варіння 90 - 180 хв. При варінні в котлі гіпс не торкається топкових газів, що дає можливість отримувати чисту продукцію, не забруднену попелом палива.

Гіпсове в'яжуче в сушильних барабанах отримують шляхом випалу гіпсового каменю у вигляді щебеню розміром до 20 мм.

Будівельний гіпс (алебастр) застосовується для виробництва гіпсових і гіпсобетонних будівельних виробів, для внутрішніх частин будинків (перегородок, панелей, штукатурки), приготування змішаних розчинів,

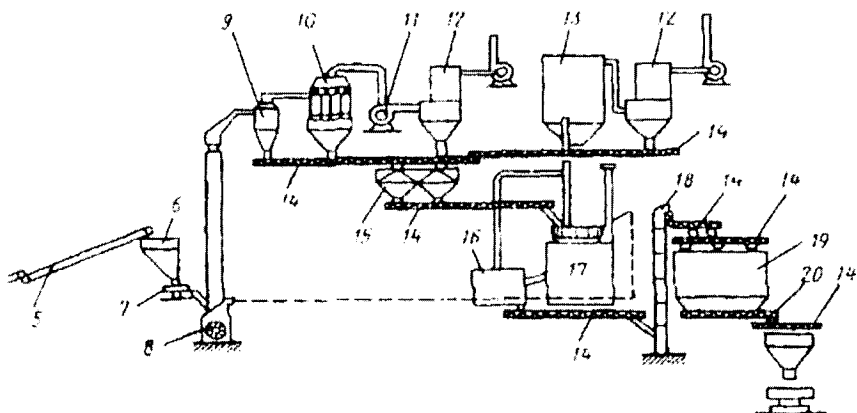


Рисунок 4.1 - Технологічна схема виробництва будівельного гіпсу з застосуванням варильних котлів

5 - стрічкові транспортери; 6 - бункер гіпсового щебеню; 7- тарільчастий живильник; 8 - шахтний млин; 9 - циклон; 10 - батарея циклонів; 11 - вентилятор; 12 - рукавні фільтри; 13 - пилоосаджувальна камера; 14 - шнек; 15 - бункер сирого меленого гіпсу; 16 - камера томління; 17 - гіпсоварильний котел; 18 - елеватор; 19 - бункер готового гіпсу; 20 - скребковий транспортер.

виробництва декоративних, теплоізоляційних та архітектурних виробів.

Формувальний гіпс складається в основному з кристалів β -модифікації ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) і незначної кількості домішок. Він має підвищене водоспоживання, а затвердівши, має високу пористість. Цю властивість формувального гіпсу успішно використовують у керамічній і фарфоро-фаянсовій промисловості для виготовлення форм. З високоміцного гіпсу, що є різновидом напівводного гіпсу α -модифікації, виготовляють ливарні форми для металургійної промисловості.

Високовипалювальний гіпс твердне внаслідок утворення карбонату кальцію і гідратації сульфату кальцію. Так як він стійкий проти стирання, його використовують для виготовлення штучного мармуру, покриття підлоги, кладки стін.

4.1.1.1 Технологія виготовлення будівельного вапна

Будівельне вапно отримують шляхом випалу (для видалення вуглекислоти) з кальцієво-магнієвих гірських порід - крейди, вапняку, доломіту.

Для виробництва тонкодисперсного будівельного вапна негашене вапно обробляють водою або розмелюють, вводячи при цьому мінеральні добавки у вигляді гранульованих доменних шлаків, активні мінеральні добавки або кварцові піски. Будівельне вапно використовують для приготування

будівельних розчинів і бетонів, в'язучих матеріалів і у виробництві штучних каменів, блоків та будівельних виробів.

Залежно від умов твердіння розрізняють будівельну вапно повітряне, що забезпечує твердіння будівельних розчинів та бетонів і збереження ними міцності в повітряно-сухих умовах, і гідравлічне, що забезпечує тверднення розчинів та бетонів і збереження ними міцності, як на повітрі, так і у воді.

Повітряне вапно за хімічним складом основного оксиду буває кальцієве, магнезійне і доломітове. Повітряне вапно поділяють на негашене і гідратне (гашене), яке отримують гасінням кальцієвого, магнезійного і доломітового вапна. Гідравлічне вапно поділяють на слабкогідравлічне і сильногідравлічне. Розрізняють гідравлічне вапно комове і порошкоподібне. Порошкоподібне вапно буває двох видів: мелене і гідратне. Комове вапно випускають без добавок і з добавками.

Будівельне негашене вапно за часом гасіння поділяють на такі види: швидкого гасіння - не більше 8 хв, середнього - не більше 25 хв, повільного - більше 25 хв.

Будівельне повітряне вапно отримують з кальцієво-магнієвих карбонатних порід.

Технологічний процес отримання вапна складається з видобутку вапняку в кар'єрах, його підготовки (подрібнення та сортування) і випалу. Після випалу відбувається помел комового вапна, при цьому отримують мелене негашене вапно, або після гасіння комового вапна водою отримують гашене вапно.

Основним процесом при виробництві вапна є випал, при якому вапняк декарбонізує і перетворюється на вапно по реакції:



Розкладання карбонатних порід супроводжується поглинанням тепла. Реакція розщеплення вуглекислого кальцію зворотна і залежить від температури та парціального тиску вуглекислого газу. Розкладання вуглекислого кальцію досягає значної величини при температурі понад 600 °С. Теоретично нормальною температурою є 900 °С. У заводських умовах температура випалу вапняку залежить від щільності вапняку, наявності домішок, типу печі і становить зазвичай 1100 - 1200 °С.

При випалюванні з вапняку виділяється вуглекислий газ, який складає до 44 % його маси, обсяг продукту зменшується приблизно на 10 %, тому шматки комового вапна мають пористу структуру.

Шахтна піч (рис.4.2) складається з шахти, завантажувальної та вивантажувальної, повітряпідвідної і газопідвідної апаратури. Вапняк в шахтну піч завантажують періодично або безперервно.

Матеріал у міру вивантаження вапна опускається донизу, і назустріч матеріалу, який опалюється, просочуються гарячі димові гази. За характером процесів, які протікають в шахтній печі, розрізняють зони підігріву, випалу та

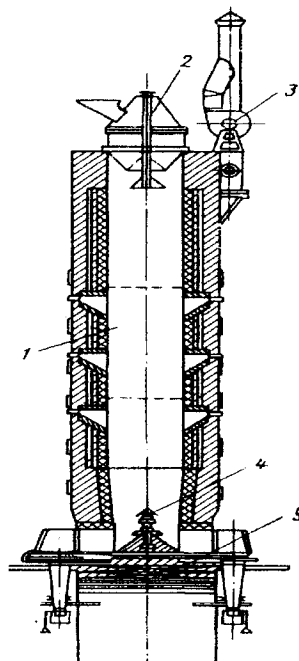


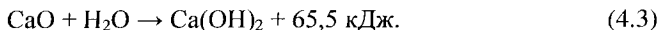
Рисунок 4.2 - Шахтна піч для випалювання вапна

1 - шахта; 2- завантажувальний механізм; 3 - димосос; 4- гребінь для подачі повітря; 5- вивантажувальний механізм.

охолодження. У зоні підігріву у верхній частині печі з температурою пічного простору не вище 900 °С вапняк підсушується, підігрівається і в ньому випалюються органічні домішки. У середній частині печі - в зоні випалу, де температура досягає 900 - 1200 °С, відбувається розщеплення CaCO_3 і виділення вуглекислого газу. У нижній частині печі - зоні охолодження - вапно охолоджується до 50 - 100 °С повітрям, що надходить знизу.

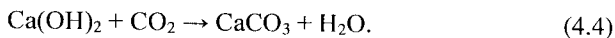
Газові печі дозволяють отримати "чисте" вапно, вони простіші в експлуатації; процес випалу в них можна механізувати й автоматизувати. У печах, що обертаються, отримують вапно високої якості, але при цьому витрачається багато палива.

Гідратне вапно відрізняється від інших в'язучих речовин тим, що може перетворюватися в порошок не тільки при помелі, а й шляхом гасіння - дії води на шматки комового вапна відбувається з виділенням значної кількості тепла за реакцією:



При гідратації 1 кг вапна виділяється 1160 кДж тепла. Змінюючи кількість води в процесі гасіння, можна отримати гідратне вапно у вигляді тіста або порошку.

Одночасно з випаровуванням і кристалізацією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відбувається поглинання CO_2 з повітря:



Утворений карбонат кальцію зростається з кристалітами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і скріплює розчин. Гашене вапно твердне поступово, міцність утвореного моноліту збільшується з часом. Для прискорення твердіння в вапно додають цемент і гіпс або підвищують температуру в приміщенні. Додатки цементу і гіпсу збільшують водостійкість вапняних розчинів.

Повітряне вапно широко застосовують для приготування будівельних розчинів у виробництві вапняно-пуцоланових в'язучих, для виготовлення штучних кам'яних матеріалів - силікатної цегли, силікатних і піносилікатних виробів, шлакобетонних блоків.

Транспортують колове вапно навалом, захищаючи від зволоження та забруднення, а мелене - в спеціальних паперових мішках або металевих закритих контейнерах. Вапняне тісто перевозять в спеціально для цього пристосованих кузовах самоскидів. Негашене вапно повинне зберігатися в закритих складах, захищених від попадання вологи. Гідратне вапно можна зберігати нетривалий час в мішках і сухих складах. Мелене вапно не слід зберігати більше 30 діб, так як воно поступово гаситься вологою і повітрям та втрачає активність.

Гідравлічне вапно - продукт помірного випалення при температурі 900-1100 °С мергелистих вапняків, які містять 6-20 % глинистих домішок. При випалюванні мергелистих вапняків після розщеплення вуглекислого кальцію частина CaO з'єднується в твердому стані з оксидами SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , які містяться в мінеральній глині, утворюючи силікати $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, алюмінати $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ та ферит кальцію $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, які мають здатність тверднути не тільки на повітрі, а й у воді.

Спосіб отримання карбонату кальцію з відхідних газів, що містять 36-42 % діоксиду вуглецю, 0,5-2 % оксиду вуглецю, 1-3 % кисню, а також пил виробництва вапна (рис.4.3) включає випал вапняку з отриманням оксиду кальцію і відхідних газів. Утворені в процесі випалу відхідні гази обробляють водою в циклоні при температурі 40-100 °С до досягнення відношення твердого до рідкого 1:10 з отриманням водної суспензії карбонату кальцію (CaCO_3) і гідроксиду кальцію (гашеного вапна - вапняного молока) з домішками відповідно складу завантаженої сировини, наприклад, мас. %: CaCO_3 - 95,0, MgCO_3 - 4,0, решта - домішки, і з отриманням газів складу, мас. %: CO_2 - 14,2, O_2 - 10,0, N_2 - 67,1, решта - пил. При досягненні співвідношення твердого до рідкого 1:10 водну суспензію видаляють з

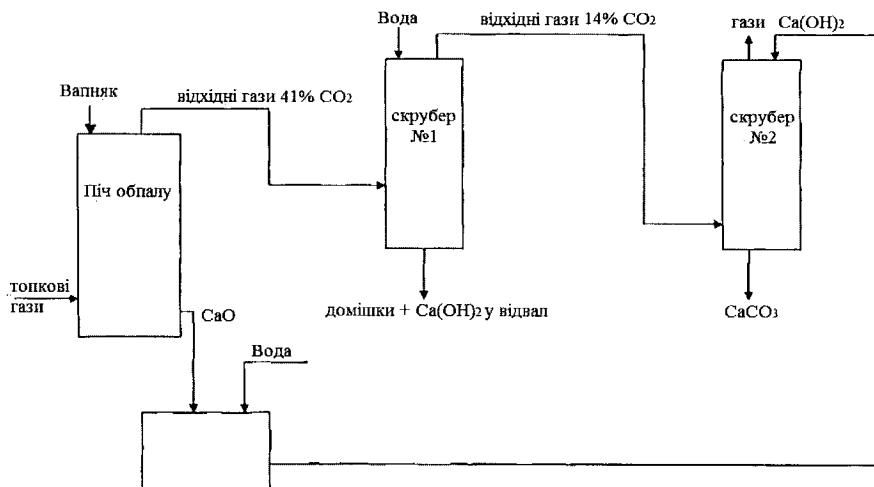


Рисунок 4.3 - Схема отримання карбонату кальцію з відхідних газів виробництва вапна

циклону у відвал, а також її можна використовувати як сорбент для уловлювання кислих газів - хлору і хлористого водню. А відхідні газів зазначеного складу подають в барботер протиточно гідроксиду кальцію, отриманого на стадії випалу вапняку при обробці оксиду кальцію водою. Газів пропускають через гідроксид кальцію до досягнення концентрації карбонату кальцію в розчині 60-250 г/дм³. Потім газів через трубу видаляють в атмосферу, а отриману суспензію карбонату кальцію з концентрацією 100 г/дм³ декантують протягом 0,5-1,0 години, потім фільтрують і сушать з отриманням пасти, що містить 40-60 % води. Ступінь очищення газів від домішок досягає 99,0 %, що дозволяє отримати карбонат кальцію поліпшеної якості за рахунок збільшення ступеня білизни до 98,0 %.

4.1.1.2 Технологія виготовлення портландцементу

Портландцемент є найважливішою в'язучою речовиною. По обсягам виробництва та застосування він займає перше місце серед інших в'язучих речовин. Винахід портландцементу (1824) пов'язаний з іменами Єгора Герасимовича Челієва - начальника майстерень військово-робочої бригади і Джозефа Аспдіна - каменяр з англійського міста Лідса [9].

Портландцемент - гідралічна в'язуча речовина, яка твердне у воді і на повітрі. Його отримують тонким помелом нагрітої до спікання сировинної суміші вапняку і глини, що забезпечує домінування в клінкері силікатів кальцію. Сировинна суміш, яка спеклась у вигляді зерен розміром до 40 мм, називається клінкером, від якості його залежать найважливіші властивості

цементу: міцність і швидкість твердіння, довговічність, стійкість у різноманітних експлуатаційних умовах.

Для регулювання термінів схоплювання в звичайних цементах марок 400-500 при помелі до клінкеру додають гіпс не менш 1,0 % і не більше 3,5 % від маси цементу в перерахунку на ангідрид сірчаної кислоти (SO_3), а в цементах високомарочних і швидкотверднучих - не менше ніж 1,5 % і не більше 4,0 %. Портландцемент випускають без добавок або з активними мінеральними добавками.

Якість клінкеру залежить від його хімічного і мінерального складу. Для виробництва портландцементного клінкеру застосовують вапняк і глину. Вапняк в основному складається з двох оксидів: CaO і CO_2 , а глина - з різноманітних мінералів, які містять в основному три оксиди: SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 . У процесі випалу сировинної суміші виділяється CO_2 , а чотири оксиди: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 - утворюють клінкерні мінерали. Вміст оксидів в цементі приблизно такий, у %: 64-67 - CaO , 21-24 - SiO_2 , 4-8 - Al_2O_3 , 2-4 - Fe_2O_3 . Крім означених основних оксидів, в портландцементному клінкері можуть бути присутніми оксиди MgO , K_2O і Na_2O , які знижують якість цементу.

Портландцемент виготовляють на заводах з різноманітних видів природної сировини і по неоднаковій технології виробництва, і відрізняється він як за хіміко-мінералогічним складом, так і за властивостями.

Сировина для виробництва портландцементу повинна містити 75-78 % CaCO_3 і 22-25 % глини. Гірські породи, які задовольняють означеним вимогам, у природі зустрічаються рідко. Тому для виробництва портландцементу поруч з вапняком і глиною слід застосовувати так звані наповнювачі, які коригують склад і містять значну кількість одного з оксидів, якого не вистачає в сировинній суміші. Так, недостатня кількість SiO_2 компенсується додаванням висококремнеземистих речовин - діатоміту, трепелу. Збільшити вміст оксидів заліза можна шляхом додавання руди. Підвищення вмісту глинозему Al_2O_3 досягається додаванням високоглиноземистих глин.

Крім того, цементна промисловість все ширше починає використовувати побічні продукти, наприклад, відходи різних галузей промисловості - доменні і конверторні шлаки, піритні огарки, нефеліновий шлам (відходи виробництва глинозему). Використання в цементній промисловості побічних продуктів і відходів інших галузей - великий крок у розробці маловідходної технології.

Як паливо застосовують природний газ, скорочується використання кам'яного вугілля і мазуту. Сьогодні вітчизняна цементна промисловість значною мірою працює на газоподібному паливі як найбільш ефективному.

Технологічний процес виробництва портландцементу складається з таких основних операцій: видобутку вапняку і глини, підготовки сировинних матеріалів і добавок, які коригують склад і властивості, приготування з них

однорідної суміші заданого складу, випалу суміші і помелу клінкеру в тонкий порошок разом з гіпсом, а іноді з добавками.

Залежно від приготування сировинної суміші розрізняють два основних способи виробництва портландцементу: мокрий і сухий. При мокрому способі сировинні матеріали подрібнюють та змішують в присутності води, і суміш у вигляді шихти випалюють в обортових печах. При сухому способі матеріали подрібнюються, змішуються і випалюються в сухому вигляді.

Кожен із способів має свої позитивні і негативні сторони. Мокрий спосіб доцільно застосовувати, якщо в глині є сторонні домішки при значних коливаннях хімічного складу сировини і його високій вологості. У водному середовищі полегшується подрібнення матеріалів і швидко досягається однорідність суміші, але витрата палива на випал суміші в 1,5 - 2 рази більше, ніж при сухому способі. Розвиток сухого способу тривалий час обмежувався внаслідок низької якості отриманого клінкеру. Проте успіхи в техніці помелу і гомогенізації сухих сумішей забезпечили якість портландцементу.

В даний час отримав розвиток сухий спосіб виробництва цементу з печами. При цьому способі виробництва цементу витрата палива знижується на 30-40 % порівняно з мокрим, а металоємність пічних агрегатів - в 2,5 - 3,5 рази.

За мокрим способом сировинні матеріали, які доставляються з кар'єру на завод в шматках, спочатку подрібнюють (до величини зерен не більше 5 мм). Тверді породи подрібнюють в дробарці, а більш м'які (глина, крейда) - подрібнюють перемішуванням з водою в глинозмішувачі. Змішувач - це круглий залізобетонний резервуар діаметром 5 - 10 м і висотою 2,5 - 3,5 м, футерований чавунними плитами. Отримана в змішувачі шихта з вологістю близько 45 % випускається через отвір з сіткою і перекачується в трубний (кульовий) млин.

Млин (рис.4.4), куди безперервно подається подрібнений вапняк, являє собою сталевий циліндр довжиною до 15 м, діаметром 2 м, який обертається на порожніх цапфах, через які млин з одного боку завантажують, а з другої сторони - розвантажують. У середині млин розділений перегородками з отворами і камерами. У першій і другій камерах є сталеві або чавунні кулі, а в третій - невеликі циліндрики. Через порожню цапфу шихта надходить в першу камеру трубного млина. При обертанні млина кулі під дією відцентрової сили і сили тертя притискаються до стін, піднімаються на деяку висоту і падають, розбиваючи і розтираючи зерна матеріалу. Трубні млини є безперервно діючим обладнанням. Тонкоподрібнений матеріал подається насосом в басейни у вигляді залізобетонних або сталевих резервуарів циліндричної форми. У них остаточно коригується хімічний склад шихти і створюється деякий запас для безперебійної роботи печі. З басейнів шихта надходить у бункери, а після цього рівномірно подається в обортову піч для випалювання.

Випал клінкеру при сухому способі (рис.4.5) виробництва відбувається в обортових печах з циклонними теплообмінниками, що складаються

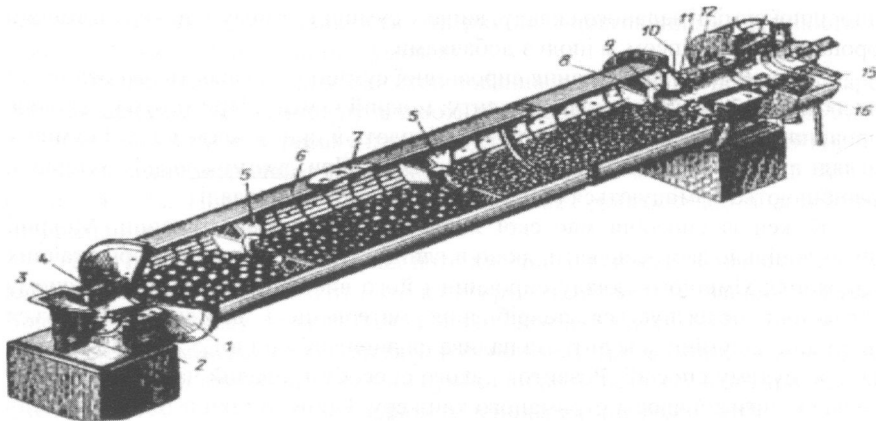


Рисунок 4.4 - Кульовий багатокамерний млин

1, 10 - торцеве днище; 2 - підшипник; 3 - завантажувальна воронка; 4 - пустотіла цапфа; 5 - міжкамерні перегородки; 6 - корпус; 7 - кришка; 8 - діафрагмова перегородка; 9 - конус; 11 - лопаті; 12 - розвантажувальний конус; 13 - кожух; 14 - сито; 15 - розвантажувальний патрубок; 16 - розвантажувальні отвори.

зазвичай з чотирьох послідовно з'єднаних циклонів, через які направляються відхідні з печі гази; назустріч газам зверху вниз через циклони надходить суха подрібнена сировинна шихта.

Піч при мокрому способі (рис.4.6) - це довгий циліндр з листової сталі, облицьований усередині вогнетривким матеріалом. Довжина печі складає 150-185-230 м, діаметр - 4-5-7 м. Барабан печі встановлений з нахилом $3,5-4^\circ$ і обертається навколо своєї осі з частотою $0,5-4 \text{ хв}^{-1}$. Піч працює за принципом протитечії, шихта завантажується з верхньої сторони печі і пересувається до нижнього кінця.

Паливо у вигляді газу або пилу кам'яного вугілля вдувається разом з повітрям з протилежного кінця печі і згорає, створюючи температуру 1500°C . Димові гази видаляються з боку піднятого кінця печі та знепилюються в циклонах та електрофільтрах (рис.4.7). Клінкер, що виходить з печі, інтенсивно охолоджується в колосниковому холодильнику і надходить на склад, де витримується 3-4 тижні. Тут створюється проміжний запас клінкеру, що забезпечує безперебійну роботу заводу. Крім того, в клінкері при вилежуванні відбувається в природних умовах ряд фізико-хімічних процесів, що сприяють підвищенню якості та стабілізації властивостей цементу, тому витримування клінкеру на складі являє собою окрему технологічну операцію. При витримці відбувається гасіння атмосфероно

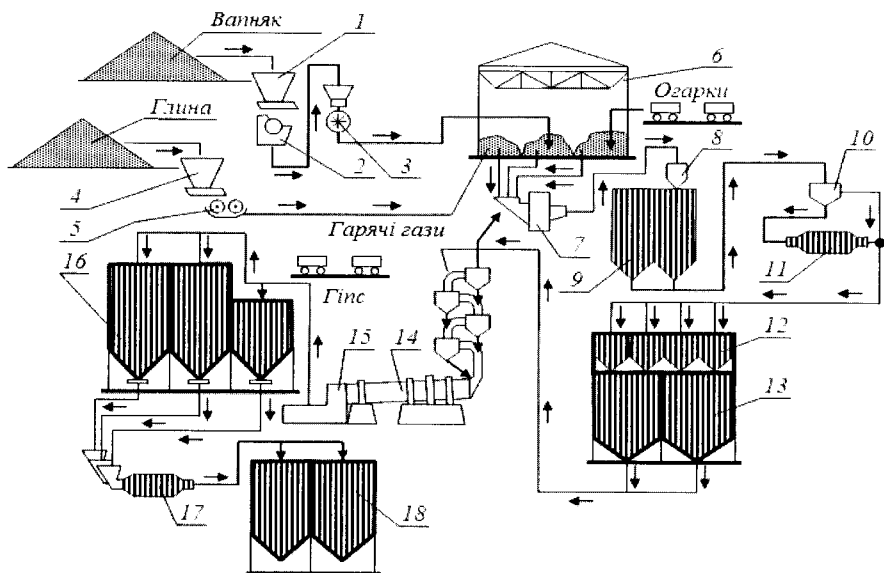


Рисунок 4.5 - Технологічна схема отримання цементу за сухим способом

1 - бункер вапняку; 2 - шокова дробарка; 3 - молоткова дробарка; 4 - бункер глини; 5 - валкова дробарка; 6 - об'єднаний склад сировини; 7 - млин «Аерофол»; 8 - циклон - осаджувач; 9 - проміжний силос; 10 - сепаратор; 11 - млин; 12 - гомогенізаційний силос; 13 - запасний силос; 14 - піч з циклонними теплообмінниками; 15 - холодильник; 16 - склад клінкеру і добавок; 17 - млин; 18 - цементний силос.

вологою незв'язаного CaO . Одночасно з цим склоподібна частина клінкеру кристалізується, двухальцєвий силікат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ з β -модифікації частково перетворюється γ -форму. Все це призводить до стабілізації складу клінкеру, деякому розпушенню його і полегшенню подальшого помелу. Крім клінкеру, на клінкерних складах зберігаються попередньо роздроблені мінеральні добавки (трепел, опока, шлак), які вводять до складу цементу при помелі клінкеру.

Відкриті клінкерні склади обладнані мостовими кранами з грейферними захватами, за допомогою яких клінкер та мінеральні добавки подають у витратні бункери цементних млинів.

У силосних складах складові цементу надходять на збірний стрічковий конвеєр, який доставляє їх до млинів. Дозування кульових млинів здійснюється за допомогою тарілчастих дозаторів, встановлених під видатковим бункером біля кожного млина. Одночасно з розмелюючими матеріалами в млини подають інтенсифікатори помелу.

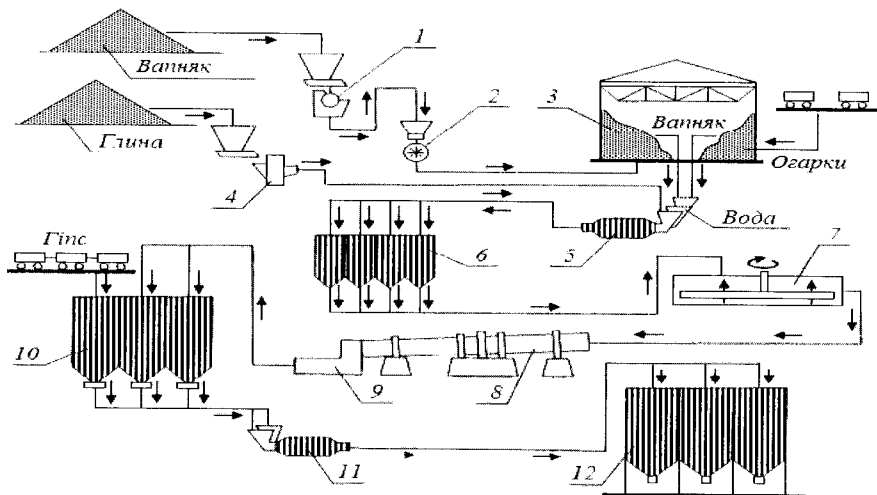


Рисунок 4.6 - Технологічна схема отримання цементу за мокрим способом

1 - щоква дробарка; 2 - молоткова дробарка; 3 - склад сировини; 4 - млин «Гідрофол»; 5 - млин мокрого помелу; 6 - вертикальний шламбасейн; 7 - горизонтальний шламбасейн; 8 - обертова піч; 9 - холодильник; 10 - клінкерний склад; 11 - млин; 12 - силос цементу.

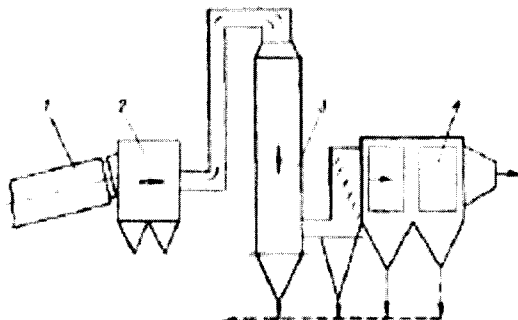


Рисунок 4.7 - Знепилююча установка з піччю сухого способу виробництва цементу

1 - піч, 2 - циклони; 3 - скруббер-стабілізатор; 4 - електрофільтр.

Вологість матеріалів перед розмелюванням не повинна перевищувати у клінкері - 0,3 %, у мінеральних добавках – 2 %, у гіпсі – 10 %. При необхідності мінеральні добавки перед помелом висушуються.

Тонкість помелу робить істотний вплив на властивості портландцементу. Чим тонше розмелений клінкер, тим швидше схоплюється і твердне цемент і вище його міцність в початкові терміни твердіння.

Тонкість помелу повинна бути такою, щоб при просіюванні не менше 85 % цементу вільно проходило через сито №008 (розмір комірки $0,08 \times 0,08$ мм). При цьому питома поверхня цементу не повинна бути менше 250 - 300 і перевищувати 700 м²/кг. З кульових млинів цемент пневмотранспортом завантажують в силоси. Місткість силосів 2500 - 10000 т, а іноді і більше. Силоси обладнані пневматичними пристроями для розпушування і гомогенізації цементу при зберіганні.

Цемент упаковується в мішки спеціальними машинами, продуктивність яких досягає 120 т/год. Кожна партія його забезпечується паспортом, в ньому вказуються маса, марка, назва цементу.

4.1.1.3 Виготовлення силікатної цегли і каменю

Основною технологічною ознакою виробництва силікатної цегли і каменю є автоклавна обробка.

Спосіб виготовлення силікатної цегли із застосуванням автоклавної обробки запропонував в 1880 р. німецький вчений Міхаеліс [9].

Спочатку цей спосіб не набув широкого поширення, але зараз силікатна цегла стала одним з найбільш поширених будівельних матеріалів, зокрема в Україні.

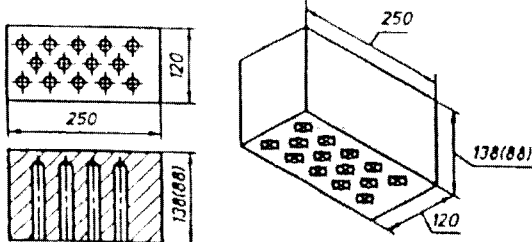
Згідно ДСТУ Б В.2.7-80: 2008 вироби ділять за розмірами і видами, за призначенням, теплотехнічними властивостями, міцності, морозостійкості.

Залежно від розмірів і виду вони бувають пустотілими, повнотілими, пористими (з пористими заповнювачами), пористо-пустотілими. Маса потовщеної цегли у висушеному стані не повинна перевищувати 4,3 кг. Порожнечі в цеглі і камені повинні розташовуватися перпендикулярно до її лицьової поверхні (рис.4.8).

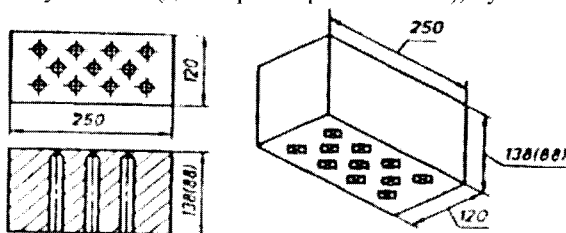
За призначенням вироби поділяються на звичайні і лицьові. Крім того, лицьова цегла і камінь можуть бути незабарвленими і кольоровими.

По теплотехнічних характеристиках і щільності (середній щільності) в сухому стані цегла і камені поділяють на три групи:

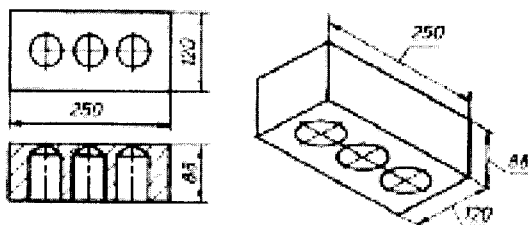
- ефективні, які дозволяють зменшити товщину огорожувальних конструкцій в порівнянні з товщиною стін, які зроблені з повнотілої цегли. До цієї групи відносять цеглу з щільністю не більше 1400 кг/м³ і камені щільністю не більше 1450 кг/м³. Теплопровідність не повинна перевищувати 0,46 Вт/(м·К);
- умовно-ефективні, які покращують теплотехнічні властивості огорожувальних конструкцій без зменшення їх товщини. До цієї групи



а – цегла з 14 пустотами (діаметр отворів 30-32 мм), пустотність 28-31 %;



б – цегла з 11 пустотами (діаметр отворів 27-32 мм), пустотність - 22-25 %;



в - цегла з 3 пустотами (діаметр отворів 52 мм), пустотність – 15 %.

Рисунок 4.8 - Зовнішній вигляд силікатної цегли і каменю

відносять цеглу щільністю від 1400 до 1650 кг/м³. Теплопровідність не повинна перевищувати 0,58 Вт/(м·К);

- звичайна силікатна цегла щільністю більше 1650 кг/м³. Водопоглинання силікатної цегли і каменю повинно бути не менше 6 %.

По міцності цегла і камінь діляться на марки: 300, 250, 200, 150, 125, 100 і 75. По морозостійкості цегла і камінь ділять на марки: Мрз50, Мрз35, Мрз25 і Мрз15. У залежності від марки морозостійкості вироби повинні витримувати без явних ознак руйнування (лущення, відшарування оздоблювального покриття) не менше відповідно 50, 35, 25 і 15 циклів заморожування і відтавання. При цьому втрата міцності зразків при стисканні

після їх випробування на морозостійкість не повинна перевищувати 25 % для звичайних виробів і 20 % - для лицьових.

Сировинні матеріали для виробництва силікатної цегли і каменю дуже поширені: вапно і кварцевмісні речовини, насамперед кварцевий пісок. Піски застосовують різні як природного, так і штучного походження. Найбільш якісну цеглу одержують при застосуванні піску, який містить не менше 50 % кремнезему у вигляді кварцу; не більше 3,6 % сірчанних і сірчаноокислих сполук (у перерахунку на SO_3 не більше 2 %); слюди - 0,5 %; кількість частинок розміром менше 0,05 мм (пилоподібних, мулистих, глинистих) не перевищує 20 %. Пісок не повинен мати органічних домішок.

Зерновий склад піску має велике значення, так як пісок із зернами різної крупності добре пресується. Пояснюється це тим, що при пресуванні сировинної суміші дрібні зерна піску розмішуються між великими, заповнюючи порожнечі між ними. Якщо глина рівномірно розподілена в піску, то вона поліпшує формувальні властивості сировинної суміші, завдяки чому поліпшується пресування, підвищується якість виробу. При занадто великій кількості глини її частинки вкривають піщинки кварцу, що погіршує взаємодію їх з вапном.

Пігменти повинні бути лужно- і атмосферостійкими, не руйнуватися під час автоклавної обробки. До таких сполук можуть відноситися речовини як мінерального, так і органічного походження: охра, залізний сурик, редоксайд, штучне муміо та ін.

Вапно, що використовується для силікатних виробів, повинне відповідати вимогам ДСТУ Б В.2.7-90-99. Ефективними для автоклавної технології вважаються такі змішані в'язучі на основі вапна, як вапняно-шлакові, вапняно-зольні. Вони відносяться до місцевих, виробляються там же, де розміщене виробництво цегли або каменю.

Доцільність використання того чи іншого сировинного компонента обґрунтовується відповідними техніко-економічними розрахунками.

Технологічний процес виробництва складається з дозування та попереднього змішування компонентів, витримування суміші з метою гасіння вапна, формування сирцю і його автоклавної обробки (рис.4.9).

Сировинну суміш готують з двох основних компонентів: меленого вапна і кварцового піску. Для отримання цегли підвищеної міцності до складу сировинної суміші додають тонко розмелений пісок. У цьому випадку частина піску попередньо подрібнюють у кульових млинах, найчастіше разом з вапном.

Згідно з експериментальними даними, введення в сировинну суміші від 10 до 20 % подрібненого піску дозволяє значно (орієнтовно в 1,5-2 рази) підвищити міцність силікатної цегли.

При виготовленні сировинної суміші контролюється кількість активного вапна, так як його нестача призводить до втрати міцності цегли. Загальна кількість вапна в цеглі визначається наявністю активного CaO . У середньому суміш для цегли містить від 6 до 8% активного CaO . Дозування

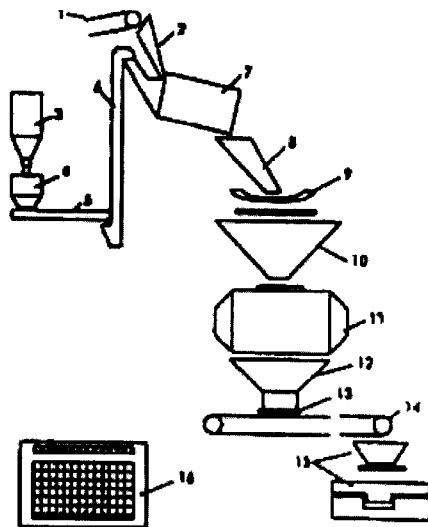


Рисунок 4.9 - Принципова технологічна схема виробництва силікатної цегли

1 - транспортер для подачі піску; 2 - горло для піску; 3 - бункер для меленого вапна; 4 - вали; 5 - шнековий живильник; 6 - елеватор; 7 - одновалковий змішувач; 8, 14 - стрічкові транспортери; 10, 12 - бункера; 11- гасильний барабан; 13 - живильник; 15 - прес з бункером і тарілчастим живильником; 16 - автомат-упорядник цегли-сирцю на візок.

сировинних компонентів здійснюється ваговими дозаторами, хоча для піску іноді застосовують об'ємні. Приготування суміші буває циклічне або безперервне. Відповідно застосовуються дозатори циклічної або безперервної дії. Однорідність суміші у змішувачах циклічної дії вище, тому і якість цегли в цьому випадку вище. Одночасно з вапном і піском в змішувач вводять воду для гасіння вапна.

Для прискорення цього процесу найчастіше в змішувач подають пар, вводять спеціальні домішки - прискорювачі. При застосуванні технологічних засобів, які інтенсифікують процес гасіння вапна, його тривалість становить приблизно 0,5 години. В іншому випадку суміш з вапном треба витримувати в силосах протягом 1,5-4 години. Тривалість витримування визначається якістю вапна. Після змішування компонентів і гасіння вапна отриману суміш подрібнюють за допомогою дезінтеграторів, струмових змішувачів, змішувачів-розмельювачів, валків. Ця операція потрібна для підвищення однорідності. Після цього сировина подається в мішалку, де змішується з водою, а потім - на пресування. Додаткова мішалка може перебувати над пресом. Потужність пресів різної конструкції являє 3-7 тис. шт умовної цегли за годину.

За принципом прикладання навантаження преси бувають одностороннього та двостороннього дії. Застосування пресів з одностороннім прикладанням тиску призводить до неоднакової міцності цегли по висоті, тому доцільніше використовувати преси з двосторонньою дією. У цьому випадку виходить найбільш якісна продукція.

Підвищення зусилля пресування веде до підвищення міцності як сирцю, так і цегли. Типовим при пресуванні є тиск у межах 20-40 МПа. Міцність сирцю становить 0,2-0,4 МПа.

Якість цегли залежить і від вологості сирцю. Оптимальна вологість суміші перед пресуванням дорівнює приблизно 5 % і залежить від дисперсності складових. Збільшення вологості або її зменшення по відношенню до оптимального значення веде до зниження міцності як сирцю, так і цегли. Крім того, ускладнюється пресування, зростає кількість дефектної продукції. Зменшення розшарування цегли, підвищення його однорідності можливо за рахунок зростання тривалості пресування. Така можливість забезпечується гідравлічними пресами. Найчастіше тривалість пресування представляє 2-9 с для пресів механічної дії і до 20 с та більше - гідравлічної.

Після пресування сирець за допомогою спеціальних автоматів-укладальників вантажиться на автоклавний візок. Після автоклавної обробки цегла за допомогою спеціальних автоматизованих захоплень знімається і транспортується на склад.

4.1.2 Технологія виготовлення бетонних і залізобетонних виробів

Бетон є одним з найважливіших будівельних матеріалів у всіх сферах сучасного будівництва. Це пояснюється модифікацією властивостей бетону в широкому діапазоні шляхом використання компонентів відповідної якості, застосування спеціальних засобів механічної та фізико-хімічної обробки, можливість виготовлення найрізноманітніших за формою і розмірами довговічних будівельних конструкцій, можливістю повної механізації бетонних робіт, економічністю бетону.

Бетон - це штучний камінь, який утворюється внаслідок формування і твердіння раціонально підібраної суміші в'язучих речовин, води і заповнювачів (піску і щебеню або гальки). Суміш цих матеріалів називають бетонною сумішшю [9].

Зерна піску і щебеню становлять кам'яний остов в бетоні. Цементне тісто, яке утворюється після додавання до бетонної суміші води, заповнює проміжки між заповнювачами і грає роль мастила для заповнювачів суміші, яка надає бетонній суміші рухливість. Цементне тісто твердне і пов'язує зерна заповнювачів, утворюючи штучний камінь-бетон.

У бетон можуть вводитися спеціальні добавки, які покращують властивості бетонної суміші та бетону (наприклад, прискорювачі твердіння, протиморозні та ін.).

4.1.2.1 Класифікація бетону

Згідно ДСТУ Б В.2.7-221:2009 «Будівельні матеріали. Бетони. Класифікація і загальні технічні вимоги.» бетони класифікують за основним призначенням, видом в'язучої речовини, видом заповнювача і структурою. За призначенням бетони бувають:

- конструкційні - бетонні та залізобетонні конструкції, які несуть навантаження будинків і споруд (наприклад, підстави, колони, балки, плити перекриття та ін.);
- спеціальні - жаростійкі, хімічно стійкі, оздоблювальні, радіаційно-захисні, теплоізоляційні та ін.

По виду в'язучого речовини бетони бувають:

- цементні - виготовлені на гідравлічних в'язучих речовинах, портландцементях і його різновидах;
- силікатні - на вапняно-в'язучих в об'єднанні з силікатними або алюмінатного компонентами;
- гіпсові - із застосуванням гіпсоангідридових в'язучих та бетони на шлакових і спеціальних в'язучих матеріалах.

По виду заповнювача бетони виготовляють на звичайних щільних та природних або штучних пористих заповнювачах; на спеціальних заповнювачах, що відповідають спеціальним вимогам (захист від випромінювання, жаростійкості, хімічної стійкості тощо). Також отримують пористий бетон, який є сумішшю в'язкої речовини, води і тонкодисперсного кремнеземистого компонента. Він відрізняється високою пористістю до 80-90% з рівномірно розподіленими порами розміром 3 мм.

За структурою бетони бувають щільні, пористі, ніздрюваті та великопористі.

За показниками міцності при стисненні важкі бетони мають марки від 100 до 800. Марка бетону - одне з нормованих значень уніфікованого виду даного показника якості бетону, що приймається по його середньому значенню. Маркою називається нормоване значення середньої міцності бетону в кгс/см^2 ($\text{МПа} \times 10$).

До різноманітних видів бетонів встановлюються вимоги за показниками, які характеризують міцність на стиск і розтяг, середню щільність, водонепроникність, теплопровідність.

Певні вимоги висуваються і до матеріалів для приготування бетону (добавкам, заповнювачів), його складу і технологічними параметрами для виготовлення конструкцій для їх роботи в конкретних умовах.

За показниками міцності бетону встановлюються гарантовані значення - класи. Бетони, призначені для будинків і споруд, поділяють на класи В. Основною контрольованою характеристикою їх є міцність при стисненні кубів розміром $150 \times 150 \times 150$ мм і відповідно циліндрів розміром 150×300 мм.

Довговічність бетону оцінюють ступенем морозостійкості. За цим показником бетони діляться на марки від P15 до P1500.

Якість бетону оцінюють по водонепроникності, яка визначається максимальною величиною тиску води, при якому не спостерігається її

просочування через контрольні зразки, виготовлені і випробувані на водонепроникність згідно з вимогами діючих стандартів.

4.1.2.2 Матеріали для виготовлення бетону

Важкий бетон, який застосовується для виготовлення підстав, колон, балок, конструкцій мостів та інших елементів і конструкцій, які несуть навантаження промислових і житлових будинків і інженерних споруд, повинен бути міцним, зручним в укладанні і економічним.

В залежності від призначення та умов експлуатації бетону висуваються відповідні вимоги до його компонентів.

Цемент вибирають з урахуванням вимог, які висуваються до бетону (міцність, морозостійкість, хімічна стійкість, водонепроникність та ін.), а також технології виготовлення виробів, їх призначення і умов експлуатації.

Для приготування важких бетонів застосовують загалом портландцемент, пластифікований портландцемент, портландцемент з гідралічними добавками, шлакопортландцемент, швидкотвердіючий портландцемент.

Заповнювач повинен бути чистим, фракціонованим і відповідати всім вимогам, які висуваються до заповнювачів, та враховувати призначення бетону.

Вода для бетонів повинна бути водопровідною. Для зачинення бетонної суміші при виготовленні напружених залізобетонних конструкцій вміст в воді розчинних солей не повинен перевищувати 2 г/дм^3 . Не можна застосовувати води болотні, стічні, а також води, забруднені шкідливими домішками. Морську та іншу воду, яка містить мінеральні солі, можна застосовувати, якщо загальна кількість солі в ній не перевищує 10 г/дм^3 при виготовленні неармованих ненапружених залізобетонних конструкцій.

Придатність води для бетону встановлюють хімічним аналізом і порівняльними випробуваннями на міцність бетонних зразків, виготовлених на даній воді і чистій питній воді та випробованих у віці 28 діб зберігання в нормальних умовах. Воду вважають придатною, якщо приготовані на ній зразки мають міцність не менше, ніж у зразків на чистій питній воді.

Добавки для бетонів - це неорганічні й органічні речовини або їх суміші, за рахунок яких регулюються властивості бетонних сумішей та бетонів або бетонам надаються спеціальні властивості. За ефектом дії добавки для бетонів поділяють на такі групи:

1. Добавки, які регулюють реологічні властивості бетонних сумішей. До них відносяться пластифікуючі, що збільшують рухливість бетонних сумішей; стабілізуючі, що попереджають розшарування, і водоутримуючі, що зменшують водовіддачу. Як пластифікуючі добавки найбільшого поширення набули поверхнево-активні речовини (ПАР). ПАР - це особлива група органічних речовин, введення яких в бетонні (розчинні) суміші дозволяє істотно поліпшити їх укладання. Разом з тим ПАР дають можливості

зменшити водоцементне співвідношення, і, відповідно, скоротити витрати цементу без зниження міцності матеріалів і виробів.

2. Добавки, які регулюють схоплювання бетонних сумішей і тверднення бетонів. До них відносяться добавки, які уповільнюють схоплювання, які прискорюють схоплювання і твердіння, і протиморозні.

3. Добавки, які регулюють пористість бетону. До них відносяться газоутворюючі та піноутворюючі добавки, а також ущільнювачі.

4. Добавки, які надають бетону спеціальні властивості: гідрофобізовані, які зменшують змочування і підвищують протирадіаційний захист, жаростійкість, і добавки, які підвищують бактерицидні властивості.

5. Добавки поліфункціональної дії, які регулюють різноманітні властивості бетонних сумішей та бетонів.

6. Мінеральні порошки - замітники цементу. До цієї групи відносяться тонкомолоті матеріали, їх вводять в бетон в кількості 5-20 %. Це попіл, мелені шлаки, відходи каменедробіння, що надають бетону спеціальних властивостей (жаростійкість, електропровідність, колір тощо)

4.1.2.3 Виробництво бетонних і залізобетонних виробів

Технологічний процес виробництва збірних бетонних та залізобетонних виробів складається з низки таких основних операцій, як приготування бетонної суміші, включаючи підготовку матеріалів; виготовлення арматурних елементів і каркасів; формування виробів, куди входить їх армування; термальну обробку відформованих виробів, звільнення готових виробів від форм та підготовка форм до чергового циклу; обрамлення і обробка лицьової поверхні деяких видів виробів.

Бетонна суміш здатна пластично розтікатися під дією власної маси або наданого їй навантаження. Це і визначає порівнянню легкість виготовлення з бетонної суміші виробів найрізноманітнішого профілю та можливість застосування для її ущільнення різноманітних засобів. При цьому засіб ущільнення і властивості суміші (рухливість) знаходяться в тісному зв'язку. Так, жорсткі суміші вимагають енергійного ущільнення, і при формуванні з них виробів потрібно застосовувати інтенсивну вібрацію або вібрацію з додатковим пресуванням. Можливі також інші засоби ущільнення жорстких сумішей - трамбування, пресування, прокат.

Рухливі суміші легко і ефективно ущільнюються вібрацією. Литі суміші здатні ущільнюватися під дією власної маси. Для підвищення ефекту ущільнення їх іноді піддають короткочасної вібрації.

Найбільш ефективним як в технічному, так і в економічному відношеннях є засіб вібрування. Його успішно застосовують також у поєднанні з іншими засобами ущільнення.

Виконання комплексу основних технологічних операцій з виготовлення збірного залізобетону здійснюється за трьома принциповими схемами: стенової, поточно-агрегатної та конвеєрної. При виготовленні виробів в нерухомих формах всі технологічні операції, від підготовки форм до зняття

опалубки готових виробів здійснюються на одному місці. До цього способу відноситься формування виробів на плоских стендах або матрицях, в касетах.

При виготовленні виробів у формах, які пересуваються, окремі технологічні операції формування або окремих комплексів їх виробляються на спеціалізованих постах. Форма, а після цього виріб разом з формою переміщуються від поста до поста по мірі виконання окремих операцій. Залежно від ступеня розподілу загального технологічного процесу формування по окремих постан розрізняють конвеєрний, що є найбільш розподілений, і поточно-агрегатний способи. Останній відрізняється тим, що ряд операцій - складання арматур і бетонної суміші, ущільнення - виконуються на одному посту. При конвеєрному способі більшість операцій виконується на відповідних постан, які утворюють в сукупності технологічну лінію.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 4.1

1. Які розрізняють мінеральні в'язучі речовини?
2. Як отримують високо- та низьковипалювальні гіпсові в'язучі?
3. Які відходи хімічної промисловості використовують для отримання гіпсових в'язучих?
4. Які гірські породи використовують для виробництва будівельного вапна?
5. Який спосіб доцільно застосовувати для очищення відхідних газів виробництва вапна від діоксиду вуглецю?
6. Які побічні продукти використовують для виробництва портландцементу?
7. Які позитивні та негативні сторони мокрого і сухого способу виробництва портландцементу?
8. Які знепилюючі апарати застосовують для очищення димових газів печі випалу клінкеру?
9. Які сировинні матеріали використовують для виробництва силікатної цегли і каменю?
10. На які групи поділяють цеглу і камінь?
11. За якими ознаками класифікують бетони? Як оцінюють якість бетону?
12. Які матеріали та операції використовують для виготовлення бетону?

4.2 ВИРОБНИЦТВО СКЛА ТА СКЛОВИРОБІВ ТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Склом називається речовина, яка характеризується аморфною структурою, отриманою при переохолодженні силікатного розплаву. В результаті значного збільшення його в'язкості процес кристалізації не протікає. Тому іноді скло називають переохолодженою рідиною. Скло

характеризується не температурою плавлення, а температурним інтервалом, в якому при нагріванні поступово переходить з твердого стану в рідкий.

Скло є одним з найдавніших матеріалів, який використовується людством. Вже в бронзовому столітті людина в своєму господарстві використовувала природне скло - обсидіан. Штучне скло вперше з'явилося 3000-4000 років до н.е. в Стародавньому Єгипті та Месопотамії. Свого розвитку скловаріння там досягло в 1550-1350 роках до н.е. З Стародавнього Єгипту воно потрапляє в Італію і поширюється по всій Римській імперії. Всесвітньо визнаним центром скловаріння стала Венеція, де виготовлялися відомі венеціанські дзеркала. Поступово технологія скловаріння освоюється по всій Європі [9].

В Україні перші скляні вироби були отримані в X-XI ст. в Києві. Вони відрізнялися тонкістю і вишуканістю обрамлення, експортувалися за кордон.

4.2.1 Види та хімічний склад скла

В даний час в Україні освоєно виробництво найширшої номенклатури будівельних виробів зі скла: листове, будівельне скло, склопакети, архітектурно-будівельні вироби для оздоблювальних матеріалів та ін.

Листове будівельне скло (ДСТУ Б В.2.7-122:2003) випускають товщиною від 1 до 15 мм. Його використовують для вікон будинків, облицювання, виготовлення дверей, перегородок.

Листове будівельне скло може бути полірованим, армованим, візерунчастим. Крім того, до листового скла відносяться стемаліт (загартоване емальоване скло), скло мармур (мозаїка).

Віконне скло має товщину 2-3 мм. Для підвищення оздоблювальних і експлуатаційних властивостей використовують технічне скло товщиною 4-5 мм або вітринне товщиною 5-6 мм.

Поліроване скло має полішений мікрорельєф поверхні. Його товщина 3-12 мм. Поліроване скло виготовляють механічним шліфуванням і поліруванням обох поверхонь на верстатах або конвеєрах, а також вогненним поліруванням у ванній з розплавленим металом.

Армоване скло (ДСТУ Б В.2.7-148:2008) - це листове скло товщиною 5,5-7 мм, посилене дрютяною сіткою. Воно менш міцне, ніж звичайне скло, проте при руйнуванні від механічного або теплового впливу його уламки стримуються сіткою. Отримують таке скло безперервним прокатом між валками розплавленої скломаси з запресовуванням дроту, який змотується з барабана.

Візерункове скло (ДСТУ Б В.2.7-156:2008) має візерунки на одній з поверхонь. Його товщина 1-2 мм. Виготовляють таке скло методом безперервного прокату маси через валки. При цьому один з валків має візерунчасту поверхню, яка видавлює рельєф на поверхні скла.

Стемаліт - листове скло, покрите з одного боку керамічної фарбою, яке пройшло загартування для зміцнення і закріплення фарби.

Склопакети (ДСТУ Б В.2.7-107:2008) виготовляють з двох (або трьох) листів скла, з'єднаних між собою по краю з утворенням герметичної порожнечі, заповненої повітрям. Довжина пакетів до 2 м, ширина до 0,8 м, товщина скла 3-6 мм. Листи скла в пакеті з'єднуються склеюванням, паянням або зварюванням. У деяких випадках порожнечу пакету заповнюють скловолокном.

Архітектурно-будівельні вироби - це склопрофіліт, склоблоки, дзеркала, килимово-мозаїчні плитки і скло для виготовлення вітражів.

Склопрофіліт - профільне скло (ДБН Д.2.4-13-2000) з поперечним перерізом у вигляді швелера. Виготовляють його методом прокату з маси з високим вмістом глинозему або зі звичайною скломаси для виготовлення віконного скла.

Склоблоки (ДСТУ Б EN 1051-2:2011) - герметично закриті порожні скляні блоки з гладкими зовнішніми і ребристими внутрішніми поверхнями. Блоки випускають з безбарвного або кольорового скла розмірами 294x294x98, 244x244x98, 194x194x98 і 194x194x60 мм. Їх отримують термічним зварюванням полублоків, відпресованих на карусельних пресах.

Дзеркальне скло (ДСТУ Б В.2.7-110-2001) - поліроване скло вищого сорту з високою світлопрозорістю. Воно покривається сріблом (способом хімічного сріблення) або алюмінієм (способом випарювання алюмінію у вакуумі).

Килимово-мозаїчні скляні плитки (ДСТУ Б В.2.7-284:2011) виготовляють з непрозорого (глушеного) скла методом пресування, прокату або спікання розмірами 20x20, 30x30, 150x150 мм.

Незалежно від призначення скла воно характеризується високими фізико-механічними показниками: міцність при згині - 30-100 МПа, при стисненні - 240-350 МПа, щільність - 2200-2600 кг/м³, коефіцієнт теплопровідності - 0,88-0,92 Вт/(м·°C), твердість за шкалою Мооса - 6-8.

По хімічній стійкості його розділяють на п'ять гідролітичних класів: 1 – яке не змінюється водою; 2 - стійке; 3 - тверде апаратне; 4 - м'яке апаратне; 5 - нестійке.

Віконні, поліровані, візерункові, армовані різновиди скла і склоблоки відносяться до 3, 4 гідролітичних класів. Стійкість скла до дії лугів і кислот визначається його хімічним складом. Наприклад, скло, що містить мало або зовсім не містить лугів, а також з незначною кількістю амфотерних оксидів, є кислотостійким.

До важливих властивостей скла відносяться їх оптичні характеристики: коефіцієнти заломлення, пропускання, відбивання і поглинання.

Поглинання світла погіршує якість віконного прорізу. Цей процес пояснюється присутністю в склі сполук двухвалентного заліза. Для зменшення поглинання світла при виробництві скла в шихту додають окислювачі.

Змінюючи хімічний склад скла, можна досягти вибіркового пропускання або поглинання певних довжин хвиль світлових променів,

наприклад, інфрачервоних або ультрафіолетових. Такого ж ефекту можна досягти і при нанесенні на поверхню скла тонких плівок металів або оксидів.

Хімічний склад скла визначається як вимогами до виробів, так особливостями технології його отримання. Наприклад, збільшення вмісту SiO_2 призводить до більш в'язкого розплаву та більш термостійкого і хімічно стійкого скла. Чим більше лугів у склі, тим нижче в'язкість розплаву і гідролітична стійкість скла. Наявність Fe_2O_3 зменшує світлопроникність скла, тому зміст цього оксиду обмежують (для прозорого скла) до 0,1%.

Сировинні матеріали для виробництва скла діляться на головні і допоміжні. До головних матеріалів відносяться ті, що створюють необхідне співвідношення між кислотними та основними оксидами. Допоміжні матеріали вводяться для посилення або ослаблення спеціальних властивостей скла. До них відносяться речовини, які створюють відновне або окислювальне середовище в скляній шихті, а також речовини, які прискорюють процеси склоутворення і знебарвлення скломаси, фарбують скло.

Основні оксиди, що утворюють скло, представлені у складі сировини у вигляді таких компонентів: SiO_2 - кварцовими пісками, пісковиками, рідше - кварцитами, жильним кварцем, пилоподібним кремнеземом; CaO - вапняком, крейдою; CaO і MgO - доломітами; Al_2O_3 - польовим шпатом, пегматитами; Na_2O - содою тощо. Загальними вимогами до всіх видів скляної сировини є чистота і однорідність за складом. Крім того, обмежується вміст оксидів заліза.

До допоміжних матеріалів відносяться барвники, глушники, обезбарвлювачі і освітлювачі. Барвники - оксиди свинцю, міді, бору - додають певний колір склу. Глушники - фосфорнокислі, фтористі солі, які розподіляються в склі у вигляді дрібних частинок, розсіюють світло і утворюють скло молочно-білого кольору. Обезбарвлювачі - оксид нікелю, селен, сполуки марганцю - перешкоджають фарбуванню скла від оксидів заліза. Знебарвлення скла відбувається за рахунок надання йому додаткової забарвлення, яке утворює білий колір. Наприклад, червоний колір буде додатковим до зеленого, жовтий - до фіолетового. Освітлювачі - триоксид миш'яку, селітра - видаляють газові включення (бульбашки) з розплаву. Прискорювачі - сполуки фтору, бору, хлору - прискорюють процес варіння скла.

4.2.2 Технологічний процес виготовлення скла

Технологічний процес виготовлення виробів зі скла включає основні операції: приготування скляної шихти, варіння скла, формування виробів, а також випалювання і загартування.

Приготування скляної шихти полягає в сушінні, просіюванні, помелі компонентів, видаленні домішок, які містять залізо. Способи видалення домішок можуть бути різними: промивання пісків водою; видалення заліза з піску хімічними речовинами, наприклад, щавелево-кислим натрієм;

відтирання плівок гідроксиду заліза в водної суспензії від зерен піску при інтенсивному перемішуванні в змішувачах; флотація, коли частинки поділяються за щільністю; флотовідтирання, що є комбінацією третього і четвертого способів; магнітна сепарація, при якій відділяються мінерали з магнітними властивостями (пегматит, гідроксиди заліза, магнетит).

Після очищення, збагачення, сушіння і помелу точно зважені компоненти перемішують і отримують скляну шихту.

Щоб уникнути розшарування при зберіганні, шихту брикетують або гранулюють. Як в'язучі при гранулювання використовують вапно, рідке скло, їдкий натрій.

Варка скла - це багатостадійний процес, коли порошкоподібна шихта перетворюється в рідку скломасу - розплав. Процес умовно поділяють на такі стадії: силікатоутворення, склоутворення, дегазацію (освітлення), гомогенізацію та охолодження скломаси.

Взагалі силікатоутворення відбувається під час нагрівання шихти і характеризується складними фізико-хімічними процесами, унаслідок яких з кристалічної порошкоподібної речовини утворюється розплав.

Скло варять в печах періодичної (горшкові печі) або безперервної дії (ванні печі). У цих печах за час від завантаження компонентів до розвантаження скломаси протікають всі етапи, характерні для варки скла.

Варка в печах безперервної дії відрізняється від варки в печах періодичної дії: шихта і скломаса безперервно переміщуються, варка і зняття готового розплаву проходить на поверхні скломаси. Процес варки в цьому випадку полягає в переміщенні отриманої маси у ванні і послідовному проходженні зон варки, освітлення, гомогенізації і охолодження. Чітких кордонів між зонами освітлення і гомогенізації в печах безперервної дії немає. Частина печі, де знаходяться ці зони, називається варильною, а та частина, де відбувається охолодження і відбір скла на формування, - оброблювальною. Найбільш поширеними способами формування виробів із скла є човниковий і безчовниковий.

Човниковий спосіб полягає в наступному. Після охолодження скломаса надходить в підмашинну камеру ванної печі. У цій камері знаходиться поплавець-човник (рис.4.10), що плаває на поверхні розплавленого скла. При виході з щілини човника скломаса утворює "цибулину", з якої примусово при підйомі листа витягується плоска стрічка скла. Для охолодження стрічки по висоті витягуючої машини розташовані водяні холодильники.

Безчовниковий спосіб відрізняється від човникового тим, що стрічка витягується з вільної поверхні скломаси. Борти стрічки формуються за допомогою роликів примусового приводу. Існує два різновиди безчовникового способу - вертикальний і горизонтальний. При вертикальному способі скляна стрічка піднімається вгору і охолоджується. При горизонтальному витягнута стрічка, перебуваючи ще в нетвердому стані, за допомогою перегинів ролика переводиться в горизонтальне положення з наступним охолодженням.

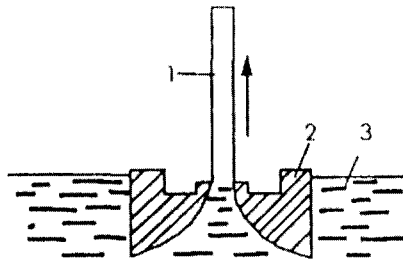


Рисунок 4.10 - Схема човника і човникового способу витягування скляного листа

1 – лист скла; 2 - човник; 3 - розплав скла.

Хоча основна кількість листового скла робиться човниковим способом, якість його поступається склу, отриманому безчовниковим способом. Перевагою горизонтального способу формування порівняно з вертикальним безчовниковим є висока продуктивність установок, але при цьому якість поверхонь погіршується через перегин скла на перегинному валику.

Для створення полірованої поверхні скла поруч з механічною обробкою листів широко використовується метод вогневого полірування. Він полягає в тому, що зі скловарної печі скломаса виливається на розплавлене олово і утворює пласт скла товщиною до 6 мм. Отримана таким чином стрічка не стикається при формуванні з твердими деталями. Під час руху по поверхні розплавленого олова стрічка в кінці ванни охолоджується від 900 до 600 °С і, відокремившись від олова, надходить в піч обпалювання.

При швидкому нерівномірному охолодженні маси після формування виробів у склі виникають внутрішні напруги. Для зняття або зменшення внутрішніх напружень проводять теплову обробку скла з наступним повільним і рівномірним охолодженням. Така обробка називається обпаленням.

Чим менше в'язкість скла при обпалюванні і відповідно вище температура, тим швидше усуваються залишкові напруги. Розрізняють верхню і нижню температуру обпалювання. Верхня температура відповідає в'язкості скла 10 Па·с. При цій температурі протягом 3 хв. знімається до 95 % всіх напруг. Для більшості різновидів будівельного скла верхня температура обпалювання відповідає 520-530 °С. Нижня температура відповідає в'язкості скла, по якій можна за певний час видалити залишкові напруження. За нижню температуру приймають 470-480 °С. При такій температурі за 3 хв. знімається всього 1 % напруг. Загартування виробів зі скла призначений для збільшення їх міцності шляхом створення залишкових рівномірно розподілених напружень. Загартування забезпечується нагріванням скла до вищої

температури обпалювання з наступним швидким і рівномірним охолодженням.

4.2.3 Вплив будівельної індустрії на довкілля

Промисловість будівельних матеріалів - єдина галузь, яка може в значній мірі наблизитися до безвідходної. Не тільки всі компоненти сировини можуть перероблятися в готову продукцію, а й широко і ефективно можуть використовуватись відходи інших галузей промисловості. У їх числі шлаки чорної металургії, золи і шлаки ТЕС, продукти вугілля - і нафтопереробки, фосфогіпс, відсівви вивержених і карбонатних порід, відходи від різання каменю, відходи деревообробної, целюлозно-паперової промисловості, відходи сільського господарства. Промисловість будівельних матеріалів - галузь, для якої ці відходи є цінною сировиною, що дозволяє знижувати собівартість продукції і збільшувати обсяги її виробництва.

І все ж підприємства, що виробляють будівельні матеріали, є забруднювачами навколишнього середовища. Практично на всіх етапах будівельної технології виділяється пил. Джерелами пилоутворення є склади піску, гравію та щебеню; вибухо- і вогнебезпечний пил деревини, що утворюється при її переробці.

Цементна промисловість є небезпечним забруднювачем атмосфери. Концентрація пилу близько цементного заводу в радіусі 2 км досягає 20 мг/м^3 . Пил, що виділяється при видобутку азбесту $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, виготовленні та обробці азбоцементних виробів, стимулює ракові захворювання. При виготовленні гіпсу концентрація пилу, що відходить від млинів, досягає $100\text{-}1500 \text{ г/м}^3$. При цьому втрати гіпсу становлять 25%, а повітря забруднюється в радіусі 1-1,5 км. Основні технологічні процеси цих виробництв - подрібнення і термічна обробка сировини, напівфабрикатів і продуктів в потоках гарячих газів - супроводжуються викидом пилу в атмосферу [14].

Істотним забруднювачем повітря є асфальтобетонні заводи, особливо нестационарні. Тут при роботі з заповнювачами утворюється багато пилу, димить при згоранні паливо і гарячий бітум. При виробництві асфальтобетонів утворюється (мг/дм^3): неорганічний пил - 23500, вуглеводні - 217, в тому числі 3,4-бензапірен, сірчистий газ, оксид вуглецю, оксиди азоту, фенол.

Серйозної шкоди навколишньому середовищу завдають буровибухові роботи, розробка кар'єрів, особливо вибуховим способом, організація котлованів і траншей, поглиблення річок і відведення родючого ґрунту під намівання піску земснарядами, випалювання ґрунту вогнем, вирубка чагарнику і лісу під будмайданчики.

На підприємствах будівельної промисловості утворюється багато стічних вод. До таких підприємств належать заводи силікатної цегли, залізобетонних виробів і конструкцій; підприємства, які виготовляють цемент мокрим способом, а також гіпсові, керамічні вироби. Одна формувальна

машина на заводах азбестоцементних виробів скидає щодоби в каналізацію більше 12 м³ води.

При виготовленні залізобетонних виробів і конструкцій вода витрачається на промивання бетоновозів, трубопроводів, системи подачі і виготовлення бетону; на охолодження машин; очистку касет; виготовлення шпаклівки; змочування несформованого виробу; миття підлоги та обладнання. На кожні 10 м³ бетону використовується 2-3 м³ води.

Будівельну сировину добувають переважно відкритим способом. Деякі види будівельної сировини - пісок, глина, дрібний гравій, вапно - залягають неглибоко і їх розробка пов'язана зі зняттям ґрунтового покриття і невеликого за потужністю шару прилеглих порід. Для виробництва будівельного щебеню застосовують буровибухові роботи. Граніт, мармур часто залягають на значній глибині і при їх видобутку великі обсяги порід переходять у відвали.

Виконання в процесі будівництва буровибухових робіт, експлуатація кар'єрів, поглиблення фарватерів річок, намівання ґрунту, видобуток піску та гравію з русла річок та на узбережжі морів, створення звалищ відходів будівельних матеріалів, руйнування родючого шару ґрунтів, вирубка рослинності на території забудови, прокладання доріг і комунікацій, скид забруднень з будівельних майданчиків негативно впливають на стан навколишнього середовища.

Значні втрати води в будівництві пов'язані з безгосподарністю, недосконалістю і несправністю обладнання, відсутністю на деяких виробництвах витратомірів та належного контролю за витратою води. Будівельні організації споживають значну кількість води на приготування бетону і розчинів; фарбування і миття; гідравлічне випробування системи споруд; охолодження двигунів, агрегатів і технологічних установок; теплопостачання; розробку ґрунту гідравлічними методами; миття машин і механізмів; живлення котелень.

Недостатній технічний рівень експлуатації будівельної техніки, відсутність механізованої або автоматизованої заправки і організованого збору відпрацьованих масел викликають забруднення ґрунту та водних басейнів паливно-мастильними матеріалами. Відсутність під'їзних шляхів і всередині майданчика доріг з твердим покриттям призводить до водної ерозії, підвищення вартості будівництва, зношування машин і механізмів, втрат будматеріалів. Транспортування та зберігання будівельних матеріалів без дотримання технічних вимог часто ведуть до забруднення ґрунту, доріг, будівельних майданчиків та подальшого забруднення водойм. Включення до бетонів протиморозних добавок, прискорювачів і сповільнювачів затвердіння, пластифікаторів, полімерних смол, органічних розчинників, лаків, синтетичних фарб збільшує негативний вплив на стан поверхневих і підземних вод, рослинного покриття ґрунту.

4.2.4 Утилізація відходів виробництва будівельних матеріалів

При видобутку сировини для цементної і вапняної промисловості, гірських порід для щебеню, облицовального та стінового матеріалу, інших будматеріалів утворюються розкриті і порожні породи, які характеризуються великою неоднорідністю. Використовуються вони, як правило, для планувальних робіт, рекультивації порушених земель, влаштування насипів тощо.

При видобутку облицовального каменю, переробки на щебінь гірських порід, виробництві вапна, цементу утворюються відходи у вигляді відсівів і негабарити. Основна маса цих відходів придатна для переробки на щебінь, пісок, кам'яне борошно. Відходи виробництва будівельних матеріалів використовують в самому технологічному процесі як добавки до сировини або напівфабрикатів.

У промисловості, будівництві, міському господарстві утворюються великі обсяги битого скла, битого посуду, ламп накаливання, медичних ампул. Основним напрямком утилізації склобою є повернення його в технологічний процес. Підготовка склобою до використання полягає в подрібненні, видаленні металевих включень за допомогою магнітних установок, сортуванні. Собівартість скломаси з склобою в 6 разів нижча, ніж кварцового піску.

Бите скло використовується також у виробництві тепло- і звукоізоляційних матеріалів, зокрема скловолокна.

З відходів листового віконного скла отримують скляну емальовану плитку. Скло ріжуть на плитки розміром 150х150 мм, покривають емаллю з титанових руд з добавкою керамічних фарб і обпалюють при температурах 750-800 °С. Емаль розплавляється і спікається зі склом [2].

З порошку скляного бою шляхом спікання з газоутворювачами при температурах 800-900 °С отримують піноскло. Воно добре пилиться, свердлиться, шліфується, має високу водо- і морозостійкість. Цей матеріал можна застосовувати як теплоізоляційний для теплових мереж при безканальній прокладці, в конструкціях холодильників, рефрижераторах, хімічних фільтрах.

На основі бою тарного і будівельного скла виготовляють пористий заповнювач - гранульоване піноскло. Воно може бути використано для виробництва теплоізоляційних легкобетонних плит. У суміші з пластичними глинами скляний бій може служити основним компонентом керамічних мас для виготовлення облицовальної плитки і цегли. Бите скло застосовують також як декоративний матеріал в кольорових штукатурках, мелене скло - як присипку по масляних фарб, для виготовлення наждачного паперу.

Великі обсяги відходів складають некондиційні, браковані бетонні та залізобетонні вироби, а також конструкції, які утворюються при знесенні будівель, залишки бетону на будівельних майданчиках. Переробка таких відходів полягатиме в руйнуванні конструкцій за допомогою спеціального обладнання, витяганні арматури (металу), дробленні, фракціонуванні,

промиванні. Подрібнений бетон використовують в якості великого заповнювача при виробництві бетону.

Значні кількості керамічного бою утворюються на керамічних підприємствах і будівельних майданчиках. Бій глиняної цегли використовують після дроблення як щебінь в будівельних роботах і при виготовленні бетону.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 4.2

1. Яка освоєна номенклатура будівельних виробів зі скла?
2. Які сировинні матеріали використовують для виробництва скла?
3. В чому полягає човниковий спосіб формування виробів зі скла?
4. Як впливають підприємства будівельної індустрії на довкілля?
5. Який основний напрямок утилізації склобою?
6. Де можна використовувати розкриті породи, утворені при видобутку сировини для цементної і вапняної промисловості?
7. Яким чином переробляють некондиційні бетонні вироби?

5 ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ І ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

5.1 ВИРІШЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ ПІДПРИЄМСТВ АЗОТНО-ТУКОВОГО ВИРОБНИЦТВА

5.1.1 Виробництво аміаку

Водень. Водневі технології розвиваються. Голови 8 великих нафтових і автомобільних компаній заявили, що епоха нафти добігає кінця і скоро почнеться Ера Водню. За розрахунками компанії Royal Dutch Shell, до 2025 року водневе паливо живитиме четверту частину транспортного парку в промислово розвинених країнах, а світове споживання нафти почне зменшуватись. Наприкінці 2009 року в Україні була заснована Асоціація водневої енергетики з метою сприяння використанню водню в якості енергоносія в Україні. Асоціація сприяє впровадженню екологічно безпечних видів палива, які не шкодитимуть навколишньому середовищу. Діяльність Асоціації в цьому напрямку полягає в стимулюванні використання водневих паливних технологій, головним чином через надання відповідної інформації людям і співпрацю з іншими асоціаціями та компаніями цієї галузі.

Найбільш відомі технології одержання водню базуються на хімічному, термотехнічному процесах та електролізі води, але вони мають такі головні недоліки, як використання високопотенційної енергії з витратами викопного палива і відповідно значним забрудненням довкілля. Недоліком електролізу води є значний рівень споживання електроенергії. Електролітичний водень є найбільш доступним, але більш коштовним продуктом. Сьогодні у світі найбільше розповсюдження отримала технологія виробництва водню або

суміші водню з іншими газами шляхом парової конверсії природного газу - метану, але при цьому майже половина початкового обсягу газу витрачається на проведення ендотермічного процесу парової конверсії. У зв'язку з цим у світі ведеться інтенсивний пошук таких технологій одержання водню, які б відповідали вимогам економічної та енергетичної ефективності й екологічної чистоти. Зокрема, для виробництва водню вигідно використовувати теплову і електричну енергію, що виробляють АЕС в так званому провальному режимі, тобто у нічний час, коли падає рівень звичайного споживання енергії. Перспективним є електроліз води у поєднанні з нетрадиційними поновлюваними джерелами енергії (сонячна, вітрова). Однією з перспективних технологій одержання водню вважається також використання високотемпературних гелієвих реакторів (ВТГР), які розробляються в рамках міжнародного проекту побудови ядерного реактора ГТ МГР (Росія, США, Франція), і, як очікується, будуть екологічно безпечними.

Основні переваги водню як екологічного палива та енергоносія наступні: 1) відсутність золи, SO_2 , CO_2 , CO та інших забруднювачів атмосфери в продуктах згорання; при спалюванні водню в повітрі єдиними шкідливими компонентами продуктів згорання можуть бути оксиди азоту NO_x ; проте кількість NO_x залежить від регулювання подачі повітря, великий надлишок якого веде до повної відсутності оксидів азоту в продуктах згорання водню – парах води; 2) джерелом водню може служити вода – дешева сировина, запаси якої невичерпні і поновлювані, так як при згоранні водень знову перетворюється на воду; 3) теплота згорання молекулярного водню, становить 125510 кДж/кг, майже в чотири рази вище, ніж вуглецю (32800 кДж/кг); 4) водень можна транспортувати на будь-які відстані, використовуючи існуючу систему газопроводів, зберігати в рідкому вигляді і акумулювати у вигляді гідридів; 5) застосування водню в існуючих авіаційних і автомобільних двигунах не вимагає їх значної заміни; те ж саме і при використанні водню в побутових опалювальних установках і приладах; 6) водень слугує сировиною хімічної промисловості, металургії, нафтопереробки, переробки твердого палива, головним чином для процесів відновлення і гідрування. Водень – основний вихідний реагент в таких великомасштабних виробництвах, як синтези аміаку і метанолу.

Проте при широкому застосуванні водню як енергоносія і палива виникають деякі ускладнення: 1) щільність водню в 8 разів менше щільності природного газу і тому його об'ємна теплосмість в 3,3 рази нижче. Це основна перешкода для застосування водню у транспортних двигунах. В існуючих гідридах частка водню не більше 2 % від маси гідриду і еквівалент автомобільного бензобаку 700-900 кг гідриду. Розробляються гідриди з підвищеним вмістом водню; 2) водень більш вибухонебезпечний, ніж природний газ; він дає вибухонебезпечні суміші з повітрям в значно більшому діапазоні концентрацій; 3) температура зрідження водню при атмосферному тиску (-253 °C) нижче, ніж природного газу метану (-165 °C). Крім того, при зберіганні в рідкому вигляді може відбуватися значне

витікання H_2 [19]. Оскільки вартість водню поки залишається більш високою порівняно з нафтопродуктами, то впровадження водню замість нафтопродуктів в нашій країні, мабуть, буде розпочато з добавок до автомобільного палива. Добавка водню в кількості 5-10% значною мірою знижує шкідливі викиди автотранспорту і одночасно підвищує економічність двигунів.

Основні промислові способи виробництва водню:

1) конверсія метану природного газу або гомологів метану з наступною конверсією отриманого оксиду вуглецю;

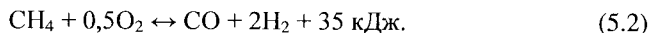
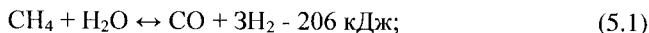
2) конверсія оксиду вуглецю водяного або змішаного газу газифікації твердого палива (газифікація палива – процес переробки в генераторах палива, що складається в продуванні через нього при 1000-1100 °C водяної пари і/або повітря, при цьому утворюється беззольне транспортабельне паливо з CO і H_2);

3) поділ коксового газу шляхом послідовної конденсації всіх компонентів, крім водню;

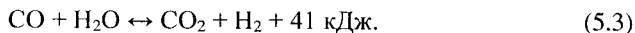
4) електроліз води або водних розчинів хлориду натрію.

В останні роки розроблено метод отримання водню конверсією вуглеводневих газів напівкоксування твердого палива з подальшим очищенням конвертованого газу. Метод конверсії летких продуктів напівкоксування, а також конверсії генераторних газів аналогічний розглянутому нижче методу конверсії метану природного газу.

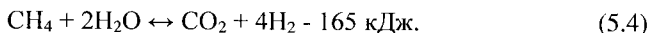
Конверсія метану природного газу з водяною парою – поки основний промисловий спосіб виробництва водню. Первинний продукт конверсії метану – це синтез-газ ($mCO + nH_2$), який, крім отримання водню, застосовується для виробництва метанолу, вищих спиртів, синтетичного бензину. Передбачається застосування синтез-газу як відновного агента для прямого відновлення металів (заліза) з руд. Метод конверсії полягає в окисленні метану водяною парою або киснем за такими основними рівняннями реакцій:



Конверсія гомологів метану протікає аналогічно. Далі здійснюють вторинну реакцію конверсії оксиду вуглецю з водяною парою:



Сумарно конверсія метану з водяною парою відбувається з поглинанням теплоти:



Для каталітичної конверсії метану застосовують нікелевий каталізатор на носії – оксиді алюмінію. У присутності нікелевого каталізатора рівновага швидко досягається вже при 800-900 °С. Незважаючи на те, що вміст CH_4 в рівноважному газі підвищується із збільшенням тиску, конверсію метану вигідно проводити при підвищеному тиску для збільшення швидкості реакції. При цьому використовується природний тиск природного газу, при якому він подається на завод – 1-4 МПа. При підвищенні тиску зменшуються обсяг апаратури і трубопроводів.

Продуктом конверсії метану і його гомологів служить синтез-газ, який містить від 10 до 15 % CO . Для отримання водню або азот-водневої суміші потрібна додаткова операція – конверсія оксиду вуглецю. Для конверсії оксиду вуглецю застосовують високотемпературний залізо-хромовий і низькотемпературний цинк-хром-мідний каталізatori. Залізо-хромовий каталізатор з додаванням оксиду алюмінію, калію і кальцію, забезпечує достатню швидкість конверсії CO тільки при 430-500 °С; в цих умовах в конвертованому газі залишається 2-4 % неперетвореного оксиду вуглецю. У присутності низькотемпературного цинк-хром-мідного каталізатора конверсію CO можна проводити при 200-300 °С і знизити залишковий вміст оксиду вуглецю до 0,2-0,4 %. Цинк-хром-мідний каталізатор більш чутливий до контактних отрутомістких сполук, ніж залізо-хромовий.

На рис.5.1 зображена схема переробки природного газу. Природний газ, очищений попередньо від сірчистих сполук (шляхом високотемпературного каталітичного гідрування з утворенням сірководню та подальшої його адсорбції) змішується в паро-газозмішувачі 1 з водяною парою. Отримана парогазова суміш з 2-3 кратним надлишком пару направляється в трубчастий контактний апарат 2 – першу сходинку конверсії метану. У конверторі при температурі 700 °С конвертується близько 70 % метану.

Джерелом теплоти в цьому випадку служать гарячі димові гази, що утворюються при спалюванні природного газу. В трубках контактного апарату знаходиться нікелевий каталізатор, а в міжтрубному просторі рухаються гарячі димові гази. Далі газ подається в шахтний контактний апарат 3 – другу сходинку конверсії метану. В цей конвертор вводиться повітря, необхідне для здійснення екзотермічної реакції. Температура тут підтримується на рівні 850 °С. Повітря в конвертор другого ступеня подають у такій кількості, щоб після того, як кисень, що міститься в ньому, вступить в реакцію з метаном, співвідношення азоту і водню в суміші було 1:3, це необхідно для синтезу аміаку.

Гарячий газ з конвертора другого ступеня надходить в котел-утилізатор 4, де теплота використовується для перетворення води в пару. З котла-утилізатора газ прямує в паро-газозмішувач 5, куди подається водяна пара, необхідна для конверсії оксиду вуглецю і звідти в конвертор оксиду вуглецю 6. В конвертор для зниження температури екзотермічної реакції вводять конденсат. Потім газ охолоджується і подається на очистку від діоксиду

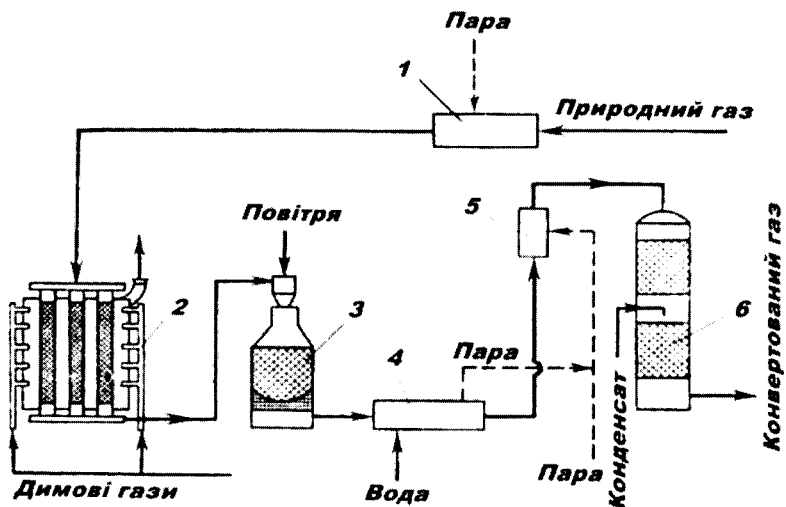


Рисунок 5.1 - Технологічна схема конверсії метану природного газу

1 – паро-газозмішувач; 2 – трубчастий конвертор метану; 3 – шахтний конвертор метану; 4 – котел-утилізатор; 5 – парогазозмішувач; 6 – полицховий конвертор оксиду вуглецю.

вуглецю і неперетвореного оксиду вуглецю. Після видалення домішок газ являє собою азотно-водневу суміш для синтезу аміаку або водню – в тому випадку, якщо конверсія метану проводилась за відсутності повітря.

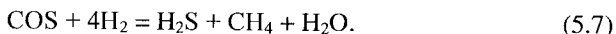
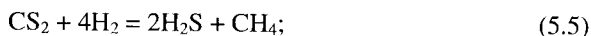
Очищення газу. Каталітичні процеси виробництва аміаку вимагають високу чистоту газу, що направляється на каталізатор. Так, в природному газі, що подається на каталізатор конверсії метану, вміст сірки не повинен перевищувати 2 мг/м^3 ; дуже чутливий до сірковмісних сполук низькотемпературний каталізатор конверсії CO. Каталізатор синтезу аміаку знижує свою активність при наявності в газі навіть слідів кисневмісних і сірковмісних сполук. Разом з тим природний газ, як правило, містить певну кількість сполук сірки, характерних для даного родовища, або додаються в якості одоранту. Газ після конверсії CO містить значну кількість CO_2 (до 30 %), а також CO (від 0,5 до 4,0 %). Ретельна очистка газу від цих домішок при найменших витратах – одна з найбільш важких завдань у технологічному оформленні процесу синтезу аміаку.

Застосовуються різні методи очистки технологічного газу від домішок:

- а) адсорбція домішок твердими сорбентами;
- б) абсорбція рідкими сорбентами;
- в) конденсація домішок глибоким охолодженням;
- г) каталітичне гідрування.

Очищення твердими сорбентами використовують при невеликому вмісті домішок (сірковмісні сполуки) в газі. Очищення газу рідкими сорбентами у виробництві аміаку використовується для видалення CO_2 і CO . Очищення методом конденсації із застосуванням глибокого охолодження в даний час досить широко використовується в азотній промисловості. Однак у зв'язку з підвищеною витратою електроенергії в нових схемах виробництва аміаку цей метод не знаходить застосування. Каталітична очистка методом гідрування з подальшим видаленням води, що утворюється, застосовується при низькому вмісті CO_2 , CO і O_2 в конвертованому газі.

Очищення від сірковмісних сполук. Природний газ містить сірку у вигляді сірководню, сірковуглецю CS_2 , сірко оксиду вуглецю COS , меркаптанів (головним чином етил меркаптану $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$), вміст яких коливається в межах від 5 до 30 мг/м^3 . Перед очищенням сіркоорганічні сполуки гідрують до сірководню на кобальто-молібденовому каталізаторі при 350 - 450 °C за рівняннями реакцій:



Утворений сірководень адсорбують твердими адсорбентами або рідкими абсорбентами. Як тверді адсорбенти для очищення від сірководню застосовують активоване вугілля, гідроксид заліза, оксид цинку. Можна використовувати для адсорбції також синтетичні цеоліти при кімнатній температурі, а регенерацію проводити при 200 °C. При рідинній абсорбції використовують аміачну воду, етаноламіни, розчини карбонатів тощо. В азотній промисловості найбільш часто застосовують очистку за допомогою оксиду цинку (поглинач ГІАП-10) при 350-400 °C за рівнянням реакції:

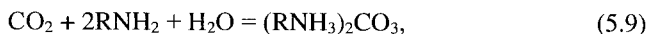


При 400 - 500 °C ця реакція практично необоротна. Вміст сірки в поглиначі ГІАП-10 близько 30 %. У газі на виході з апаратів сіркоочищення вміст H_2S не перевищує 1 мг/м^3 .

Очищення конвертованого газу від CO_2 . У газі після конверсії CO міститься від 17 до 30 % діоксиду вуглецю, який видаляється, як правило, рідкими сорбентами: водою, етаноламінами, розчинами лугів. CO_2 під тиском розчиняється у воді значно краще, ніж інші компоненти конвертованого газу. На цьому принципі засноване водне очищення від CO_2 промиванням газу водою у баштах із насадкою при 2-3 МПа. Вода, що витікає із башти, обертає турбіну, насаджену на одному валу з насосом, що подає воду до башти. Таким чином регенерується біля 60 % електроенергії, яка витрачається на

подачу води у башту. В турбіні тиск знижується до атмосферного, розчинність газів зменшується, та з води десорбується газ, в складі якого близько 80 % CO₂, 11 % H₂, а також N₂, H₂S. Цей газ доцільно використовувати у виробництві карбаміду, сухого льоду. Вода після охолодження в градирнях повертається на зрошення в башти. Основний недолік водного очищення полягає у значній витраті електроенергії та великих втратах водню. Тому у сучасних схемах застосовуються інші поглиначі, що володіють більшою сорбційною ємністю та селективністю, ніж вода.

Етаноламінове очищення здійснюється водними розчинами суміші моно- та діетаноламінів: CH₂CH₂OHNH₂ та (CH₂CH₂OH)₂NH. Процес видалення CO₂ заснований на протіканні наступних реакцій:



де R – група OHCH₂CH₂.

Процес поглинання відбувається при 40-45 °С. На практиці зазвичай використовують 20 %-й розчин моноетаноламіну. Якщо очищення проводять при атмосферному тиску, то ступінь карбонізації моноетаноламіну не перевищує 50 %, а під тиском 2-3 МПа сягає 70 %. Утворені в результаті абсорбції карбонати та бікарбонати розкладаються у десорбері із виділенням CO₂ нагріванням до 120 °С. Вміст CO₂ в газі після очищення не перевищує 0,1 %. Десорбований оксид вуглецю можна використати для виробництва карбаміду та сухого льоду.

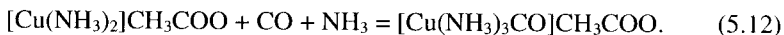
Очищення гарячим розчином поташу відбувається під тиском 1-2 МПа при 110-120 °С. Зазвичай використовують 25 %-ий водний розчин K₂CO₃, активований оксидом миш'яку As₂O₃. При поглинанні CO₂ карбонат перетворюється по рівнянню реакції:



Регенерація розчину виконується зниженням тиску. В якості поглинача CO₂ також можуть використовувати органічні речовини: метанол, пропіленкарбонат C₄H₆O₃, сульфолан C₄H₈SO₂.

Очищення газу від СО. У виробництві синтетичного аміаку очищення газу від СО відбувається одним із методів: поглинанням мідно-аміачним розчином, промиванням газу рідким азотом, каталітичним гідруванням (при низьких концентраціях СО в газі). Очищення мідно-аміачним розчином засноване на тому, що оксид вуглецю абсорбується даним розчином з утворенням комплексного мідно-аміачного з'єднання. Поглинаюча властивість мідно-аміачних розчинів за звичайних умов невелика. Із підвищенням тиску і зниженням температури вона збільшується. Це

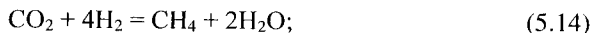
зумовлює використання при очищенні газу від СО високого тиску 10-30 МПа і температури від 0 до 25 °С (при більш низьких температурах можлива кристалізація розчину). Використовують зазвичай мідно-аміачні розчини слабких кислот: оцтової (ацетати), вугільної (карбонати) та мурашиної (форміати):



Регенерацію розчину проводять при 77-79 °С та атмосферному тиску, при цьому відбувається десорбція СО. Доцільно регенерацію мідно-аміачних розчинів проводити від вакуумом. При регенерації розчин втрачає частину NH_3 , яку необхідно поповнювати. Регенований розчин після охолодження повертається для поглинання СО. Після очищення в газі залишається не більше 0,003 % СО.

При промиванні рідким азотом (-190 °С, 2,6 МПа) у тарільчастій колоні одночасно з оксидом вуглецю рідкий азот конденсує і розчиняє метан, аргон, кисень та залишки діоксиду вуглецю. Після такого очищення вміст СО в газі не перевищує 0,002 %.

Метод гідрування. Метанування (гідрування) невеликої кінцевої кількості O_2 , СО і CO_2 (до 1 %) відбувається по рівнянням реакцій:



Процес метанування здійснюють на нікелевих каталізаторах, нанесених на оксид алюмінію, при 200-400 °С і тиску 2,8 МПа.

Конденсація домішок глибоким охолодженням. Метод фракціонованої конденсації із застосуванням глибокого охолодження використовують для розділення коксового газу, що являє собою суміш складного вмісту. У таблиці 5.1 можна побачити, що всі компоненти коксового газу, крім водню, мають температуру кипіння вище 200 °С, тому при глибокому охолодженні можна перевести в рідкий стан всі складові коксового газу, крім водню. Для синтезу аміаку необхідна азотоводнева суміш, тому є недоцільним видаляти з коксового газу азот. Виходячи з цього, виділення рідких фракцій варто закінчувати при температурі кипіння азоту -195,7 °С. В отриманому водні залишається деяка кількість оксиду вуглецю, який є каталітичною отрутою.

Тому при отриманні азотоводневої суміші із коксового газу залишковий оксид вуглецю видаляють промиванням рідким азотом, при цьому частина азоту випаровується і за рахунок цього азотоводнева суміш стає по відношенню $\text{N}_2:\text{H}_2$ близькою до 1:3; дозованим додаванням азоту суміш

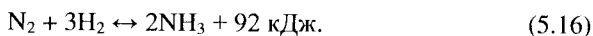
Таблиця 5.1 - Приблизний склад коксового газу та температури кипіння його компонентів

Компоненти	Вміст, %	Температура кипіння, °С
H ₂	54-59	-252,6
CH ₄	23-28	-161,4
C ₂ H ₆	2-3	-88,3
C ₃ H ₈		-44,5
C ₂ H ₄		-103,8
C ₃ H ₆		-47,7
CO	5 -7	-191,5
CO ₂	1,5-2,5	-79,9
O ₂	0,3-0,8	-182,8
N ₂	~ 5,0	-195,7

доводять до необхідного для синтезу аміаку об'ємного співвідношення N₂:H₂=1:3. Розділення коксового газу здійснюють під тиском 1,2 МПа.

Азот. Для синтезу аміаку необхідна азотоводнева суміш у співвідношенні N₂:H₂=1:3. Азот отримують розділенням повітря або ж разом із воднем у вигляді азотоводневої суміші. Повітря складається в основному з азоту (78,03 %), кисню (20,95 %) та аргону (0,94 %). Азот отримують методом зрідження повітря з наступною ректифікацією, здійснення якої можливо завдяки різній температурі кипіння окремих компонентів. При атмосферному тиску азот кипить при -195,7 °С, кисень – при -182,8 °С, аргон – при -185,9 °С. Різниця в 12,9 °С достатньо, щоб рідке повітря розділити ректифікацією на технічно чисті азот та кисень.

Основи синтезу аміаку. Синтез проводиться без утворення побічних продуктів за рівнянням:



Для проведення прямої реакції необхідні високий тиск до 100 МПа і температурі не нижче 200 °С, а також залізний каталізатор з додаванням оксидів алюмінію, кальцію та калію.

Принципова схема синтезу аміаку при середньому тиску зображена на рис.5.2. З колони синтезу 1 газова суміш, що містить аміак та непрореаговані азот та водень, виходить з температурою 200 °С і потрапляє у водний конденсатор 2, де частина аміаку конденсується і виділяється в сепараторі 3. Далі азотоводнева суміш із залишками аміаку потрапляє в циркуляційний насос 4, з допомогою якого здійснюється циркуляція газу в установці синтезу. Перед фільтром 5 до циркуляційного газу додається свіжа стиснена азотоводнева суміш. Суміш свіжого та циркуляційного газу у фільтрі 5 звільняється від змащувальної оливи, яка може отруювати каталізатор, і

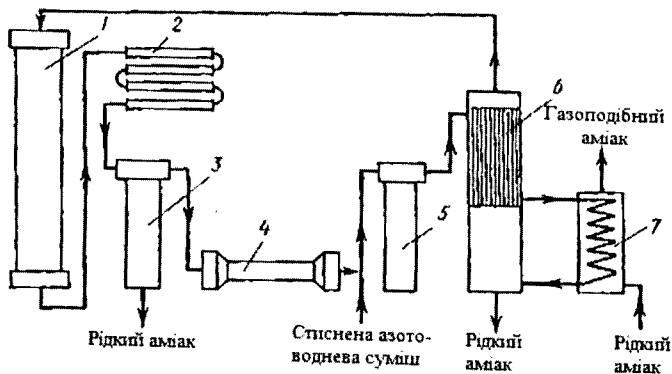


Рисунок 5.2 - Схема синтезу аміаку

1 – колона синтезу аміаку; 2 – водяний конденсатор; 3 – сепаратор; 4 – циркуляційний насос; 5 – фільтр; 6 – конденсаційна колона; 7 – випаровувач.

подається у систему вторинної конденсації аміаку, що складається з конденсаційної колони 6 та випаровувача рідкого аміаку 7. У конденсаційній колоні 6 газ охолоджується в розміщеному у верхній частині колони теплообміннику і далі направляється у розміщеному у верхній частині колони випаровувача 7. У ньому азотоводнева суміш ще охолоджується рідким аміаком, що випаровується та потрапляє в нижню частину колони 6, яка служить в якості сепаратора. Після відділення аміаку азотоводнева суміш охолоджує в теплообміннику газ, що надходить у конденсаційну колону. Із конденсаційної колони азотоводнева суміш направляється в колону синтезу 1. Таким чином здійснюється циркуляція газової суміші через один той самий контактний апарат. Вона дозволяє ефективно використати азотоводневу суміш.

Рідкий аміак зберігається під тиском 1,6 МПа на складах у танках або в циліндричних ємкостях об'ємом від 50 до 100 м³. Танки являють собою вертикальні циліндричні сталеві одно - та двостінні сховища. Внутрішній резервуар двостінного сховища призначений для аміаку, зовнішній резервуар розрахований на зберігання малої кількості аміаку, якщо у внутрішньому резервуарі при появі тріщин будуть відбуватися протікання. Міжстінний простір знаходиться в атмосфері азоту.

Тут відбувається викид аміаку в результаті продування системи, заповненні аміаком ємностей та залізничних цистерн. На аміачних виробництвах середньої потужності викид танкових газів, які містять до 60 % аміаку, сягає 10 тис. м³/год., викид продувних газів (до 20 % аміаку) – 20 тис. м³/год. Танкові гази утворюються в результаті виділення розчинених газів в аміаку високого тиску при його зниженні у випадку подавання зі сховища. Продувні гази скидаються після сепараторів для уникнення накопичення аргону та метану. Іноді в технології виробництва аміаку передбачено

охолодження танкових та продувних газів. В результаті частина аміаку конденсується, а його вміст знижується до 25 % в танкових та до 3 % у продувних газах. Абсорбцію аміаку здійснюють водою з отриманням аміачної води. Ступінь вловлювання аміаку із відхідних газів сягає 99-99,7 %. Непоглинуті гази, що містять водень, азот, метан та аргон, використовують як горючі гази.

Аміак з стічних вод видаляють продуванням водяною парою або повітрям. При $pH=7$ у воді можуть знаходитися лише іони амонію в істинному розчині, при $pH=12$ – тільки розчинений аміак, який можна видалити з води. Для здійснення процесу віддування аміаку з води pH підвищують до 10,8-11,5. При продувці гострою парою спочатку стічну воду нагрівають до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, потім подають у десорбер. Суміш води з аміаком, що видаляється із десорбера, являє собою слабкий розчин аміаку. Віддування аміаку повітрям проводять у градирнях із хордовою насадкою (рис.5.3).

Для вловлювання аміаку з води на 95-98 % при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ вимагається співвідношення об'ємів повітря та води в межах 3000-6000. Із підвищенням температури води та висоти насадки ефективність процесу збільшується.

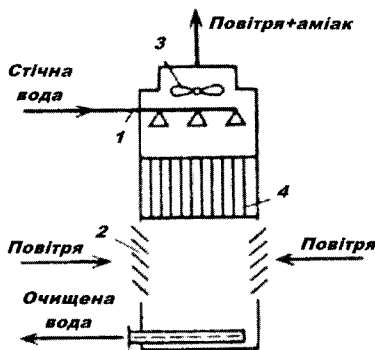


Рисунок 5.3 - Схема установки для віддування аміаку

1 – введення стічної води; 2 – введення повітря; 3 – вентилятор; 4 – хордова насадка.

5.1.2 Отримання азотної кислоти

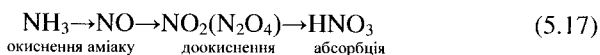
Перший завод з виробництва HNO_3 з аміаку коксохімічного виробництва був розроблений інженером І.І. Андрєєвим та запущений в Донецьку в 1916 р. У 1928 р. було освоєно виробництво азотної кислоти з синтетичного аміаку.

Азотна кислота є однією з найважливіших мінеральних кислот, що за обсягом виробництва та застосування поступається тільки сірчаній кислоті. Величезні кількості азотної кислоти (до 75 %) застосовують для виробництва азотних мінеральних добрив (нітрат амонію, нітрофос, нітрофоска),

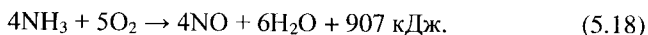
барвників, вибухових речовин, нітролаків, фармацевтичних препаратів, в органічному синтезі та в кольоровій металургії для травлення металів.

Основним компонентом для виробництва азотної кислоти є аміак, який отримують з цеху синтезу, а через це він містить пил каталізатора та пари компресорної оливи, що є каталітичними отрутами на стадії окиснення аміаку. Тому аміак та повітря для його окиснення ретельно очищують, використовуючи для цього пропускання газів через систему фільтрів різного типу.

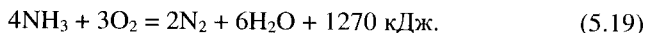
Виробляти азотну кислоту можна двома методами: по-перше, отриманням неконцентрованої кислоти з наступним її концентруванням у разі необхідності, по-друге, це безпосереднє отримання концентрованої кислоти. Оскільки в народному господарстві використовують і неконцентровану, і концентровану кислоти, більш поширеним є перший метод. Однак незалежно від методу, синтез азотної кислоти з аміаку здійснюється за такою загальною схемою [31]:



За контактного окиснення аміаку відбувається така основна реакція:



За відсутності каталізатора відбувається також ряд інших перетворень, але найшвидше проходить реакція утворення елементарного азоту:



Через це процес окиснення треба проводити на каталізаторах селективної дії, які прискорюють лише реакцію 5.18. Це платинові каталізатори, що застосовують у вигляді пакета сіток (сплав платини та 7,5 % родію) або каталізатори у вигляді пігулок, що містять суміш оксидів заліза(III) та хрому(III). У виробничих умовах практично повне окиснення аміаку досягається всього за $1 \cdot 10^{-4}$ секунди на платинових каталізаторах.

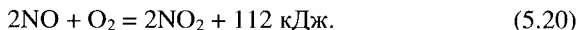
Підвищення температури сприяє не тільки прискоренню хімічної реакції, але також збільшенню коефіцієнта дифузії аміаку в суміші. Тому підвищення температури є ефективним засобом збільшення швидкості процесу окиснення аміаку, проте при збільшенні її вище 800-850 °С починає знижуватися вихід оксиду азоту(II) внаслідок перебігу реакції утворення молекулярного азоту за реакцією 5.19, термічної дисоціації аміаку та інших процесів.

Підвищення тиску прискорює процес окиснення аміаку, оскільки збільшується концентрація реагуючих компонентів та продуктивність каталізатора внаслідок зменшення об'єму газової суміші. Але при цьому

збільшується кількість винесення каталізатора з газами, що підвищує вартість кислоти через високу вартість платини та необхідність операції вилучення її з кислоти. Наприклад, за тиску 0,8 МПа виноситься 0,4 г платини на тонну кислоти.

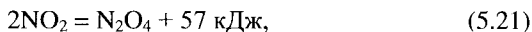
Склад газової суміші також впливає на температурний режим та загальну швидкість процесу. Для збільшення ступеня окиснення аміаку на практиці використовують співвідношення $O_2 : NH_3 = 1,8 - 2,0$.

Наступна стадія - це окиснення азоту(II) до діоксиду, що відбувається за такої зворотної реакції:



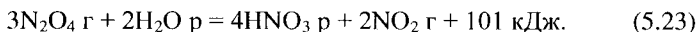
Цей процес супроводжується зменшенням газового об'єму та виділенням тепла. За принципом Ле Шательє зниження температури та підвищення тиску сприяє зміщенню рівноваги праворуч. Дослідження впливу температури на вихід продукції свідчать, що температуру доцільно зменшувати до 100 °С.

При окисненні оксиду азоту відбувається також реакція асоціації NO_2 з утворенням димеру:



швидкість якої висока, а рівновага зі збільшенням тиску та зниженням температури зміщується праворуч.

Абсорбція оксидів азоту(IV) водою є типовим хемосорбційним процесом в системі газ - рідина, який можна описати такими сумарними реакціями:



Для зміщення рівноваги в бік утворення HNO_3 необхідно зменшувати температуру та збільшувати тиск. Унаслідок екзотермічності процесу абсорбції температура кислоти становить приблизно 50 °С, тому установки, що працюють під атмосферним тиском, отримують лише 50 %-ву кислоту, в установках під тиском 0,5-0,8 МПа можна отримати 58-60 %-ву HNO_3 , а з підвищенням тиску до 5 МПа в установках прямого синтезу отримують 98 %-ву азотну кислоту.

Як показано на рис.5.4, атмосферне повітря після очищення в фільтрі 1 стискається до 0,42 МПа в компресорі 2 та поділяється на два потоки. Один подають у контактний апарат 3, інший - через підігрівач аміаку 4 в колону 5. Газоподібний аміак з випарника 6 очищують на фільтрі 7 та підігрівають у підігрівачі 4 гарячим повітрям до 80-120 °С. Аміак після очищення та повітря подають у камеру для змішування 8 контактного апарата 3. Утворені нітрозні

гази надходять у котел-утилізатор 9, що розташований у нижній частині контактного апарата, а потім послідовно через економайзер 10 та холодильник 11, де охолоджуються до 55 °С. При охолодженні нітрозних газів конденсуються пари води з утворенням азотної кислоти різної концентрації, яку направляють в абсорбційну колону 12. Нітрозні гази в компресорі 13 стискають до 0,108-0,11 МПа та нагріваються при цьому до 230 °С, після чого охолоджуються в холодильнику 14 до 150 °С і далі в холодильнику-конденсаторі 15 до 40-60 °С. Потім їх подають в абсорбційну колону 12, в яку зверху надходить вода у вигляді парового конденсату. Утворена 58-60 %-ва азотна кислота надходить у продукувальну камеру 5, де її звільняють від розчинених у ній оксидів азоту, а звідти - на зберігання. Гази з абсорбційної колони проходять через нагрівач 14 та надходять у систему каталітичної очистки 16. Очищені гази з вмістом оксидів азоту не більше ніж 0,008 % об'єму за температури 750 °С направляють у рекупераційні турбіни 17 та 18, які забезпечують роботу повітряного 2 та нітрозного 13 компресорів.

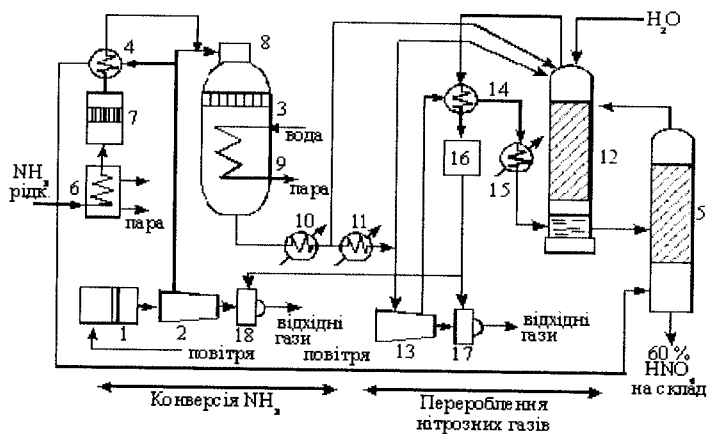


Рисунок 5.4 - Технологічна схема виробництва азотної кислоти

1 - фільтр для очищення повітря; 2 - повітряний компресор; 3 - контактний апарат; 4 - підігрівач газоподібного аміаку; 5 - продукувальна камера; 6 - випаровувач рідкого аміаку; 7 - фільтр для очищення аміаку; 8 - камера для змішування в контактному апараті; 9 - вбудований котел-утилізатор; 10 - економайзер (водонагрівач); 11 - холодильний; 12 - абсорбційна колона; 13 - нітрозний компресор; 14 - підігрівач газів, що відходять; 15 - холодильник-компресор; 16 - система каталітичного очищення вихлопних газів; 17, 18 - рекупераційні газові турбіни.

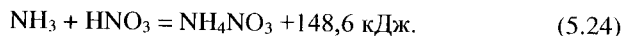
5.1.3 Виробництво азотних добрив

Із всіх продуктів хімічної промисловості України аміак та азотні добрива мають найбільший експортний потенціал. Домінуючі позиції в експортних постачаннях хімічної продукції з України протягом багатьох років займає карбамід (84-86 %). Україна постачає на світовий ринок близько 10 % карбаміду. Основні споживачі української продукції – США, Іспанія, Італія, Туреччина, Єгипет, Бразилія. На 2015 р. випуск азотних добрив був зосереджений на шести підприємствах: ОАО «Азот» (Черкаси), ОАО «Дніпроазот» (Кам'янське), ОАО «Стирол» (Горлівка), ОАО Рівненському «Азот», Северодонецькому державному виробничому об'єднанні «Азот». Загальна потужність виробництва азотних добрив – 3,6 млн. т.

Більшість азотних добрив отримують синтетично – нейтралізацією кислот лугами. Вихідними матеріалами для отримання азотних добрив є сірчана і азотна кислота, діоксид вуглецю, рідкий або газоподібний аміак, гідроксид кальцію і т.д. Азот знаходиться у добривах або в формі катіона NH_4^+ , тобто в аміачній формі, у вигляді NH_2^- (амідній), або аніона NO_3^- , тобто у нітратній формі; добрива одночасно можуть мати у складі і аміачний, і нітратний азот. Усі азотні добрива водорозчинні і добре засвоюються рослинами, але легко проникають в глибини ґрунту при сильних зливах або зрошеннях. Розповсюдженням азотним добривом є нітрат амонію або аміачна селітра, яка також входить до складу вибухових речовин.

Виробництво аміачної селітри. Аміачна селітра – безбаластне добриво, що містить 35% азоту в аміачній та нітратній формі, завдяки чому вона використовується на будь-яких ґрунтах і для будь-яких культур. Проте це добриво володіє несприятливими для його використання фізичними властивостями. Кристали аміачної селітри розпливаються на повітрі або злежуються у великі агрегати в результат їх гігроскопічності, значної розчинності у воді і високого температурного коефіцієнта розчинності. Крім того, при зміні температури під час зберігання аміачної селітри можуть відбуватися перетворення однієї кристалічної форми в іншу, тобто перекристалізація, що також сприяє злежуванню. Для зменшення злежування використовується припудрювання частинок аміачної селітри дрібно розмеленими малогігроскопічними добавками: вапняним, фосфоритним або кістяним борошном, гіпсом, каоліном, а також гранулювання аміачної селітри з додаванням нітратів кальцію і магнію або фосфатів кальцію. Зараз аміачна селітра, яка використовується в якості добрива, випускається тільки у гранульованому вигляді.

Вогне- та вибухонебезпечність аміачної селітри ускладнює її виробництво та використання в якості добрива. Аміачну селітру отримують на заводах, які виробляють синтетичний аміак та азотну кислоту. Виробничий процес складається із стадій нейтралізації слабкої азотної кислоти газоподібним аміаком, випарювання отриманого розчину і гранулювання аміачної селітри. Стадія нейтралізації заснована на реакції:



Тепло нейтралізації раціонально використовується для випаровування води з розчинів нітрату амонію. Застосовуючи азотну кислоту високої концентрації і підігрівачи вихідні реагенти, можна безпосередньо отримати плав аміачної селітри (із концентрацією вище 95-96% NH_4NO_3), не застосовуючи випарювання [19].

Наразі найбільш поширені схеми із частковим упарюванням розчину за рахунок тепла нейтралізації (рис.5.5). Основна маса води випаровується в нейтралізаторі ВТН (використовувач тепла нейтралізації). Цей апарат являє собою циліндричну посудину, вироблену з нержавіючої сталі, всередині якої знаходиться інший циліндр. У циліндр безперервно вводять газоподібний аміак і азотну кислоту, яка потрапляє через розбризкувач. Внутрішній простір циліндра служить в якості нейтралізаційної частини апарату, а кільцевий простір між зовнішнім і внутрішнім циліндрами – випарювальною частиною.

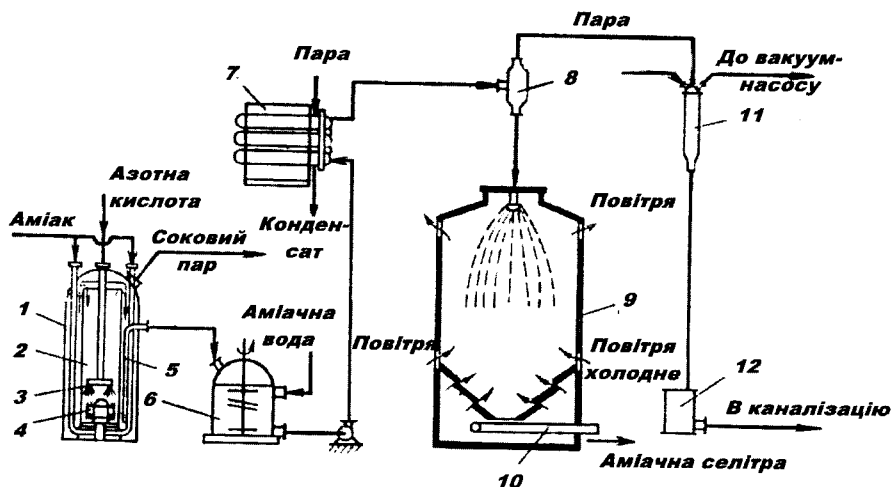


Рисунок 5.5 - Схема виробництва аміачної селітри із використанням апарату ВТН та випарюванням розчину

1 – корпус нейтралізатора; 2 – внутрішній циліндр; 3 – пристрій для розподілу азотної кислоти; 4 – пристрій для подачі аміаку; 5 – гідравлічний закрив; 6 – донейтралізатор; 7 – випарний апарат другого ступеня; 8 – барометричний конденсатор; 9 – грануляційна башта; 10 – транспортер аміачної селітри; 11 – барометричний ящик.

Відвід тепла з зони реакції відбувається через стінки внутрішнього циліндра. Утворений розчин аміачної селітри переливається через верхні краї циліндру у випарювальну частину, де випаровування води відбувається за рахунок

теплообміну між нейтралізаційною та випарювальною частинами апарату. Відвід тепла із зони нейтралізації необхідний не тільки для випарювання, але і для уникнення перегріву та розкладу азотної кислоти та аміачної селітри.

Сокова пара видаляється з нейтралізатора і використовується потім як нагрівальний агент. Розчин аміачної селітри (60-80 % NH_4NO_3 в залежності від концентрації азотної кислоти) через гідравлічний закритий потрапляє в бак з мішалкою – донейтралізатор, а потім у систему багатокорпусних вакуум-випарних апаратів. У донейтралізаторі слабкокислий розчин додатково нейтралізується аміаком; у цей же апарат додатково вводять добавки, які зменшують злежування добрив. Випарювання проводять у два або три етапи з використанням в якості нагрівальних агентів сокову пару з ВТН, вторинну пару випарювання та свіжу насичену пару. У випарній системі доводять концентрацію розчину до 98-99 % NH_4NO_3 , отримуючи плав аміачної селітри, що направляється у сепаратор і далі в грануляційну башту. Гранулювання відбувається розбризкуванням плаву у порожнистій залізобетонній башті висотою 30-35 м. Розбризкування здійснюється за рахунок подачі плаву у дірчасту лійку або на горизонтальний обертовий диск. Падаючі вниз башти краплі плаву застигають у гранули в потоці холодного повітря, що подається із вентиляторів протитоком плаву, і потрапляють на транспортер, який передає продукт на сушіння та пакування.

На деяких заводах аміачну селітру отримують у вигляді кристалічних агрегатів – лусочок, проводячи кристалізацію плаву на поверхні барабану, що обертається та охолоджується всередині водою (рис.5.6). Безвипарний одноетапний спосіб отримання аміачної селітри полягає на швидкій взаємодії в реакторі під тиском 4 атм попередньо підігрітих у теплообмінниках аміаку та 60 %-ої азотної кислоти. Парорідинна емульсія після реактору розділюється в сепараторі, при чому плав, який містить 97-98 % NH_4NO_3 , подається на гранулювання і сушку. На даний час пропонується отримувати вапняково-аміачну селітру, що не підкислює ґрунт і надає можливість використання в сільському господарстві особливо в умовах Полісся та Лісостепу. Для цього плав перед гранулюванням змішується з обезводненим і помеленим вапняком у співвідношенні (2,5-3):1.

Для покращення фізичних властивостей аміачної селітри доцільним є виготовлення на її основі складних і змішаних добрив. Змішуючи аміачну селітру з вапном, сульфатом амонію отримують вапняно-аміачну селітру, сульфатнітрат амонію і т.д. Нітрофоску можна отримати сплавленням NH_4NO_3 із солями фосфору та калію. На основі аміачної селітри випускають також рідкі добрива, розчинюючи її в рідкому аміаку або аміачній воді.

Виробництво карбаміду. Карбамід (сечовина) – найбільш цінне безбаластне азотне добриво, яке містить до 46 % азоту. Карбамід використовують також як азотисту добавку до корму худоби. Карбамід широко використовується не тільки в сільському господарстві, але й в промисловості. З нього виробляють карбамідні смоли для виробництва

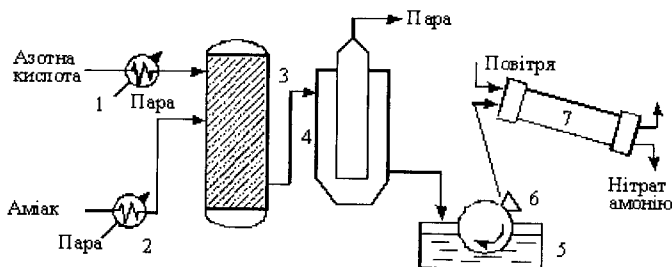
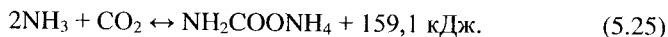


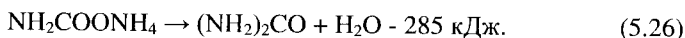
Рисунок 5.6 - Схема отримання аміачної селітри безвипарним способом

1 – підігрівач азотної кислоти; 2 – підігрівач аміаку; 3 – реактор; 4 – сепаратор; 5 – барабанний кристалізатор; 6 – ніж; 7 – барабанна сушарка.

цінних пластмас (амінопластів), деревостружкових плит, синтетичних клеїв, сумішей для просочення тканин. Карбамід широко використовується також у фармацевтичній промисловості і для виготовлення синтетичних волокон (урілон). Карбамід отримують синтетично із аміаку та діоксиду вуглецю. Виробництво включає етапи хімічної взаємодії NH_3 та CO_2 , дистиляції продуктів синтезу та переробки розчинів карбаміду, отриманих при дистиляції, в готовий продукт. Синтез проходить у дві стадії. У першій відбувається утворення карбамату амонію:



На другій стадії відбувається дегідратація карбамату з утворенням карбаміду в рідкій фазі (розплаві):



Надлишок аміаку в реагуючій суміші збільшує вихід карбаміду, так як зв'язує воду, яка утворюється в результаті дегідратації карбамату амонію, а також зменшує корозію апаратури.

В промисловості синтез карбаміду ведуть без використання каталізаторів при 18-20 МПа в інтервалі температур 180-200 °С. Використання більш високих температур обмежується посиленою корозією апаратури. В якості сировини використовується газ аміачного виробництва, який містить 90 % CO_2 , і рідкий аміак з надлишком 100-125 % від стехіометричної кількості. При цих умовах вихід карбаміду (по CO_2) складає 60-70 % і в плаві, що утворюється при дегідратації карбамату, міститься приблизно 35 % карбаміду. Спрощена схема виробництва карбаміду прямим синтезом показана на рис.5.7. Синтез відбувається у колоні з легованої сталі;

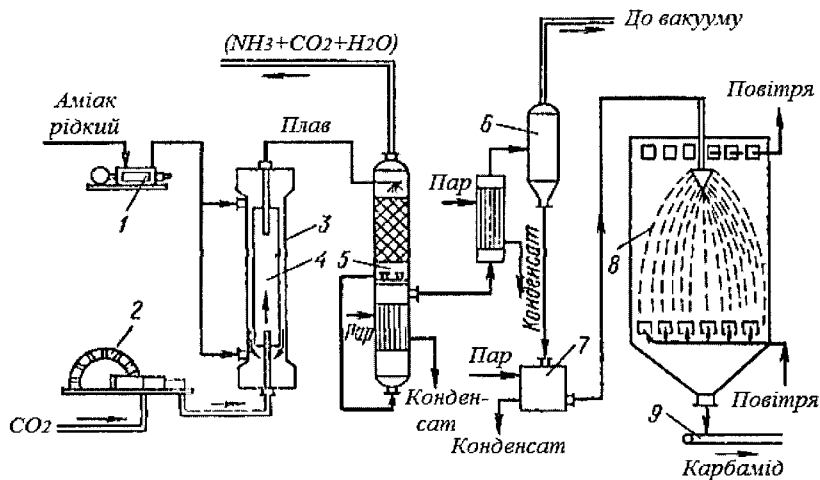


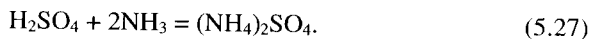
Рисунок 5.7 - Схема виробництва карбаміду

1 – насос; 2 – компресор; 3 – колона синтезу; 4 – внутрішня реакційна камера; 5 – дистиляційна колона; 6 – випарний апарат; 7 – збірник плаву; 8 – грануляційна башта; 9 – транспортер.

всередині колони знаходиться внутрішній циліндр, призначення якого захистити корпус високого тиску від агресивного реакційного середовища. Рідкий аміак подається насосом у кільцевий простір між корпусом і внутрішнім циліндром, омиває корпус, захищаючи його від впливу агресивного середовища, та реагує із діоксидом вуглецю, який подається знизу колони у внутрішній простір циліндра. Плав карбаміду відводиться з верхньої частини колони, дроселюється до атмосферного тиску і направляється в дистиляційну колону, де від розчину карбаміду відганяється аміак і продукти розкладу вуглеамонійних солей. Розчин карбаміду упарюють у випарному апараті і кристалізують або гранулюють карбамід в грануляційній башті.

Гази дистиляції направляють на регенерацію. Схеми виробництва карбаміду відрізняються різними методами розділу і регенерації цих газів: використанням їх у суміжному виробництві аміачної селітри, розділом шляхом вибіркової абсорбції CO_2 та NH_3 різноманітними поглиначам і поверненням обох реагентів у процес (газовий рецикл), поглинанням CO_2 та NH_3 із газу інертною мінеральною оливою з утворенням суспензії карбамату амонію в маслі, яку повертають в колону синтезу, поверненням в цикл CO_2 та NH_3 у вигляді водних розчинів амонійних солей (рідинний рецикл).

Сульфат амонію отримують в результаті нейтралізації сірчаної кислоти газоподібним аміаком:



Для виробництва сульфату амонію використовують баштову сірчану кислоту та аміак, який міститься у коксовому газі, отриманий при коксуванні вугілля.

Сульфат амонію – неконцентроване азотне добриво, в ньому міститься всього 20-21 мас. % азоту. Крім того, недоліком сульфату амонію є те, що при внесенні його у ґрунт присутній у ньому іон SO_4^{2-} підкислює ґрунт. Проте сульфат амонію має переваги перед іншими добривами – він не злежується при зберіганні, не вбирає вологу, не вибухонебезпечний.

Нітрат натрію, або чилійська селітра. Нітрат натрію відноситься до неконцентрованих добрив, які містять азот приблизно 16 %. Нітрат натрію виробляють із розчину соди або їдкого натру та оксидів азоту, які містяться у відхідних газах азотно-кислотних установок. Таким чином, це добриво отримують із відходів виробництва азотної кислоти і тому, не дивлячись на низьку концентрацію у ньому азоту, його виробництво вважається доцільним. При цьому одночасно вирішуються два завдання: по-перше, отримання добрив, і по-друге, знешкодження газів, які видаляються в атмосферу на азотно-тукових комбінатах.

Рідкі азотні добрива. До рідких азотних добрив відносяться або розчини аміаку у воді (аміачна вода), або розчини, що містять, крім аміаку, аміачну селітру або сечовину. Це концентровані азотні добрива, які вносяться у ґрунт за допомогою спеціальних машин, схожих до машин для поливання вулиць. Використання рідких добрив на полях показало їх високу ефективність.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 5.1

1. Які існують основні промислові способи виробництва водню?
2. Які застосовуються каталізатори для конверсії метану природного газу?
3. Яким шляхом проводять очищення природного газу від сірковмісних сполук?
4. Яким методом найефективніше проводити очищення конвертованого газу від CO_2 ?
5. Яким найбільш екологічно безпечним шляхом можна проводити очищення конвертованого газу від CO ?
6. При яких необхідних умовах проводять синтез аміаку?
7. Яким способом користуються для зменшення викидів танкових газів?
8. Які існують методи очищення танкових та продувочних газів від аміаку?
9. Які основні параметри отримання неконцентрованої та концентрованої азотної кислоти?
10. Яким чином очищують нітрозні гази?
11. Які добавки використовують для зменшення злежування аміачної селітри?

12. Які існують переваги та недоліки виробництва аміачної селітри з випарюванням розчину та безвипарним способом?
13. Для яких цілей можливо використовувати карбамід?
14. Які застосовують схеми регенерації газів дистиляції при виробництві карбаміду?
15. З відходів яких виробництв можна отримувати нітрат натрію?
16. Яким чином можна отримувати аміачну воду з відхідних газів?

5.2 ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА ФОСФОРУ, ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ, ФОСФОРНИХ ДОБРИВ І МЕТОДИ ЇХ ВИРІШЕННЯ

5.2.1 Джерела та шляхи переробки фосфатних руд

Фосфоровмісні сполуки у велих кількостях дає природа у вигляді так званих фосфатних руд чи природних фосфатів – апатитів і фосфоритів. Найбільше родовище апатитів знаходиться в Хібінах на Кольському півострові, що не має собі рівних у світі. З фосфатних руд на території України пріоритетно поширені фосфорити, але їх родовища мають незначні запаси, низький вміст P_2O_5 , несприятливі умови експлуатації. Серед всіх родовищ Волино – Поділля, Придністров'я і Дніпровсько – Донецької западини найбільш відомі і вивчені Незвиське (Івано–Франківська обл.) і Кролевецьке (Сумська обл.).

Підприємства, що випускають фосфорні добрива, працюють на імпорتنій сировині (apatити Кольського півострова) та на місцевих фосфоритах. Найбільшими підприємствами є Вінницький і Костянтинівський хімзаводи, Одеський суперфосфатний завод, Сумське ВАТ «Хімпром», металургійний завод «Азовсталь», де з доменних шлаків виготовляють фосфорні добрива (фосфатшлаки).

При добуванні фосфорних руд великі маси розкривних порід, які являють собою піски, глини, сланці з домішками сірки і фосфору, надходять у відвали і практично не використовуються. Виходячи зі складу, їх можна використовувати для виробництва пористих заповнювачів (аглопориту) і як добавки до сировини при виробництві керамічних виробів.

Апатит - мінерал з групи фосфорнокислих солей кальцію. На відміну від фосфоритів $Ca_3(PO_4)_2$, апатит, наприклад, Хібінського родовища містить змінну кількість фтору (іноді хлору), тому його зазвичай називають фторапатитом і представляють формулою $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2(Cl_2)$ чи $Ca_5(PO_4)_3F(Cl)$. Домішки у вигляді нефеліну (рис.5.8) значно знижують в них концентрацію P_2O_5 . Нефелін являє собою алюмосилікат натрію і калію, який складається в основному з SiO_2 (44 %), Al_2O_3 (34 %), Na_2O і K_2O (21-22 %). Деякі домішки чинять шкідливий вплив на переробку руд і якість отримуваних з них добрив. Особливо небажані домішки оксидів заліза і алюмінію (Fe_2O_3 , Al_2O_3) і солей вугільної кислоти – карбонатів. Щоб

збільшити концентрацію фосфатів кальцію в рудах і знизити в них кількість шкідливих домішок, природні фосфати підлягають збагаченню.

До розчинних фосфоровмісних сполук належать монокальційфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ і дикальційфосфат CaHPO_4 . Монокальційфосфат гарно розчинний у воді і тому добре засвоюється рослинами; такі добрива називають водорозчинними. Дикальційфосфат у воді не розчиняється, але розчинний у ґрунтових кислотах і тому засвоюється рослинами на кислих ґрунтах. Критерієм розчинності добрив, які містять CaHPO_4 , служить розчинність їх у аміачних розчинах лимонно-кислого амонію або в 2 %-му розчині лимонної кислоти. Такого типу добрива називають цитратнорозчинними або лимоннорозчинними. Добрива водорозчинні, цитратнорозчинні і лимоннорозчинні вважаються фосфорними добривами, які засвоюються рослинами.

Процес отримання штучних фосфорних добрив полягає в переході важкозасвоюваного рослинами фосфату, який міститься в фосфатних рудах, в розчинну засвоювану форму. Одночасно з цим прагнуть до отримання фосфорних добрив з можливо більшою концентрацією фосфору. Сучасні методи переробки фосфатних руд в штучні добрива можна розділити на такі групи:

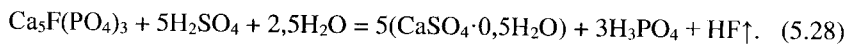
1. Розкладання природних фосфатів кислотами (сірчаною, азотною, фосфорною, рідше соляною). При цьому отримують головним чином водорозчинні добрива - суперфосфат, подвійний суперфосфат.
2. Гідротермічна переробка природних фосфатів - обробка водяною парою з отриманням цитратнорозчинних або лимоннорозчинних, так званих обезфторених фосфатів.
3. Розкладання природних фосфатів шляхом спікання або сплавлення їх при високій температурі з солями натрію, калію, магнію та лужноземельних металів. В результаті виходять цитратно- або лимоннорозчинні добрива - термофосфати, плавлені фосфати.

Основні й найпоширеніші фосфорні добрива на даний час - суперфосфат і подвійний суперфосфат.

5.2.2 Виробництво фосфорної кислоти

Фосфору кислоту, необхідну для одержання ряду добрив, зокрема подвійного суперфосфату, виробляють з фосфоритів або апатитів екстракційним і електротермічним способами.

Екстракційний спосіб (рис.5.9) отримання фосфорної кислоти полягає в розкладанні природних фосфатів кислотами, здебільшого сірчаною, по реакції:



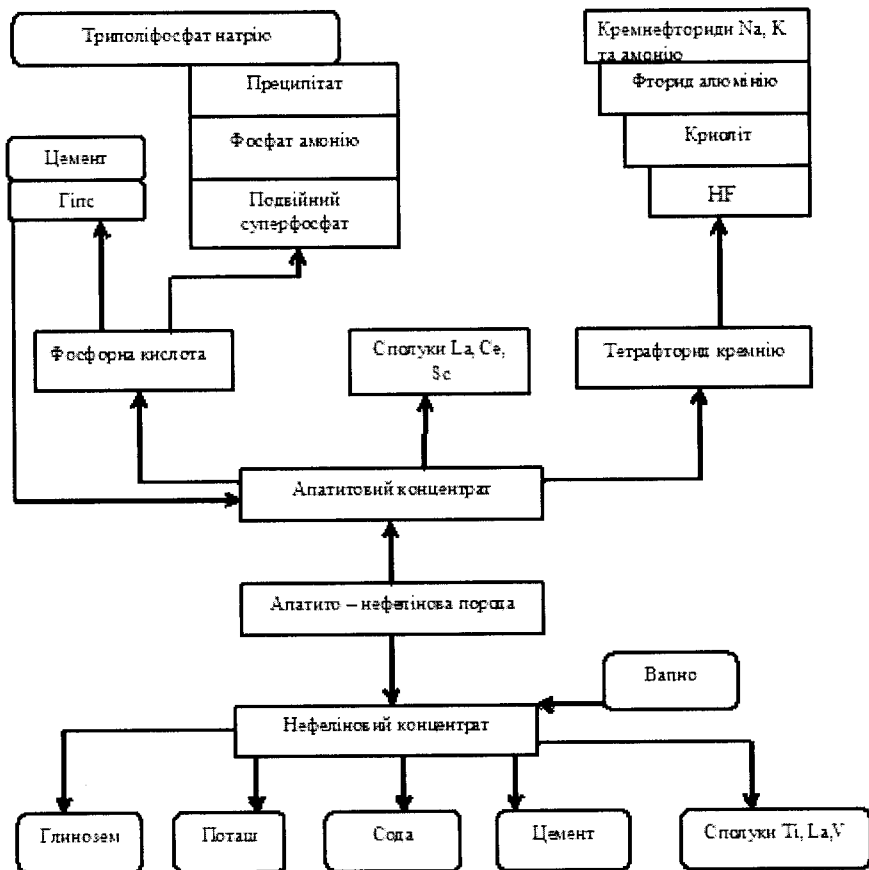


Рисунок 5.8 - Схема комплексної переробки апатито – нефелінових руд

При цьому використовують 92 %-ву сірчану кислоту. Отриману фосфорну кислоту відфільтровують від осаду гіпсу. Осад промивають водою для більш повного видалення фосфорної кислоти (надалі промивну воду використовують для розведення суміші фосфатів та сірчаної кислоти). Однак і після промивки частина фосфорних сполук залишається в гіпсі, тому він отримав назву фосфогіпсу. При виробництві однієї тони фосфорної кислоти виробляється 4-5 тон фосфогіпсу. Залежно від умов отримання фосфорної кислоти відходи утворюються у вигляді дигідрату $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, напівгидрату $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ або безводного сульфату кальцію. У промисловості використовують дигідратний і напівгидратний способи.

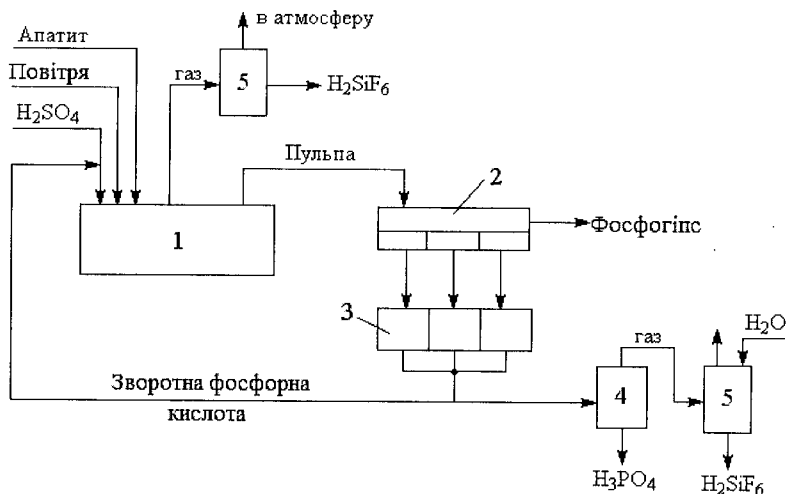


Рисунок 5.9 - Схема виробництва екстракційної фосфорної кислоти

1 – реактор розкладання апатиту (екстрактор); 2 – вакуум-фільтр; 3 – збірник фільтратів; 4 – колона випарювання фосфорної кислоти; 5 – система очищення газів.

Стабільний дигідрат сульфату кальцію осаджується при температурі 70 – 80 °С і концентрації P_2O_5 в реакційній суміші 20 – 32 %. Напівгідрат випадає при більш високих температурах і концентраціях фосфорної кислоти: 90 – 100 °С і 35-42 % P_2O_5 відповідно.

Ці відходи являють собою сірий дрібнокристалічний порошок, що грудкується, вологістю 25-40 %. В них містяться непрореаговані фосфати, сполуки фтору, стронцію, невідмита фосфорна кислота, органічні речовини, сполуки рідкоземельних елементів, урану. Основну масу утвореного фосфогіпсу викидають у відвали, у яких вже накопичились мільйони тон фосфогіпсу. Також часто має місце скидання в море, ріки, розкидання фосфогіпсу на орні землі як кондиціонеру - добавки на важкі глинисті ґрунти, а також в якості речовини, яка додає в ґрунт невелику кількість фосфату, що живить його.

На рис.5.10 наведена технологічна схема процесу обробки фосфогіпсу в цеху сушки і грануляції. Технологічний процес полягає в наступному. Фосфогіпс з карусельного фільтра цеху екстракційної фосфорної кислоти подається на репульпацію і далі гідротранспортом подається до приймачів фосфогіпсу цеху грануляції і сушки. Пульпу фільтрують на барабаних вакуум – фільтрах, фільтрат частково повертають на репульпацію, а частково – на нейтралізацію. Отриманий осад фосфогіпсу змішують з розчином

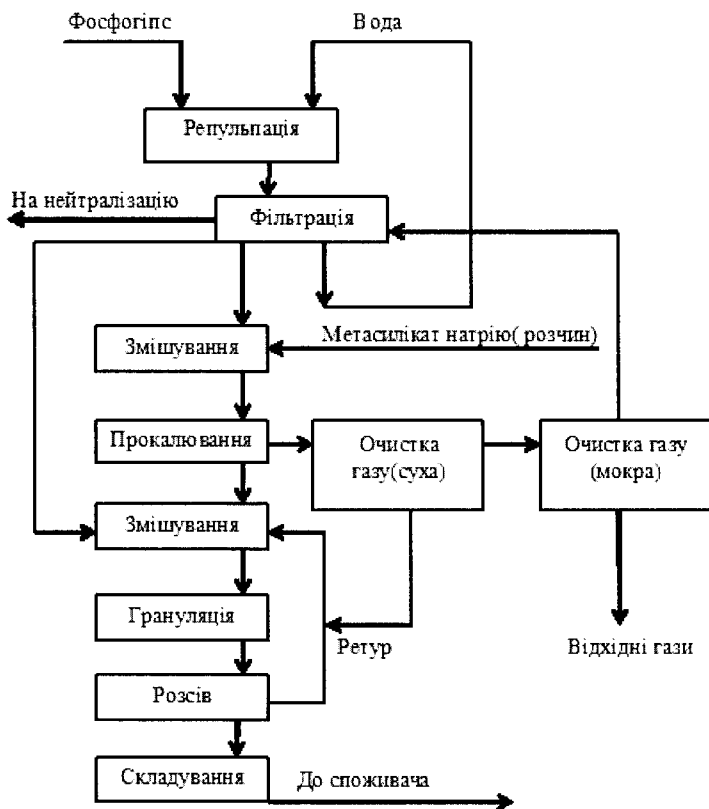
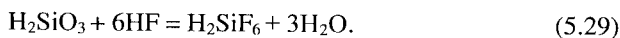


Рисунок 5.10 - Принципова схема обробки фосфогіпсу

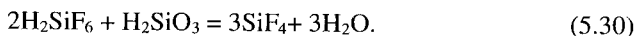
метасилікату натрію і далі подають на прокалювання в барабанну піч, де відбувається його гідратація до $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ і 60 % - ва дегідратація до CaSO_4 за температури 900 °С. З відхідними газами виноситься майже 55 % продукту, який вловлюють в циклонах і абсорберах. Продукт, що вловлюється на стадії сухої очистки, надходить на змішування з вологим фосфогіпсом, а суспензія, що отримується на стадії мокрої очистки, подається на фільтрацію. Дегідратований фосфогіпс змішують з вологим продуктом і ретуром. Далі шихту гранують в барабанному грануляторі і розсіюють на фракції 3-50 мм і менше 3 мм. Остання у вигляді ретура надходить на стадію змішування, а перша – на склад і далі до споживача. Порівняння складу фосфогіпсу з природною гіпсовою сировиною показало, що фосфогіпс є потенційно якісною сировиною для виробництва різних в'язучих речовин. При цьому обсяги утвореного фосфогіпсу перевищують потреби гіпсової сировини, яку спеціально видобувають.

Розроблені та випробувані технології одержання гіпсових в'язучих із фосфогіпсу. Для зниження вмісту домішок і нейтралізації його промивають, потім сушать і подрібнюють. За такою технологією отримують високоміцний гіпс, який відповідає вимогам стандарту. Фосфогіпсові в'язучі можуть бути використані як добавки до цементів для регулювання часу схоплювання. З фосфогіпсових в'язучих можна отримувати перегородкові плити, блоки, гіпсогіпсову цеглу, декоративні акустичні плити. На основі фосфогіпсових в'язучих можливе отримання декоративного матеріалу - штучного мармуру. В'язучі для таких матеріалів отримують шляхом випалу сировинної суміші, що складається з фосфогіпсу, кремнійфтористих солей, оксиду кальцію. Фосфогіпс може служити сировиною для виробництва цементу з одночасним отриманням сірчаної кислоти. Сутність цього методу полягає в розкладанні сульфату кальцію у відновлюваному середовищі [2].

Одночасно з фторапатитом розкладаються домішки нефосфатних мінералів, які присутні в сировині. Побічні реакції призводять не тільки до додаткової витрати сірчаної кислоти, але також до зниження виходу фосфорної кислоти і зниження її якості. Домішки розкладаються кислотами, виділяючи в розчин іони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} і кремнекислоту, яка відразу реагує з фторидом водню, при цьому утворюючи кремнефтористоводневу кислоту:

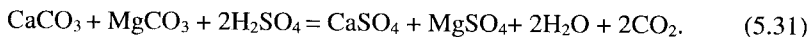


Кремнефтористоводнева кислота частково розкладається і в газову фазу виділяється SiF_4 :

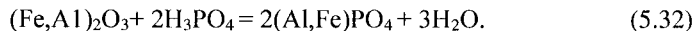


Ступінь виділення фтору в газову фазу збільшується з підвищенням температури. Частина кремнефтористоводневої кислоти реагує з лужними оксидами розчинних мінералів. При цьому утворюються малорозчинні кремнійфториди, які випадають в осад.

Істотний вплив на процес екстракції надають домішки карбонатів кальцію і магнію та оксиди трьохвалентного заліза і алюмінію. Карбонати розкладаються з виділенням діоксиду вуглецю:



Останній в реакторах утворює стійку піну, що порушує нормальне ведення процесу. Нерозчинний сульфат кальцію випадає в осад. Сульфат магнію розчиняється у фосфорній кислоті і переходить в фосфат магнію $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Оксиди заліза і алюмінію утворюють з фосфорною кислотою фосфати заліза і алюмінію:



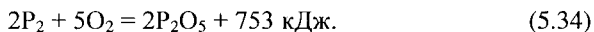
Розчинні фосфати магнію, заліза і алюмінію зменшують активність фосфорної кислоти. Крім того, в добривах, приготованих з такої кислоти, частина P_2O_5 залишається в формі, що не засвоюється.

Установка для отримання екстракційної фосфорної кислоти включає порівняно прості апарати. Основними є реактори з мішалкою і вакуум-фільтри. Екстракційна фосфорна кислота містить не більше 36 мас.% H_3PO_4 . Для виробництва подвійного суперфосфату та інших добрив екстракційну фосфорну кислоту в окремих випадках упарюють до концентрації 50-75 мас.%.

Електротермічний спосіб (рис.5.11) отримання фосфору, що міститься в природних фосфатах, вуглицем у присутності кремнезему (електровозгонка фосфору) і фосфорної кислоти полягає у відновленні фосфору в електричних печах 1:



За температури 1400-1500 °C процес закінчується за 20 хвилин. Газ, що виходить з печі, містить від 6 до 10 % фосфору, проходить через електрофільтр 4, який вилучає пил, та надходить до конденсаторів 5 і 6, що охолоджують його водою, і конденсований рідкий фосфор збирають у пристроях 7 і 8, звідки він надходить у відстійник 9. Наступний етап процесу - це спалювання фосфору в башті 10 за рівнянням:



Оскільки цей процес екзотермічний, то після охолодження в холодильнику 11 оксид фосфору(V) подають у спеціальну башту 12 для гідратації, де відбувається процес утворення фосфорної кислоти, який можна відобразити таким рівнянням:



Процеси гідратації є екзотермічними та складаються з кількох стадій (утворення метафосфорної, ортофосфорної, поліфосфорних кислот), тому для розрахунку можна скористатися наведеним рівнянням. Незважаючи на енергетичні затрати, кислота, отримана електротермічним методом, має вищу концентрацію, ніж екстракційна (до 115 % P_2O_5 , включаючи полікислоти), і відрізняється високою чистотою.

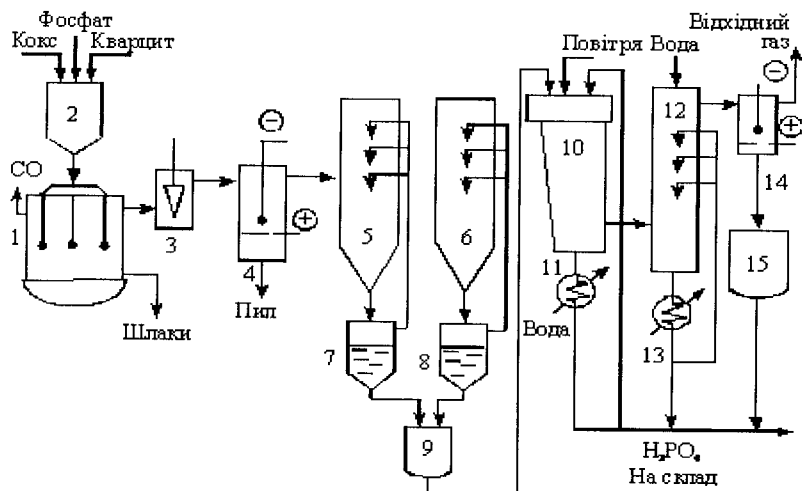


Рисунок 5.11 - Технологічна схема виробництва фосфорної кислоти електротермічним методом

1 - електропіч, 2 - бункер для шихти, 3 - газовідсікач (електропневмоклапан для регулювання подання газу на електрофільтр), 4, 14 - електрофільтри, 5 - гарячий конденсатор, 6 - холодний конденсатор, 7, 8 - збирачі для рідкого фосфору, 9 - відстійник для рідкого фосфору, 10 - башта для згорання, 11, 13 - холодильники, 12 - башта гідратації, 15 - збирач для фосфорної кислоти.

Електротермічний метод дає можливість переробляти фосфатну сировину з низьким вмістом фосфору, яка є в Україні. Кислота придатна для одержання ряду солей фосфорної кислоти і синтезу органічних сполук. За дешевої електроенергії термічну фосфорну кислоту доцільно застосовувати для виробництва концентрованих добрив (подвійного суперфосфату, преципітату тощо).

Утворений в процесі виробництва шлаковий розплав зливають з печей в вогненно-рідкому стані і гранулюють мокрим способом. На 1 т фосфору припадає 10-12 т шлаку. Хімічний склад фосфорних шлаків близький до складу доменних. Сумарний вміст в них оксиду кальцію і кремнезему досягає 95 % при їх співвідношенні 0,9-1,1. Проте через наявність у фосфорних шлаках P_2O_5 і CaF_2 (до 3 % кожного), зниженої кількості Al_2O_3 (до 4 %) вони мають низьку гідравлічну активність в порівнянні з доменними. Гранульований шлак має пористу структуру, істинна щільність його становить 2800 кг/м^3 , щільність шматка - 1220 кг/м^3 , за зерновим складом він відповідає дрібно- або середньозернистим піскам [2].

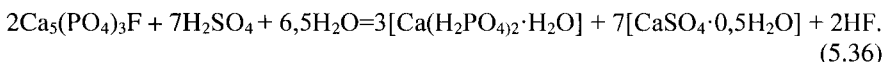
Можливості використання фосфорних шлаків у виробництві будівельних матеріалів не менш широкі, ніж металургійних і паливних.

Гранульовані фосфорні шлаки використовуються в цементній промисловості як добавки до сировини в кількості 8-10% замість глинистого компоненту. Це забезпечує економію палива. Фосфорні шлаки застосовуються як добавки при подрібненні цементного клінкеру в виробництві портландцементу і шлакопортландцементу. Схоплюється фосфорно-шлаковий цемент повільніше, і міцність його в ранні терміни нижче, однак у віці 3-5 місяців вона стає вище, ніж цементу на основі доменних шлаків. Фосфорні шлаки використовують також у виробництві шлаколуужних цементів. Характерною особливістю фосфорно-шлакових цементів всіх типів є підвищена сульфатостійкість.

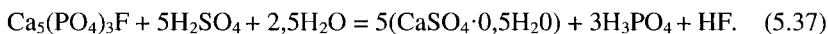
З фосфорно-шлакових розплавів отримують литий щебінь за технологією металургійних процесів. З них отримують також шлакову пемзу, вату, литі вироби у вигляді плитки для підлоги, бруківки. Фосфорні шлакоситали мають меншу собівартість, ніж ситали на основі доменних шлаків. Встановлено можливість застосування фосфорних шлаків як добавки до сировини при виробництві керамічних виробів та фасадної плитки.

5.2.3 Виробництво фосфорних добрив

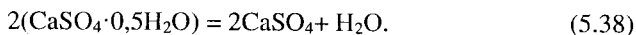
Виробництво простого суперфосфату. Це світло-сірий порошокподібний продукт, до складу якого входить монокальційфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Сировиною для виробництва суперфосфату служать природні фосфати - фосфорити та апатити і баштова 68%-ва сірчана кислота, при змішуванні яких виходить тверда суміш монокальційфосфату з гіпсом, яка і називається *простим суперфосфатом, або суперфосфатом* (вміст засвоюваного P_2O_5 19-21%). Поряд з цим в суперфосфаті знаходяться домішки сполук заліза, алюмінію, кремнію та інших елементів, які перейшли в нього із сировини. Цей процес може бути представлений таким сумарним рівнянням:



Практично в процесі виробництва простого суперфосфату розкладання протікає в дві стадії. На першій стадії близько 70% апатиту реагує із сірчаною кислотою. При цьому утворюється фосфорна кислота та полугідрат сульфату кальцію:



Так як розчинність сульфату кальцію в фосфорній кислоті мала, він відразу починає кристалізуватися. При цьому мікрочастинки сульфату кальцію утворюють структурну сітку, яка утримує велику кількість рідкої фази, і суперфосфатна маса твердне (схоплюється). Цьому сприяє також перекристалізація сульфату кальцію з полугідрата в ангідрит:



Перша стадія процесу розкладання починається відразу після змішування реагентів і закінчується протягом 20-40 хв. в суперфосфатних камерах. Після повного витрачення сірчаної кислоти починається друга стадія розкладання, в якій апатит, що залишився (30 %), розкладається фосфорною кислотою:



Утворений монокальційфосфат на відміну від сульфату кальцію не відразу випадає в осад. Він поступово насичує розчин фосфорної кислоти і починає викристалізовуватися у вигляді $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, коли розчин стає насиченим. Дозрівання суперфосфату починається в суперфосфатних камерах і триває ще протягом 5-20 діб зберігання суперфосфату на складі (рис.5.12).

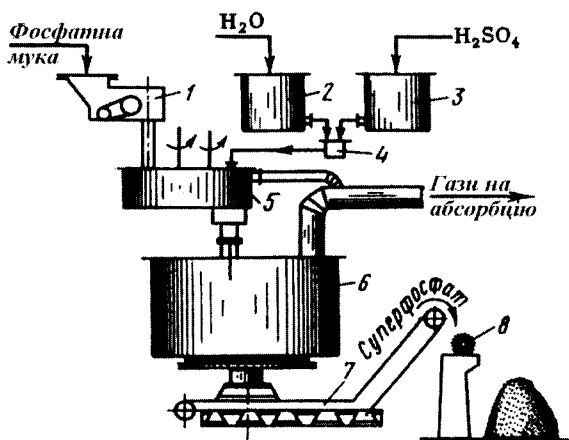
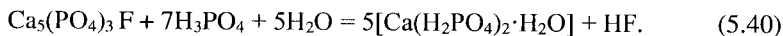


Рисунок 5.12 - Схема виробництва простого суперфосфату

1 – ваговий дозатор; 2 – напірний збірник для води; 3 – напірний збірник для сірчаної кислоти; 4 - дозатор; 5 – змішувач; 6 – суперфосфатна камера; 7 – підкамерний конвеєр; 8 – розприскувач.

Виробництво подвійного суперфосфату. Подвійний суперфосфат отримують розкладанням природних фосфатів 70-80%-ою фосфорною кислотою:



Подвійний суперфосфат на відміну від простого складається в основному з монокальційфосфату і є концентрованим добривом, що містить 40-50% P_2O_5 , тобто в 2-3 рази більше, ніж простий.

Виробництво преципітату. Процес полягає в нейтралізації фосфорної кислоти вапняком, а потім вапняним молоком:



Утворений осад *преципітату* відфільтровують від розчину і сушать. Це добриво містить 46-48 % P_2O_5 в цитратнорозчинній формі. Преципітат можна також використовувати як кормовий засіб.

Виробництво термофосфатів і плавлених фосфатів. Природні фосфати переводять в засвоюваний рослинами стан спіканням при 1200 °C з лугами, в результаті якого виходять так звані *термофосфати*. Зплавленням фосфатів з силікатами отримують *плавлені фосфати*. Термофосфати і плавлені фосфати містять 20-30 % P_2O_5 в лимоннорозчинній засвоюваній рослинами формі і застосовуються на кислих ґрунтах.

Виробництво обезфторених фосфатів. *Обезфторені фосфати* отримують гідротермічним методом - нагріванням природних фосфатів до температур 1300-1600 °C у присутності водяної пари. Залежно від складу шихти обезфторування проводять шляхом спікання або плавлення.

Для збільшення швидкості обезфторування та зменшення пилення порошкоподібний фосфат перед термічної обробкою гранулюють з додаванням екстракційної фосфорної кислоти в кількості 6-10%. Кислота знижує температуру обезфторування і підвищує температуру плавлення фосфату. Вміст засвоюваного P_2O_5 в продукті збільшується до 41-42%. Такий процес отримав назву гідротермокислотний. Сумарна реакція гідротермокислотного обезфторування фосфатів виражається наступним рівнянням:



При температурі обезфторування трикальційфосфат виділяється в α -модифікації, яка розчинна у лимонній і розведених соляній кислоті. Щоб зберегти її в метастабільному стані при звичайній температурі, плав необхідно швидко охолодити.

5.2.4 Очистка та використання відхідних газів і стічних вод

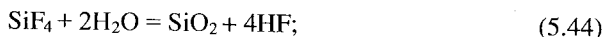
У зв'язку з ростом виробництва фосфорних добрив і кормових фосфатів проблема очищення відведених газів і стічних вод стає особливо актуальною. Фтористі гази, що виділяються в основному у вигляді високотоксичних сполук HF і SiF_4 , створюють загрозу навколишньому

середовищу і здоров'ю людини. З іншого боку, ці гази є додатковим джерелом для промислового одержання ряду цінних фтористих сполук.

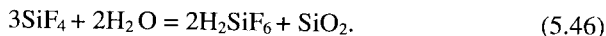
Вилучення фтору з відведених газів. Концентрація фтору в відведених газах, а також вихід і склад останніх на різних стадіях виробництва залежать від складу сировини і виду одержуваного фосфорного добрива. Тому в одних випадках фтористі гази використовують з метою утилізації фтору, а в інших - проводять лише санітарну їх очистку [32].

Гази, що виділяються в операційному відділенні виробництва простого суперфосфату і при концентруванні екстракційної фосфорної кислоти, мають найвищу концентрацію фтору і не забруднені пилом. Їх безпосередньо використовують для утилізації фтору. Гази виробництв подвійного суперфосфату і обезфторених фосфатів - з домішками пилу або бризок - використовують для витягання фтору тільки після їх очистки. Гази, що виділяються з екстракторів виробництва екстракційної фосфорної кислоти, мають низьку концентрацію фтору і забруднені бризками, пилом, парами кислот та іншими домішками. Ці гази піддаються тільки санітарній очистці.

Найбільш поширеним способом вилучення фтористих сполук з відведених газів є їх водна абсорбція. При цьому протікають наступні реакції:



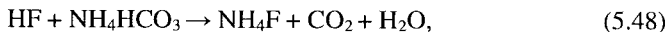
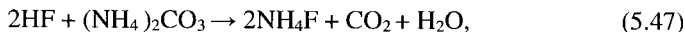
Сумарне рівняння цих реакцій:



Утворений водний розчин кремнефтористоводневої кислоти циркулює через абсорбційний об'єм, поки не досягне заданої концентрації. Доочистку газу від фтористих сполук рекомендують проводити вапняним молоком. Для лужної абсорбції використовують вапняне молоко, що містить близько 10% активного CaO.

Фтористі гази, що виділяються у виробництві обезфторених фосфатів, за своїм складом відрізняються від газів виробництв простого та подвійного суперфосфату і екстракційної фосфорної кислоти. Сполуки фтору, що в них знаходяться, на 92 % складаються з HF. При абсорбції газів водою утворюється 1-3 %-ий розчин плавикової кислоти. Шляхом нейтралізації плавикової кислоти вапняним молоком цей розчин можна переробити в чистий фторид кальцію CaF_2 . При сірчаноокислому розкладанні CaF_2 отримують концентровану фтористоводневу кислоту.

На практиці втілений процес уловлювання фтористих газів розчином, що містить амонійні солі (карбонат, гідрокарбонат, аміак і фторид натрію). В процесі абсорбції протікають такі реакції:



Для регенерації абсорбенту в реактор з мішалкою подають соду:



Фторид натрію відстоюють, фільтрують і сушать. Надалі фторид натрію використовують для виробництва криоліту:



Криоліт потрібен для отримання алюмінію. В процесі електролітичного отримання алюмінію електроліз здійснюється в розплаві оксиду алюмінію Al_2O_3 і криоліту Na_3AlF_6 при температурі близько 950°C , що перевищує точку плавлення алюмінію (658°C).

Переробка розчину кремнефтористоводневої кислоти. Водні розчини H_2SiF_6 концентрацією 8-15 % переробляють в різні фтористі сполуки. При виборі схеми переробки велике значення має якість продукційної H_2SiF_6 . Чиста кремнефтористоводнева кислота, що містить менше 0,05 % фосфатів (у розрахунку на P_2O_5), може бути перероблена в кремнефторид амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, фторид алюмінію AlF_3 і криоліт. Забруднену H_2SiF_6 переробляють на фтористі солі, до яких не висуваються жорсткі вимоги за вмістом фосфору, наприклад, фторид і кремнефторид натрію або калію.

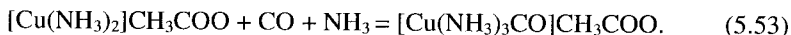
Фториди і кремнефториди осаджують з кремнефтористоводневої кислоти шляхом додавання до неї розчинів карбонату, сульфату, хлориду натрію або калію, аміачної води, гідроксиду алюмінію.

Шляхом дегідратації H_2SiF_6 сірчаною кислотою або її термічним розкладанням можна отримати газоподібний HF і плавикову кислоту, які застосовують у виробництві діелектриків, фторопластів, фреонів, в якості каталізаторів різних хімічних процесів. Фториди натрію, алюмінію і криоліт використовують у виробництві алюмінію, а також при отриманні скла, емалей. Кремнефториди натрію, калію та амонію застосовують для боротьби з шкідниками сільськогосподарських культур, для видалення листя бавовняника, для антисептичного просочення деревини тощо. Із кремнефториду можна отримати високоякісний CaF_2 , придатний для виробництва фтористого водню.

Абсорбційне обладнання. Системи абсорбції фторвмісних газів, як правило, складаються з декількох послідовно встановлених абсорберів. Апаратурне оформлення абсорбційних систем залежить від складу та обсягів газів, що виділяються, і від можливості їх утилізації. У зв'язку з виділенням при абсорбції фтористих газів кремнегелю, фторидів і інших твердих домішок застосовують такі абсорбери, в яких не відбувається відкладення осадів. Абсорбери виготовляють зі сталі, внутрішню поверхню гумують або футерують кислототривкими плитками по шару поліізобутилену або азбестового картону на кислототривкому цементі.

В даний час для абсорбції фторвмісних газів застосовують такі абсорбційні апарати: порожнисті механічні абсорбери, скрубери Вентурі, абсорбери з рухомою насадкою, пінні і ін. Ступінь очистки в них від фтору практично однакова і складає вище 85 %. Найбільш ефективними є пінні абсорбери і абсорбери з рухомою кільцевої насадкою.

Очищення газів від CO. При електровозгонці фосфору утворюється газ, що містить 75-80 % CO. Відхідний газ можна використовувати як паливо на самому виробництві (для сушки і прокалки компонентів шихти), так і після додаткового очищення газ може бути використаний для хімічних синтезів. CO може бути виділений поглинанням мідноамміачним розчином при температурі 0-30 °C по реакції:



CO також можна витягти шляхом промивання рідким азотом при температурі близько -190 °C і тиску 2-2,5 МПа, так як газ має більш високу температуру кипіння і тому конденсується та розчиняється в рідкому азоті. Регенерують розчини нагріванням і зниженням тиску.

Очистка та використання стічних вод. Стічні води в виробництвах фосфорної кислоти і фосфоровмісних добрив утворюються при очищенні відведених газів, конденсації парів, промиванні обладнання та фільтрувального полотна. Вони містять фтористі сполуки, а також фосфати, сульфати і кремнегелі. Кислі стічні води нейтралізують вапняним молоком або крейдою, осаджуючи фтор у вигляді нерозчинного у воді CaF_2 . Після освітлення нейтралізованих стоків залишкова концентрація іонів фтору в розчині становить 20-30 мг/дм³. Скидання таких розчинів у відкриті водойми допустимо лише за умови їх розведення водою до гранично допустимої концентрації.

Для запобігання забруднення водойм на підприємствах організують водооборотні цикли, що дозволяють використовувати неочищені або частково очищені стічні води в технологічних процесах. Безстічний процес здійснений у виробництві простого суперфосфату. Кислі фторвмісні стоки з санітарних скрублів використовують для розведення сірчаної кислоти, зволоження суперфосфату в грануляторі і для промивки газів, що виходять з сушильного барабана.

Невикористані стічні води після основної вапняної очистки перед скидом замість розбавлення водою рекомендується доочишувати до санітарних норм іонообмінним (на аніоніті) або карбонатним способом. Карбонатне доочищення зводиться до обробки стічних вод вапняним молоком і діоксидом вуглецю. Утворені в результаті обробки кристали CaCO_3 адсорбують на своїй поверхні іони фтору, осаджуючи їх. Після доочищення концентрація фтору в стоках знижується до гранично допустимої концентрації.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 5.2

1. Яка сировина використовується для виробництва фосфорних добрив?
2. Які існують методи збагачення фосфоритів та апатитів?
3. Які можна застосовувати сучасні методи переробки фосфатних руд?
4. Які існують переваги та недоліки екстракційного способу отримання фосфорної кислоти в порівнянні з електротермічним?
5. Яким шляхом можна зменшити кількість утворення фосфогіпсу?
6. Які можна застосовувати методи використання фосфогіпсу?
7. Яка існує перспективна технологічна схема процесу обробки фосфогіпсу?
8. Як побічні реакції розкладу апатиту впливають на якість фосфорної кислоти?
9. Які існують можливості використання фосфорних шлаків?
10. Які існують переваги та недоліки виробництва і використання простого суперфосфату в порівнянні з подвійним?
11. Газу якого з виробництв фосфорних добрив безпосередньо можна використовувати для утилізації фтору?
12. Газу якого з виробництв фосфорних добрив можна використовувати для вилучення фтору тільки після їх очистки?
13. Які існують методи вилучення фтору з відведених газів?
14. Яким чином можна перероблювати розчини кремнефтористоводневої кислоти?
15. Яку абсорбційну апаратуру можна застосовувати для вилучення фтору з відведених газів?
16. Які методи застосовують для очищення газів від CO при електровозгонці фосфору?
17. Яким чином проводять очищення та використання стічних вод в виробництвах фосфорних добрив?

5.3 ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА КАЛІЙНИХ ДОБРИВ

5.3.1 Властивості і застосування калійних добрив

Україна має значні поклади калійних руд (полімінерали калійно-магнієвих руд) в прикарпатському регіоні, запаси яких зосереджені на 13 родовищах і складають близько 15 млрд. т. Це дає можливість створити

найпотужніший промисловий центр в Східній Європі з виробництва сульфатних калійно-магнієвих добрив, цінність яких для рослин і вартість на міжнародному ринку значно вища, ніж хлоридних. Проблема виробництва калійних добрив пов'язана з відсутністю потужного промислового потенціалу для їх виробництва. Родовища у Калуші (Івано-Франківська обл.) і Стебнику (Львівська обл.) практично вичерпались, що створило катастрофічну екологічну ситуацію на місцях видобування. ТОВ «Стебницький калійний завод» і ВАТ «Оріана», ДП «Калійний завод», які працюють на базі прикарпатських родовищ, майже втратили свої потужності. Родовища калійних солей відкрито також на північно-західній окраїні Донбасу в містах Слов'янськ і Бахмут. Хлорид калію виробляє тепер Дніпропетровський титаномангнієвий комбінат. В Україну імпортують калійні добрива (хлористий калій, 30-40 % калійна сіль, сильвініт) ЗАТ «Білоруська калійна компанія», ОАО «Гомельський хімічний завод», ОАО «Сильвініт» м.Солекамськ Росія.

Головним продуктом калійної промисловості є хлорид калію, близько 95 % якого використовують як добриво, а решта 5% переробляють в інші сполуки калію (KOH , KCl_3 , K_2CO_3 , KNO_3 , KCN і ін.).

В якості хлорвмісних калійних добрив використовують: розмолоті природні водорозчинні мінерали - сильвініт KCl і каїніт $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в даний час у нашій країні їх застосування різко скорочено), концентровані продукти заводської переробки природних руд (хлорид калію), змішані калійні солі, одержувані змішанням природних мінералів з концентрованими солями, відхід магнієвого виробництва - «електроліт».

Безхлорними добривами є: сульфат калію, калімагnezія або шеніт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з домішками KCl і NaCl) і калійно-магнієвий концентрат, одержуваний флотацийним збагаченням каїніто-лангбейнітової руди ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$).

Висока питома вага хлориду калію в обсязі застосовуваних туків обумовлена високою концентрацією в ній K_2O . Це високоефективне добриво, хороший компонент для тукоsumішей. Але в даний час постачання KCl вже перевищує потребу в збиток іншим формам, таким, наприклад, як безхлорні і змішані 40%-ві калійні солі. Тому в перспективному асортименті доцільно збільшити частку змішаних солей, кардинально поліпшивши фізико-хімічні властивості змішаної солі і забезпечивши її випуск в гранульованій формі.

Безхлорні калійні і калійно-магнієві добрива випускають у вигляді дрібнозернистого і гранульованого продукту.

Сульфат калію застосовують замість хлориду калію при вирощуванні хлорофобних культур, якість яких знижується під впливом хлорид-іонів (виноград, тютюн, цитрусові тощо). Порівняно з KCl він володіє і кращими фізичними властивостями - не є гігроскопічним і не злегується.

5.3.2 Джерела калійної сировини

Сировиною для отримання солей калію служать розчинні у воді осадові природні мінерали, що містять хлорид або сульфат калію, і природні

розсоли. Вміст K_2O в природних калійних рудах коливається від 8-9 до 15-20 %. Поряд з іншими солями хлорид калію міститься у воді океанів, морів і солоних озер. У морській та океанічній воді вміст KCl становить 0,02-0,07 %. Невичерпними запасами калійних солей володіє світовий океан ($7 \cdot 10^{14}$ т K_2O).

Хлорид калію отримують головним чином з сильвініту - механічної суміші (агломерату) сильвіну KCl і каїніту; рідше використовується карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Сульфат калію отримують з лангбейніту, каїніту, шеніту та інших мінералів. Полігаліт $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, алуніт $KA_3(SO_4)_2 \cdot (OH)_6$, нефелін $(Na,K)AlSiO_4$ та інші нерозчинні або важко розчинні у воді мінерали, що містять калій, безпосередньо в якості калійного сировини поки не використовуються, але при переробці цих мінералів (алуніту, нефеліну) на глинозем солі калію (K_2SO_4 , K_2CO_3) отримують в якості побічних продуктів; з карналітових руд витягують магній, а відхід виробництва - електроліт - застосовують як калійно-магнієве добриво.

У 1980 році в Сибіру відкрито нове, найбільше в світі Непське родовище високоякісних калійних солей: сильвініту і карналіту [31].

Прикарпатський родовище калійних солей містить калійні солі сульфатно-хлоридного типу. Руди цього родовища мають складний сольовий склад.

Невеликим додатковим джерелом калійних солей є відходи деяких цементних і фосфорних заводів. Джерелом калію служить також зола рослинного походження - деревна, торф'яна, соняшникова, деяких морських водоростей. Крім того, калій міститься у відходах підприємств кольорової металургії.

5.3.3 Шляхи збагачення та переробки калійної сировини

Механічне збагачення калійних руд. Калійні породи, крім калійвмісних мінералів, містять значну кількість домішок (галіт $NaCl$, глина, кварц, карбонати), для видалення яких застосовують різні методи збагачення, в тому числі механічні. До механічних методів належать гравітаційний, термічний і електростатичний. З них промисловий інтерес представляє гравітаційне збагачення, що відрізняється простою технологією і високою продуктивністю застосованих апаратів. Гравітаційний метод ефективно поєднується з флотаційним. Флотаційний метод займає особливе місце як за особливостями, що визначають його фізико-хімічні процеси, так і за широтою застосування в промисловості.

Методи механічного збагачення відрізняються відносною простотою апаратурного обладнання та економічною ефективністю.

Гравітаційне збагачення. Гравітаційне збагачення застосовується при переробці сильвінітових руд гідросепарацією. Цей метод заснований на різниці густин мінералів, що входять до складу калійної породи. Наприклад, щільність сильвіну і галіту становить відповідно 1,98-2,0 і 2,12-2,17 г/см³. Тому більш легкий сильвін спливає на поверхню суспензії, а більш важкі галіт і глина (2,65-2,88 г/см³) - тонуть.

Процес проводять із застосуванням сепаратора статичного дії (для зерен $-170+3$ мм) або в полі відцентрових сил з використанням гідроциклонів (для зерен $-10+0,5$ мм). Для кращого поділу подрібненої руди її змішують з важкою рідиною – тонкодисперсною суспензією важкого мінералу магнетиту (розміри частинок $0,15$ мм). Щільність магнетиту більше щільності сильвіну і менше щільності галіту. Крім магнетиту, для приготування важких рідин використовують пірит, феросиліцій, барит і інші недорогі матеріали. При цьому, важливе значення має гранулометричний склад обтяжувача: збільшення крупності погіршує процес поділу руди.

Для гідросепарації суміш подрібненої руди і важкої рідини під тиском подають у гідроциклон. В полі дії відцентрових сил важчий галіт відкидається до стінок апарату і, рухаючись по спіралі, опускається уздовж стін апарату вниз в конічну частину циклону, звідки вивантажується. Легший сильвін концентрується біля нейтральної частини циклону і відводиться з нього через верхній штуцер. Концентрат і хвости відокремлюють від важкої суспензії на дугових (увігнутих) ситах. Сильвін, що залишився на решітці, промивають насиченими сольовими розчинами на вібраційних грохотах і відфільтровують на фільтрах. Матковий розчин знешламлюють у відстійниках, двічі очищають на магнітних сепараторах і використовують для приготування вихідної суспензії. Таким методом можна отримати концентрат, що містить $75,5-86$ % КС1 і хвости, в яких вміст КС1 не перевищує $2,5-3,0$ %.

Склад і вихід концентрату залежить від ступеня розкриття сильвіну після дроблення руди. Гравітаційний метод застосовують до калійних руд, які вирізняються великою вкрапленістю і малою кількістю зростків різних мінералів.

Незважаючи на простоту технології, високу продуктивність обладнання і низьку вартість переробки сировини, широкого поширення гравітаційний метод не знайшов внаслідок великих втрат хлориду калію з хвостами. Цей метод більш надійний і ефективний у поєднанні з флотаційним збагаченням гравітаційних продуктів.

Термічне збагачення. Кристали галіту і сильвіну, що утворюють сильвініт, містять мікрровключення газів і насичених водних розчинів.

Попередня термічна обробка деяких порід призводить до зниження кількості дрібної фракції при подальшому їх дробленні. Існує також можливість селективного термічного розкладання одного з мінералів породи. Останнє характерно для сильвінітової породи. При нагріванні великих шматків сильвінітової породи до $300-400$ °С кристали галіту мимовільно подрібнюються до розмірів менше 5 мм, а кристали сильвіну зберігаються без змін. Причина механічної деформації і переважачого термічного руйнування галіту в сильвініті пов'язана з тим, що при нагріванні з галіту виділяється набагато більше води і в $2-3$ рази більше газів, ніж з сильвіну. Це створює передумови для сухого збагачення калійної руди грохоченням

після її прожарювання. Основна частина КСІ перебуватиме у великій фракції, дрібна фракція буде представлена галітом з домішкою КСІ.

Руйнування галіту при нагріванні до 400 °С відбувається з великою швидкістю. Процес проводиться протягом декількох хвилин. Прошарки нерозчинних мінералів при цьому потрапляють у великі класи, а тонковкраплений нерозчинний залишок - в усі класи.

Характеристика продуктів, одержуваних при нагріванні сільвініту до 400 °С без додаткового механічного впливу, показує, що сільвін переважає у великих фракціях, а галіт - в дрібніших.

Селективне дроблення галіту при нагріванні кускового сільвініту - перспективний спосіб. Воно може послужити основою сухого термічного методу збагачення калійних руд, особливо в поєднанні з електростатичним методом.

Електростатичне збагачення. Сутність електростатичного методу полягає в розділенні в електричному полі протилежно заряджених частинок. Електризація мінеральних часток відбувається в результаті деяких процесів, наприклад, при контактному терті частинок одна об одну або об поверхню якого-небудь матеріалу, наприклад, алюмінію, нагріванні різномірних частинок. Різні величини і знаки виникаючих при цьому поверхневих зарядів частинок обумовлені такими їх властивостями, як електрична провідність, електрична проникність тощо. При цьому діє правило, згідно з яким речовини з великою діелектричної постійної ($\text{NaCl} \approx 6,0$) заряджаються негативно, а з малою ($\text{КСІ} \approx 4,8$) - позитивно.

При електростатичному збагаченні калійних руд застосовують реагентну обробку поверхні мінералів, що змінює їх поверхневу електропровідність і подальше розділення їх в електричному полі. В якості реагентів використовують органічні кислоти (фталеву, бензойну) та їх ангідриди. Застосовують також термічну обробку (нагрівання до 400 °С і охолодження до 100 °С) і контактну електризацію матеріалів з наступним поділом позитивно зарядженого сільвіну і негативно зарядженого галіту в електростатичному сепараторі з напруженістю поля 2-5 кВ/см.

Електростатичну сепарацію ведуть у дві стадії. На першій - отримують сільвінітовий концентрат і проміжний продукт, що повертається на поділ, на другий - сільвінітовий концентрат і галітові хвости. На основі руди Старобинського родовища м.Солегорськ Білорусія (клас - 1 мм, зміст КСІ 40 %) електростатичним методом за схемою з перецищенням концентрату і галітових відходів отримані продукти, що містять 80-85 % (при ступені вилучення близько 86 %) і 90 % КСІ (при вилученні 75-77 %). Застосування для знешламлення руди замість гідроциклонів і гідросепараторів електричних сепараторів більш ефективно. Так, при знешламленні руди Старобинського родовища (29,5 % КСІ і 7-8 % нерозчинного залишку) крупністю - 3 мм в глинистий продукт витягується 76-77 % н. з. при втратах КСІ зі шламами не більше 7-9 %.

Метод електростатичної сепарації має ряд переваг. Вони полягають в простоті технологічної схеми, невисоких капітальних витратах, малій енергоємності. При електростатичному збагаченні, крім сепаратора простої конструкції, використовують в основному лише конвеєри, грохоти та печі. При невеликій кількості обладнання є можливість високого ступеня автоматизації процесу. Його вигідно поєднувати з методом флотації для збагачення дрібних фракцій руди.

Переробка сільвінітів флотацією. Метод пінної флотації - один з основних у виробництві хлориду калію з сільвінітових руд. Він широко застосовується в калійній промисловості і полягає в поділі KCl і $NaCl$, що містяться в руді, з попереднім виділенням глинистого шламу. Технологічні схеми залежать від вмісту нерозчинного залишку у вихідних сільвінітових рудах, а також від ступеня їх подрібнення.

Теоретичні основи процесу. Флотаційний поділ мінералів засновано на різній здатності їх поверхні змочуватися водою. Якщо через суспензію попередньо подрібненої руди продувається повітря, розподіляючись в ній у вигляді дрібних бульбашок, то частинки незмочуваних гідрофобних мінералів прилипають до бульбашок і спливають на поверхню у вигляді піни. Змочувані гідрофільні мінерали осідають на дно. Таким чином відбувається поділ руди і збагачення пінного продукту гідрофобними мінералами.

Для вибіркової зміни змочуваності окремих мінералів калійної руди застосовують флотаційні реагенти. Залежно від призначення розрізняють такі групи флотаційних реагентів:

- збирачі (колектори) - речовини, здатні селективно адсорбуватися на поверхні мінералів, після чого вони не змочуються. Застосовують неіоногенні, катіонні і аніонні збирачі. До неіоногенних відносяться аполярні вуглеводні, гас, трансформаторне масло. Катіонними збирачами є первинні аліфатичні аміни з числом вуглецевих атомів в молекулі від 7 до 20 (C_7-C_{20}) та їх солі (мила), алкілсульфати, нафтенові кислоти і кислі продукти окислення нафти;

- піноутворювачі - речовини, що сприяють утворенню стійкої і рясної піни. До них відносяться соснове масло, крезולי, терпенові спирти. Деякі зі збирачів одночасно володіють і піноутворюючими властивостями, наприклад жирні і карбонові кислоти;

- депресори (пригнічувачі) - речовини, що знижують адсорбцію збирача на поверхні мінералів. Депресори збільшують змочуваність деяких мінералів і цим ускладнюють їх спливання в пінний шар. В якості депресорів застосовують різні органічні речовини - крохмаль, карбоксиметилцелюлозу, поліакриламід та інші, а також і неорганічні продукти, серед яких найбільш часто використовують рідке скло (Na_2SiO_3), оброблене соляною кислотою до $pH = 2-3$;

- активатори - речовини, що покращують адсорбцію збирачів на поверхні мінералів. Ними можуть бути солі свинцю (для галіту), алюмінію і інші неорганічні сполуки;

- регулятори - речовини, що змінюють склад і рН середовища, в якому протікає флотація. Вони впливають на розчинення, коагуляцію і осадження деяких домішок. Як регулятори використовують соду, кислоти, наприклад щавелеву, органічні сполуки - похідні нафтози і галактози.

При флотації калійних солей найбільш ефективні катіонні збирачі - первинні аліфатичні аміни, що отримують з аміаку і продуктів нафтопереробки (парафінів - алканів). Застосовують зазвичай їх солі, більш розчинні у воді (ацетати і хлориди), наприклад ацетат октадециламіну, гідрохлорид аміну.

Оскільки розділяються водорозчинні мінерали калійних руд, то флотацію проводять в середовищі насиченого сольового розчину.

Флотаційні реагенти адсорбуються на поверхні сильвіну, роблячи її незмочуваною. В результаті сильвініти виділяються в пінний продукт. На кристалах галіту аміни адсорбуються неміцно і в значно меншій кількості, ніж на сильвінітові, і їх поверхня залишається гідрофільною. Такі кристали не прилипають до бульбашок повітря і тонуть, утворюючи галітові хвости.

На ефективність флотації впливає температура процесу. Оптимальна температура залежить від складу застосовуваного збирача. Підвищення температури понад оптимальної різко збільшує адсорбцію збирача на галітові, що порушує селективність флотації. Максимальна швидкість флотації сильвіну при використанні октадециламіну досягається при 30-35 °С. Для забезпечення ефективного поділу мінералів рН середовища підтримують в інтервалі 5-6.

Флотацію сильвіну можна здійснювати без введення спеціальних піноутворювачів, оскільки розчини, насичені KCl і NaCl, мають здатність легко взлітнуватися при барботажі повітря, особливо після введення збирачів. Однак додаткове введення, наприклад, соснового масла або спиртів діоксанового, піранового ряду та інших сприяє підвищенню дисперсності бульбашок повітря і стійкості піни, гідрофобізації поверхні частинок мінералу, що флотується.

Глинисті шлами флотують аніонним збирачем ФР-2 (продукт окислення вайт-спіриту) з додаванням гасу для поліпшення властивостей піни і розчину поліакриламід, в присутності якого відбувається коагуляція шламу, що дозволяє знизити витрату реагентів. Крім поліакриламід, широке застосування знайшли крохмаль, тілоза і дешевші - кременна кислота, монокарбоксилцелюлоза.

Переробка сильвініто-карналітових руд галургічним способом. Галургічний спосіб виробництва хлориду калію з сильвінітової руди або метод вибіркового розчинення і роздільної кристалізації заснований на різниці температурних коефіцієнтів розчинності хлоридів калію та натрію при їх сумісній присутності, тобто в системі «KCl - NaCl - H₂O». В розчинах, насичених обома солями, з підвищенням температури від 20-25 до 90-100 °С вміст хлориду калію зростає приблизно в два рази, а хлориду натрію дещо зменшується (табл.5.2). При охолодженні такого гарячого розчину він стає

Таблиця 5.2 - Розчинність хлоридів калію та при їх сумісній присутності
(в масових долях)

Сіль	Температура, °C				
	10	20	80	90	100
Хлорид натрію	0,297	0,292	0,264	0,261	0,259
Хлорид калію	0,127	0,147	0,300	0,329	0,359

пересиченим відносно хлориду калію, що буде кристалізуватись, а хлорид натрію залишиться в розчині. При подальшому нагріванні відфільтрованого розчину він буде насиченим відносно хлориду натрію та стане ненасиченим відносно хлориду калію.

Процес галургічного відділення хлориду калію з сильвініту включає такі основні операції:

1. подрібнення сильвінітової руди;
2. вилуговування хлориду калію з сильвініту гарячим оборотним розчином (лугом);
3. відділення гарячого луку від твердої фази (хлориду натрію та пустої породи) і його освітлення;
4. охолодження розчину та кристалізація з нього хлориду калію;
5. сушка хлориду калію;
6. нагрівання паром оборотного розчину та повернення його на стадію вилуговування сильвініту.

Сильвініт розчиняється при температурі 90-110 °C лугом, ненасиченим хлористим калієм та майже насиченим хлористим натрієм (рис.5.13). Такий розчин вилучає з сильвініту хлористий калій, а хлористий натрій залишається в твердій фазі (у відвалі). На 1 т 95% хлористого калію витрачається 5 т сильвініту з вмістом 22 % KCl. Відходів утворюється 2-2,5 т на 1 т хлористого калію. При накопиченні хлористого магнеїю розчин заміняють на свіжий, так як в присутності $MgCl_2$ розчинність KCl зменшується. Для поновлення луку його випарюють в дві стадії. Після першого ступеня упарювання відділяють NaCl харчової кондиції, після другого ступеня отримують сильвінітову суспензію ($NaCl + KCl$), яку після згущення повертають в технологічний цикл, а освітлений розчин $MgCl_2$ виводять з процесу.

Ця принципова схема лежить в основі всіх виробництв хлориду калію за методом розчинення і кристалізації. Деякі зміни в технологічних схемах і режимах процесу викликані головним чином відмінностями в складі сировини і конструкції застосовуваних апаратів.

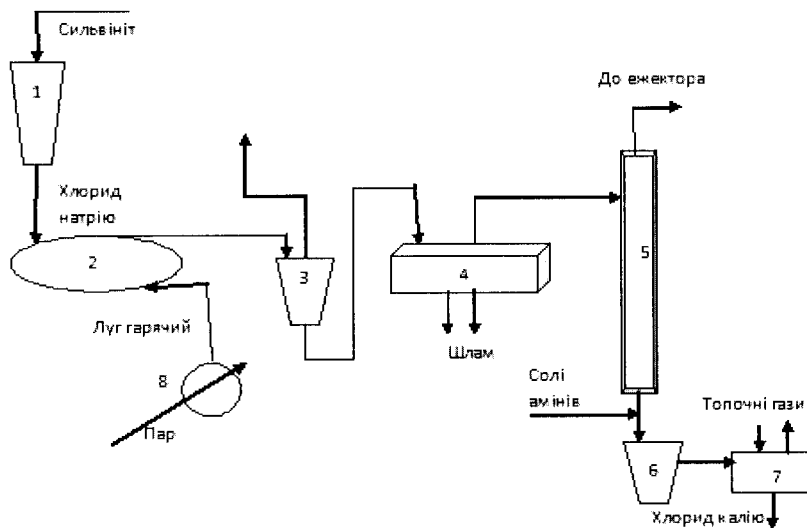


Рисунок 5.13 - Технологічна схема відділення хлориду калію із сильвініту галургічним методом

1 – бункер сильвініту; 2 – шнековий розчинник; 3 – фільтр для відділення хлориду натрію; 4 – відстійник-згущувач шламу; 5 – вакуум-кристалізатор; 6 – центрифуга; 7 – барабана сушилка; 8 – нагрівач луку.

5.3.4 Виробництво безхлорних калійних добрив

Однією з основних і найбільш ефективних форм безхлорних калійних добрив є сульфат калію, що зумовлюється високим вмістом в ньому корисного компонента (48-50 % K_2O), а також наявністю іона SO_4^{2-} , що забезпечує живлення рослин сіркою. Використання сульфату калію особливо корисно у зв'язку зі скороченням випуску сульфатовмісних азотних і фосфорних добрив, що витісняються більш концентрованими безсульфатними формами.

Великого значення набуває також випуск безхлорних калійно-магнієвих добрив, включаючи і сірі солі, що їх містять - лангбейнітові і полігалітові руди, а також каїніто-лангбейнітові, представлені в рудах Прикарпатського родовища.

Потреба сільськогосподарства в безхлорних формах калійних добрив задовольняється далеко не повністю. Зберігається стійкий дефіцит на безхлорні калійні добрива і на світовому ринку.

Відомі способи отримання сульфату калію можна розділити на дві групи:

1. способи, засновані на переробці полімінеральних сульфатно-калійних руд галургічними, флотаційними або комбінованими методами;

2. способи, засновані на конверсії хлориду калію за допомогою сірчаної кислоти або сульфатних солей натрію, магнію, амонію, кальцію.

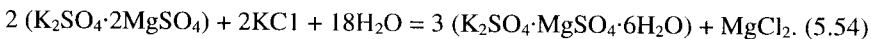
Крім того, сульфат калію може бути отриманий як побічний продукт при переробці алунітів.

Сульфатно-калійні добрива отримують і при флотаційному збагаченні лангбейнітових і каїніто-лангбейнітових руд.

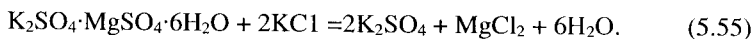
Комплексна переробка калійних руд комбінованого складу. Прикарпатське родовище калійних руд хлоридно-сульфатного типу є в даний час основною сировинною базою для отримання безхлорних калійних добрив. Різноманітність хімічного і мінералогічного складу та неоднорідність залягання мінералів в різних ділянках родовища, наявність значних кількостей глинистих домішок обтяжує переробку цього виду сировини і ускладнює технологічні схеми виробництва.

Полімінеральні каїніто-лангбейнітові руди Прикарпаття містять мінерали каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ і лангбейніт $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$. Процес виробництва добрив на їх основі полягає в розділенні компонентів розчинів вилуговуванням руди з отриманням сульфату калію K_2SO_4 або калімагnezії, головною складовою частиною якої є шеніт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Співвідношення між виходом сульфату калію і калімагnezії визначається складом вихідної руди та заданим обсягом виробництва сульфату натрію і бішофіту $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Частка калімагnezії у випуску готової продукції зростає при зменшенні виходу Na_2SO_4 і $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

В процесі переробки руди відбувається конверсія лангбейніту за рівнянням:



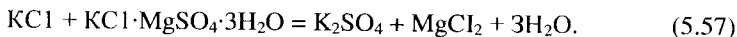
Калімагnezію, отриману конверсією лангбейніту, після зневоднення можна випускати в якості добрива, що містить $\approx 31\%$ K_2O . Вона може бути також перероблена в сульфат калію шляхом обмінного розкладання по реакції



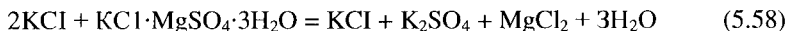
При вилуговуванні легкорозчинного каїніту також утворюються шеніт і хлорид магнію:



Якщо в розчинній частині руди крім каїніту міститься і сильвін, що знаходиться в еквімолекулярному співвідношенні з каїнітом ($KCl : MgSO_4 = 1,24$), то сульфат калію можна отримати і в результаті реакції:



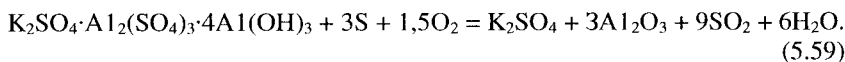
Якщо вміст сильвіну в руді більше еквімолекулярного по відношенню до калініту, то сульфату магнію недостатньо для конверсії всього хлориду калію, присутнього в руді, в сульфат калію. Надлишок хлориду калію при цьому виділяється окремо:



Хлорид магнію, який накопичився у системі, виводять з циклу з матковими лугом і використовують для виробництва металевого магнію, дефоліантів та інших продуктів.

Отримання сульфату калію при переробці алунітів. В алуніті $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ теоретично міститься 37 % Al_2O_3 і 23 % K_2SO_4 . В якості відходів виробництва отримують сульфат калію.

Руду дроблять, подрібнюють у кульових млинах, сушать і потім відновлюють елементарною сіркою при температурі 600-700°C:

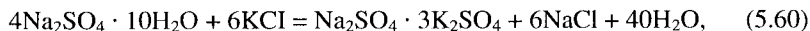


Отриманий сіпк витравлюють, отримуючи розчин сульфату калію і осад, що переробляється в подальшому на глинозем. Розчин сульфату калію випарюють, відокремлюють кристали на центрифугі і висушують. Матковий розчин повертають в технологічний цикл.

Конверсійні способи виробництва сульфату калію. Найбільш відпрацьованим методом конверсійного отримання сульфату калію є конверсія хлориду калію сульфатом натрію і сірчаної кислотою.

Отримання сульфату калію з хлориду калію та сульфату натрію. Вихідною сировиною є стандартний KCl і Na_2SO_4 різного походження, наприклад дешевий мірабіліт $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ропа озер). Щоб підвищити вихід і якість сульфату калію, конверсію ведуть у дві стадії.

На першій стадії конверсії утворюється глазерит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, який у другій стадії перетворюється на сульфат калію:



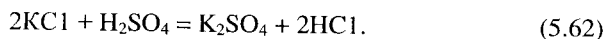
Температура конверсії на першій стадії становить 25-30 °C, на другий – 30 °C, час 1 год і 0,5 год відповідно.

Для поліпшення якості сульфату калію глазерит, що фактично містить надлишок Na_2SO_4 в порівнянні з його хімічною формулою (твердий розчин), перед другою стадією конверсії збагачують. Для цього його обробляють циркулюючим сульфатним лугом при температурі 50 °C.

Обидві ступені конверсії і процес збагачення глазериту проводяться в горизонтальних мішалках з перегородками. Згущення випареної після першого ступеня конверсії глазеритової суспензії проводять в декантаторах безперервної дії, фільтрування - на барабаних вакуум-фільтрах. Аналогічним чином згущують і фільтрують суспензію збагаченого глазериту. Сульфат калію, отриманий після другого ступеня конверсії, виділяють зі згущеної суспензії (Р:Т=0,7) на центрифугах. Готовий продукт містить 51 % K_2O . Ступінь конверсії природного сульфату натрію в сульфат калію становить 70-75 %.

Крім природного сульфату натрію, в наведеній схемі можна використовувати сіль, яка є відходом виробництва синтетичних жирозамінників. При цьому вводиться додаткова обробка цього відходу при температурі 650-700 °С протягом 0,5-1 год. для повного видалення органічних домішок.

Отримання сульфату калію конверсією хлориду калію сірчаною кислотою. Запропоновано двостадійну схему виробництва сульфату калію із застосуванням печей обертового типу продуктивністю 40-45 т/год. На першій стадії взаємодією сірчаної кислоти з частиною продуктового сульфату калію отримують трикалійгідросульфат - суху і розсипчасту сіль, що запобігає замазуванню внутрішньої поверхні печей. На другій стадії сіль змішують зі стехіометричною кількістю хлориду калію і прожарюють. В результаті прожарення отримують готовий продукт - сульфат калію, частину якого відправляють на склад, а іншу повертають на першу стадію виробництва. Процес може бути представлений сумарною реакцією:



Виділений хлороводень може бути використаний для отримання соляної кислоти. Готовий продукт містить 47- 52 % K_2O .

Конверсійні методи отримання сульфату калію є перспективними, особливо при використанні в якості сировини некондиційних сульфатних відходів інших виробництв.

5.3.5 Природоохоронні заходи для стабілізації екологічної ситуації за період експлуатації родовищ калійних солей

Видобуток покладів полімінеральних калійно-магнієвих солей, що залягають серед кам'яної солі, підземним та відкритим способом спричиняє порушення рівноваги в товщі гірничих порід, що стає причиною змін природного середовища: утворення зсувів, осідання й деформації земної поверхні над виробленими покладами, карстоутворення. Ці процеси призводять до порушення природного режиму та хімічного складу ґрунтових вод, підтоплення земної поверхні, утворення провальних лійок (карстів), зміни біотичного компонента ландшафтів.

Калуш-Голинське родовище калійних солей у Калуському районі Івано-Франківської області є унікальним об'єктом, на якому поклади кам'яної солі експлуатувалися протягом століть, а сьогодні внаслідок сукупності багатьох антропогенних впливів визначається також як район екологічної катастрофи. Видобування корисних копалин здійснювалося на трьох рудниках: «Калуш», «Голинь», «Ново-Голинь» та єдиному у світовій практиці відкритому Домбровському кар'єрі, а переробка сировини - на ДП «Калійний завод» ВАТ «Оріана». Проектна потужність калійного заводу – 499,2 тис. тонн/рік мінеральних добрив в натуральному вигляді. За тривалий період експлуатації Калуш-Голинського родовища на його базі склався комплекс, що включає низку об'єктів гірничо-видобувного й переробного профілю, які створюють техногенне навантаження й потенційно матимуть негативний вплив у віддаленій перспективі.

Рудник «Калуш» експлуатувався понад сто років. На сьогодні він ліквідований шляхом заповнення відпрацьованих порожнин соляними розсолами об'ємом 2502 тис. м³, що дозволило частково стабілізувати процес просідання земної поверхні. Незаповненим залишилося Хотінське шахтне поле об'ємом 832 тис. м³. Нині має місце засолення водоносного горизонту шахтними розсолами, у результаті чого виявлено та оконтурено 2 ареали засолення підземних вод - Центральний та Північний. Мінералізація вод у межах ареалів змінюється від 1,8-10 г/дм³ до 36-60 г/дм³. Існує небезпека подальшого витіснення шахтних розсолів у водоносний горизонт та утворення нових провальних воронок. На Хотінському полі ймовірно проникнення прісних поверхневих вод у гірничі виробки, що може спричинити інтенсивне просідання земної поверхні. Рудник «Голинь» експлуатувався з 1930 р. до 1972 р., загальний об'єм порожнин становить 1,7 млн. м³, а рудник «Ново-Голинь» - з 1966 р. до 1995 р. За час роботи утворилося 12 млн. м³ підземних порожнин. Ліквідація рудника розпочата в 1996 р. Станом на початок 2010 р. у гірничі виробки було подано 6,3 млн. м³ розсолів.

Домбровський кар'єр експлуатувався з 1967 р. Балансові запаси руди на початок 2010 р. становлять 32 млн. т. Розробка кар'єру передбачалася двома окремими дільницями - Південною і Північною. Південна відпрацьована в 1982 р. і на сьогодні заповнена розсолами. Північна частина кар'єру з 2007 р. почала інтенсивно затоплюватися внаслідок проникнення засолених вод з дренажних траншей та частково по гальковому горизонту з протікаючої поряд річки Сивка. Організація ефективної системи збору й відведення вод із водоносного горизонту та атмосферного походження є головною умовою можливості експлуатації покладів солей відкритим способом. Ця система повинна підтримуватися в робочому стані та в міру розвитку видобувних робіт удосконалюватися. Насправді ж, вона повністю деградувала. Через затоплення протягом тривалого часу кільцевої дренажної траншеї, яка знаходиться вище від рівня розкритих частин кар'єру, відбувається інтенсивне насичення масиву нерозкритої частини кар'єру водою, що

спричиняє рух води в напрямку розкритої частини кар'єру, при цьому інтенсивно карстується масив, і солі переводяться в розчин. Карстопровальні явища стали інтенсивними й вимальовується загроза прориву р. Сівка в кар'єр. Геофізичні дослідження показали, що пласти солі повністю простягаються між р. Сівка і кар'єром, тобто сподіватись на те, що розвиток карсту припиниться у зв'язку з виклинуванням пластів солі, марно.

Унаслідок відкритої розробки покладів калійних руд у відвалах Домбровського кар'єру накопичено 26 млн. м³ розкривних порід, з яких більш як 14 млн. м³ - соленосні глини. У самому кар'єрі накопичилося близько 11 млн. м³ висококонцентрованих розсолів із загальною мінералізацією 350 г/л, кількість яких щорічно збільшується. Солевідвали та відходи від переробки калійної руди, які зберігаються у двох хвостосховищах, спричиняють засолення підземних вод, яке відбувається через фільтрацію розсолів через дренажну траншею, а також у верхній водоносний горизонт. Ареал засолення досягає 900 га і наближається до р. Лімниця.

Для стабілізації екологічної ситуації, а також забезпечення відновлення виробництва калійних добрив на ДП «Калійний завод» БАТ «Оріана» необхідно провести такий комплекс природоохоронних заходів:

- укріплення та гідроізоляцію бортів Домбровського кар'єру з метою зменшення водопритоку у вироблені простори кар'єру зі сторони річки Сівка і з галькового горизонту;
- відновлення та вдосконалення мережі водовідведення з кар'єру, проведення гідроізоляції канал та водозбірників;
- забезпечення окремого відведення високомінералізованих вод з кар'єру;
- проведення екранування соляного масиву в кар'єрі водоупірними та водонепроникними матеріалами з метою недопущення його руйнування;
- переробка розсолів Домбровського кар'єру та хвостосховищ, наприклад, випарюванням, або використання розсолів кар'єру в якості сировини для виробництва хімічної продукції;
- проведення рекультиватії солевідвалів та ліквідацію глибоких затоплених провальних воронок в м. Калущ.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 5.3

1. Які існують джерела калійної сировини?
2. Які відходи виробництва можна використовувати в якості хлорвмісних калійних добрив?
3. В яких випадках доречно застосування хлорвмісних або безхлорних калійних добрив?
4. Які переваги та недоліки гравітаційного збагачення калійної сировини?
5. Які переваги та недоліки термічного збагачення калійної сировини?
6. Які переваги та недоліки електростатичного збагачення калійної сировини?

7. Які речовини найефективніше використовувати в якості збирачів при флотаційному поділі мінералів?
8. Що лежить в основі галургічного способу виробництва хлориду калію?
9. В чому полягає метод комплексної переробки полімінеральних калійних руд?
10. Яким чином можна утилізувати хлорид магнію, що утворився при вилуговуванні полімінеральних калійних руд?
11. Як можна утилізувати осад, отриманий при переробці алунітів?
12. Які відходи виробництва можна використовувати для заміни сульфату натрію при отриманні сульфату калію?
13. Які відходи виробництва можна використовувати для заміни сірчаної кислоти при отриманні сульфату калію?
14. Які заходи необхідно проводити для стабілізації екологічної ситуації за період експлуатації родовищ калійних солей?

5.4 ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ СИНТЕТИЧНИХ БАРВНИКІВ

Промисловість синтетичних барвників - галузь хімічної промисловості, підприємства якої виробляють синтетичні барвники і проміжні продукти для їхнього виробництва. Синтетичні барвники застосовують для фарбування різних матеріалів - бавовни, льону, вовни, шовку, хімічних волокон, шкіри, хутра, гуми, пластмас, дерева, паперу, а також у лакофарбовій промисловості, кіно- та фотопромисловості, медицині, аналітичній хімії, лазерній техніці тощо.

Протягом багатьох століть фарбування проводили природними барвниками рослинного або тваринного походження. Промисловість синтетичних барвників виникла у другій половині 19 сторіччя в Німеччині. Перша світова війна в 1914 році перегородила шлях імпорту барвників в Росію. Засноване в Москві акціонерне товариство хімічного фарбувального виробництва "Руско-краска" прийняло рішення про будівництво заводу в районі станції Рубіжне Луганської обл. З цього часу ріс і розвивався завод "Руско-краска", пізніше названий Рубіжанським хімічним комбінатом, зараз - ТОВ "Рубіжанський Краситель".

ПАТ "Завод тонкого органічного синтезу "Барва" (с. Ямниця, Тисменицький район, Івано-Франківська обл.) заснований в 1975 р. та виробляє активні, кислотні, кислотні металокомплексні, прямі, хромові протравні барвники, аніонні барвники для шкіри та хутра. Більше 80% всієї продукції експортується. Основним ринком збуту є країни ЄС. Значні обсяги продукції експортуються в країни Південно-Східної Азії.

5.4.1 Технічна класифікація барвників

Фарбування волокнистих і інших матеріалів може ґрунтуватися:

- на хімічній реакції між барвником і функціональною групою полімеру;

- на зв'язку барвника з полімером за допомогою адсорбційних сил;
- на здатності барвників розчинятись, диспергувати або механічно розподілятися в полімерних і інших матеріалах;
- на утворенні барвників з проміжних продуктів безпосередньо у волокні або інших матеріалах;
- на закріпленні барвника або пігменту на полімерному матеріалі за допомогою спеціальних зв'язуючих речовин [33].

Барвники підрозділяються на групи:

1) Кислотні (аніонні) барвники (рис.5.14,5.15). Представляють собою розчинні в воді солі органічних кислот (сульфо кислот $R-SO_3H$, рідше карбонових кислот, іноді солі фенолів). В водних розчинах кислотні барвники дисоціюють з утворенням забарвлених аніонів, наприклад $R-SO_3^-$. Компенсуючий катіон – катіон натрію, рідше – амонію. Константа кислотної дисоціації сульфогруп складає $10^{-1} - 10^{-2}$, тому в умовах фарбування кислотні барвники проявляють властивості сильних електролітів.

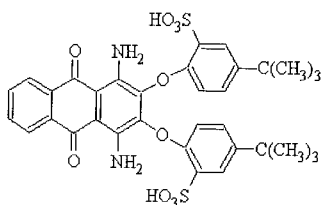


Рис.5.14 - Кислотний фіолетовий антрахіноновий

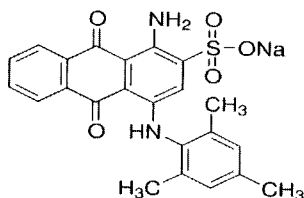


Рис.5.15 - Кислотний блакитний

Кислотні барвники забарвлюють білкові (вовна та шовк), а також синтетичні поліамідні волокна. Фарбування зазвичай проводять в кислому середовищі в присутності мінеральних або органічних кислот. Взаємодія кислотних барвників з волокнами ґрунтується на солеутворенні між кислотними групами барвника та аміногрупами волокна. В забарвленому волокні барвники утримуються іонними зв'язками. Кислотні барвники не забарвлюють целюлозні волокна.

2) Основні (катіонні) барвники (рис.5.16,5.17). Представляють собою розчинні в воді солі органічних основ. В водних розчинах дисоціюють з утворенням забарвлених катіонів. Компенсуючий аніон – хлорид-, гідросульфат- і оксалат- аніони. Ці барвники мають спорідненість до волокон, що мають амфотерний (білкові та синтетичні поліамідні) та кислотний (поліакрилонітрильний) характер. Вони забарвлюють їх із водного розчину, вступаючи в реакцію солеутворення з макромолекулами цих волокон за рахунок кислотних груп, що містяться в них (карбоксильні та ін.). У волокні основні барвники утримуються іонними зв'язками.

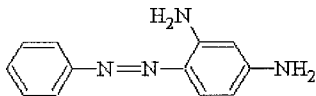


Рис.5.16 - Основний жовто-гарячий

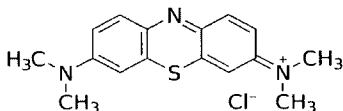


Рис.5.17 - Основний тіазиновий метиленовий синій

Основні барвники не мають спорідненість до целюлозних волокон, але можуть забарвлювати їх після попередньої обробки волокна речовинами фенольного характеру (таніни, синтетичні олігомерні фенольні смоли тощо), що надають целюлозним волокнам слабкокислий характер. Забарвлення виходять дуже чистими та яскравими, але недостатньо стійкими до дії світла та мокрих обробок. Через це такі барвники майже не використовують при фарбуванні та друкуванні виробів із целюлозних волокон.

3) Протравні барвники (рис.5.18). Їх молекули містять угруповання, що обумовлюють їх здатність до комплексоутворення з солями металів. В вихідній формі розчинні у воді. Після утворення в волокні комплексної сполуки барвник переходить в нерозчинний стан. Не мають спорідненості до целюлозних волокон, а забарвлюють їх тільки після попередньої обробки волокна солями металів, внаслідок утворення в волокні нерозчинної комплексної сполуки з металом. При наявності кислотних (сульфо-, карбоксильних або аміно-) груп, барвники набувають спорідненість до білкових волокон. З іонами хрому (III) вони утворюють хромові комплекси, які утримуються в вовняному волокні силами іонних та координаційних зв'язків. Такі барвники мають властивості як кислотних, так і протравних барвників. Вони отримали назву кислотно-протравних або хромових та широко використовуються для фарбування вовняних і хутряних виробів.

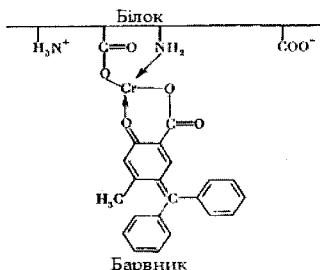


Рисунок 5.18 - Протравний барвник

Серед кислотно-протравних особливу групу складають металокомплексні барвники (рис.5.19,5.20). Вони представляють собою готові внутрішньоккомплексні сполуки моноазобарвників з металами – хромом і кобальтом. Вони розчиняються в воді та застосовуються для фарбування білкових і поліамідних волокон. За будовою розрізняють барвники складом: 1:1, 1:2; в першому випадку на один атом металу припадає

одна молекула барвника, а в другому – дві. Внаслідок присутності в їх молекулах сульфогруп, такі барвники добре розчиняються в воді та дисоціюють на іони. Вони можуть взаємодіяти з поліамідними та білковими волокнами шляхом утворення іонних зв'язків між сульфогрупами барвника та іонізованими аміногрупами, а також амідними групами волокна. Барвники першого типу фарбують білкові волокна в сильнокислому середовищі, а другого типу – в нейтральному або слабкокислому середовищі.

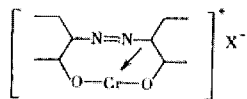


Рисунок 5.19 - Металовмісний барвник складом 1:1

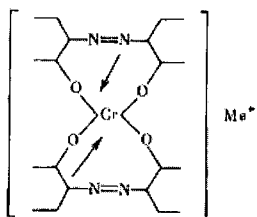


Рисунок 5.20 - Металовмісний барвник складом 1:2

4) Прямі барвники (рис.5.21). В молекулах знаходяться сульфогрупи, що надають барвникам розчинність у воді. Ці барвники мають спорідненість до целюлози. В водних розчинах дисоціюють з утворенням забарвлених аніонів. Компенсуючий катіон – натрій, рідше амоній або калій. Ці барвники без всяких протрав фарбують природні целюлозні та гідроцелюлозні волокна, а також білкові (натуральний шовк) та деякі синтетичні. Фарбування проводять в слабколужному або нейтральному середовищі в присутності електроліту. В целюлозних волокнах барвник утримується за рахунок водневих зв'язків та силами Ван-дер-Ваальса. Прояву останніх сприяють великі розміри молекули барвника, її лінійність та плоска будова. В білкових волокнах – силами іонних зв'язків. Недоліком цих барвників є низька стійкість отриманих забарвлень до мокрої обробки та дії світла. Тому на стадії промивки зазвичай проводять спеціальну обробку текстильного матеріалу з метою зміцнення отриманих забарвлень.

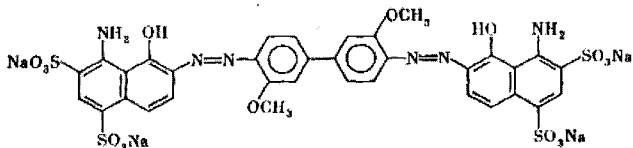
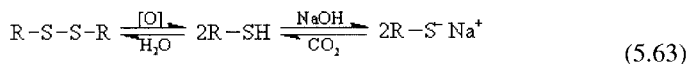
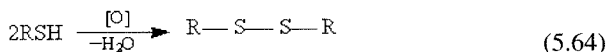


Рисунок 5.21 - Прямий чисто-блакитний

5) Сірчисті барвники. Нерозчинні у воді, містять дисульфідні угруповання -S-S-, що здатні відновлювати сульфідом натрію в лужному середовищі; при цьому барвник переходить в розчинну форму – лейкосполуки за реакцією:



Лейкосполуки сірчистих барвників мають спорідненість до целюлозних волокон та добре ними поглинаються. В вихідну нерозчинну форму лейкосполуки переходять шляхом окислення безпосередньо на волокні за реакцією:



Застосовують сірчисті барвники тільки для фарбування целюлозних волокон. Розчинні в воді похідні сірчистих барвників випускають під назвою тіозолей. Вони забарвлюють целюлозні волокна в лужному середовищі в присутності електроліту. Після закінчення фарбування тіозоль окислює в волокні до вихідного сірчистого барвника.

6) Кубові барвники (рис.5.22). Є нерозчинними у воді барвниками (пігментами), здатними відновлюватися з утворенням похідних (лейкосполук), розчинних в лужному середовищі і володіють спорідненістю до целюлозних волокон. Після фарбування відновлені похідні окислюються у волокні киснем повітря або іншим окислювачем у вихідний нерозчинний барвник. Кубові барвники утримуються у волокні унаслідок своєї нерозчинності і завдяки дії сил Ван-дер-Ваальса. Оскільки відновлення відбувається переважно в лужному середовищі дитіонітом натрію $Na_2S_2O_4$, кубові барвники застосовують головним чином для фарбування целюлозних волокон. Деякі кубові барвники, що здатні відновлюватися в слабколужному середовищі в м'яких умовах, можна застосовувати для фарбування білкових волокон. Розчинні у воді похідні кубових барвників - кубозолі застосовують для фарбування целюлозних, білкових і синтетичних волокон (рис.5.23,5.24). У вихідній формі кубозолі є натрієвими солями сірчанокислих ефірів лейкосполук кубових барвників [34].

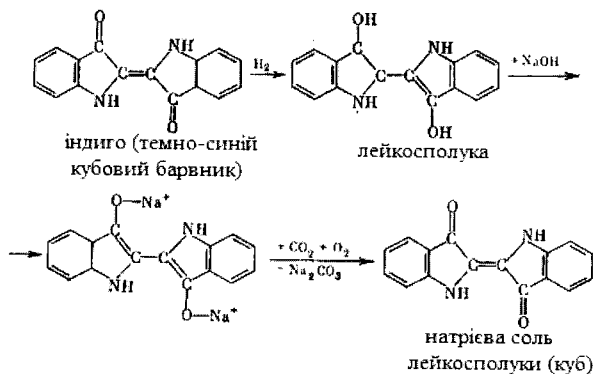


Рисунок 5.22 - Фарбування кубовим барвником індиго

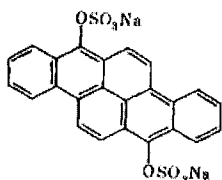


Рис.5.23 - Кубозоль золотаво-жовтий.

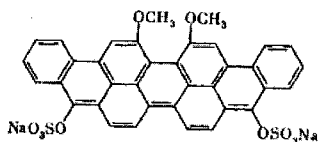


Рис.5.24 - Кубозоль ярко-зелений.

7) Активні барвники (рис.5.25). Є розчинні у воді солі органічних кислот або основ, що містять рухливі (активні) атоми або групи, які у момент фарбування відщеплюються, або активні (що легко розкриваються) зв'язки. Достатньою для закріплення у волокні спорідненістю, як правило, не володіють. В процесі фарбування реагують з функціональними групами волокна і утворюють з ним ковалентні зв'язки в результаті відщеплення активних атомів або груп або розкриття активних зв'язків. Застосовуються для фарбування целюлозних, білкових і деяких синтетичних волокон.

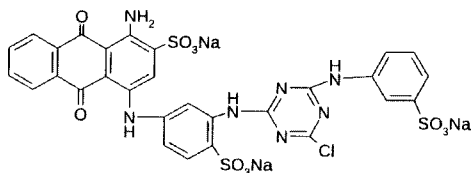


Рисунок 5.25 - Активний яскраво-блакитний.

8) Барвники, що утворюються на матеріалах, що фарбуються (рис.5.26,5.27). Їх випускають у вигляді проміжних продуктів, з яких

барвники синтезуються у момент фарбування безпосередньо в матеріалі, що фарбується. До них відносяться азогени, компоненти для окислювального фарбування хутра (аніліновий чорний, його аналоги), фталоціаногени і кубогени. Азогени, аніліновий чорний, фталоціаногени, кубогени використовують переважно при фарбуванні целюлозних матеріалів.

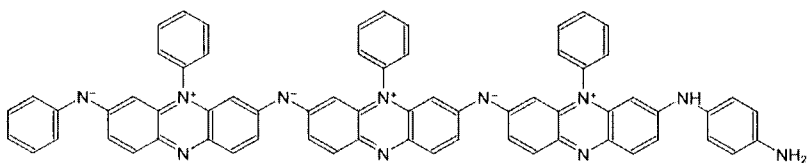


Рисунок 5.26 - Аніліновий чорний

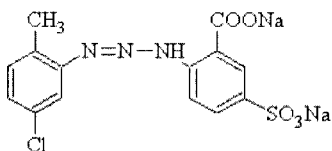


Рисунок 5.27 - Азоген діазамін червоний

9) Дисперсні барвники (рис.5.28,5.29). Є нерозчинними або слабкорозчинними у воді барвниками, що забарвлюють гідрофобні волокна (ацетатні, синтетичні) з водних дисперсій. Процес фарбування полягає в мимовільному переході недиссоційованих молекул барвника з фарбувальної ванни в волокно, що фарбується. Оскільки барвник погано розчиняється у воді, процес ведуть найчастіше при температурах вище 100 °С.

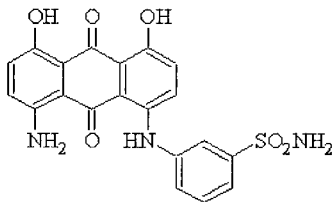
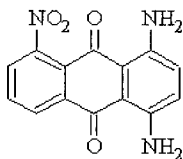


Рис.5.28 - Дисперсний фіолетовий Рис.5.29 - Дисперсний синій світлостійкий

10) Пігменти і лаки (рис.5.30). Нерозчинні у воді, застосовуються для фарбування і друкування текстильних матеріалів з будь-яких видів волокон шляхом закріплення пігменту на волокні за допомогою спеціальних в'язучих речовин. Їх використовують також для приготування малярних і

друкарських фарб, фарбування гуми, пластичних мас, хімічних волокон у момент їх виготовлення, паперових і олівцевих мас; у всіх цих матеріалах пігменти закріплюються шляхом механічного розподілу в масі полімерів.

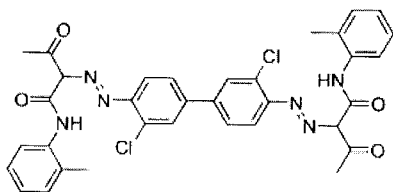


Рисунок 5.30 - Жовтий пігмент

11) Барвники, розчинні в органічних середовищах (жиророзчинні, спирторозчинні, ацетонорозчинні) (рис.5.31). Є нерозчинними у воді барвниками, що застосовуються для фарбування відповідних органічних речовин (вуглеводнів, воску, жирів, спиртів), синтетичних волокон в масі, пластичних мас, гуми.

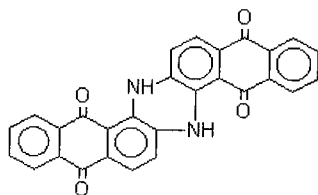


Рисунок 5.31 - Індантреновий синій, ацетонорозчинне похідне антрахінону

5.4.2 Склад стічних вод

Технологічний процес виробництва синтетичних барвників складається з двох стадій: отримання проміжних продуктів та барвників. Основною сировиною для виробництва барвників є ароматичні вуглеводні, які одержують з кам'яного вугілля і нафти - бензол, толуол, ксилоли, нафталін, антрацен тощо. В якості допоміжної сировини використовують різноманітні органічні та неорганічні речовини: метиловий та етиловий спирти, водень, хлор, фосген, сірчану, соляну, азотну, оцтову та інші кислоти, каустичну кальциновану соду, сірководень, сульфід натрію, сульфід металів. Застосовуючи хімічні реакції нітрування, діазотування, галогенування, сульфування тощо, ароматичні вуглеводні перетворюють на складніші проміжні сполуки, з яких синтезують барвники. При синтезі барвників до 90 % неорганічної та до 30 % органічної сировини переходить в стічні води, які утворюються загалом на стадії фільтрування проміжних та цільових

продуктів, а також в процесі мийки технологічного устаткування, комунікацій, підлог. В цих стоках поряд з відходами вихідної сировини міститься близько 10 % всієї виробленої кількості барвників, що обумовлює їх високу кольоровість.

Питомий об'єм стічних вод, що утворюються на стадії фільтрування, складає 8 – 40 м³ на 1 тону готового продукту. Характерною особливістю цих стоків являється високий вміст мінеральних солей – 150-300 г/дм³ (в основному хлоридів натрію або калію) та фарбувальних речовин – до 15 г/дм³. Фільтрати деяких марок барвників містять ще іони важких металів.

Стічні води від промивки технологічного устаткування та мийки підлог менш забруднені, але вони так же інтенсивно забарвлені, містять 0,3 – 2,5 г/дм³ органічних речовин, основну частину яких складають напівпродукти та барвники, і до 4 г/дм³ неорганічних солей; їх утворюється значно більше, ніж фільтратів, – 160 м³ на тону готового продукту.

В шкіряному та хутровому виробництвах крім барвників застосовують і інші різноманітні хімічні речовини: кислоти та луги (обумовлюють суттєві коливання рН), солі хрому (в концентраціях 8, 50, 1000 мг/дм³), солі міді, таніди та синтетичні дубителі (в т.ч. феноли), гліцерин, скипидар, ПАР, обробні препарати. Це висококонцентровані стоки по органічним забрудненням: ХСК = 3200 мг/дм³, а від обробних операцій – 18000 мг/дм³, включаючи до 3150 мг/дм³ ПАР. Стоки надходять разом з відпрацьованими робочими розчинами та промивними водами в каналізацію, де розділяються на два потоки: висококонцентровані стоки фільтратів готової продукції та сильно забруднені води від промивки обладнання, миття підлог, приміщень.

Характеристика деяких категорій забарвлених стічних вод приведена в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 - Характеристика деяких категорій забарвлених стічних вод

Показники забруднень, мг/дм ³	Стічні води					
	фарбувально-обробних фабрик		виробництво товарів побутової хімії		виробництво барвників	
	бавовняної	вовно-прядильної	чорнила, кольорової туші	гуаші	в фільтрах	після промивних операцій
рН	8,6-11,2	6,2	6,5-8	6,1-7,2	6,5	8,5
ХСК	450-1000	538	1500-3000	1420-2050	16500	1000
БСКп	175-400	261	-	-	1800	130
ПАР	до 50	20	-	8,7	-	-
Зважені речовини	160-450	124	68-80	900-12880	-	-
Сухий остаток	1500-2500	1270	210-400	560-687	216000	2600
Хлориди	120-400	-	-	20-80	125000	1200
Хром	-	До 8	-	-	До 600	-
Феноли	-	-	2-7	8-18	-	-

5.4.3 Вплив барвників та супутніх забруднень на водоохоронні об'єкти

Барвники всіх класів, крім сірчистих, є важко біохімічно окислювальними сполуками. Їх відносять до отрут локальної дії, що мають токсичну та пригнічуючу дію на мікроорганізми. Забарвлення – елемент забруднення, що впливає на кисневий режим водойми та порушення процесів фотосинтезу. Крім того, в стоках фарбувальних виробництв виявлені ядовиті (фенольні сполуки, ізомери аніліну) та канцерогенні речовини (вінілхлорид, бензидин, нафтіламін); деякі із органічних забруднень (нітробензол, хлороформ) є отрутами.

Шкода, що наноситься скидом забарвлених стічних вод (в першу чергу, анілінфарбувальних підприємств) в водойми також проявляється в підвищеній мінералізації, а це негативно впливає на смакові якості води при використанні джерела для питних цілей. Крім того, збільшення мінералізації може пригнічувати біохімічне життя в водоймі: особливо сильний вплив при цьому надають барвники, в склад яких входять кобальт і хром.

Дослідженнями впливу різних барвників на фізико-хімічні властивості води, що оцінені по значенням БСК₅, ХСК, вмісту кисню та процесу мінералізації різноманітних форм азоту, встановлено, що прямі барвники важко розкладаються і протягом 20 діб їх вміст в воді зменшується на 5-10 %, для основних барвників цей показник сягає 50-80 %. Показово, що барвники при концентрації більше 0,1 мг/дм³ впливають на кисневий режим води, БСК₅, ХСК та особливо на процеси амоніфікації та нітрифікації в воді. Визначені гранично допустимі концентрації (ГДК) барвників, що не впливають на процеси самоочищення води, які складають 0,001 мг/дм³.

Більшість барвників в концентрації більше 25 мг/дм³ сповільнюють хід біохімічної очистки стічних вод – це значення прийнято як ГДК в стоках перед централізованими станціями аерації. Зниження вмісту барвників на цих станціях складає в середньому 60-80 %, а БСК – 87 %, що забезпечується в основному сорбцією завислими речовинами при первинному відстоюванні та активним мулом або біоплівкою в біоокислювачах.

Сірчисті барвники в процесі біохімічної очистки стічних вод знебарвлюються майже повністю за рахунок сорбційних явищ та окислення. Інтенсивність забарвлення знижується на 74-90 %.

Присутні в забарвлених стоках ПАР, володіючи специфічними фізико-хімічними властивостями піноутворення, емульгування, солюбілізації, також завдають великої шкоди водоймі. Піноутворення погіршує природну аерацію водойм та сповільнює процеси їх самоочищення, солюбілізуючі властивості ПАР підвищують розчинність в воді інших речовин. Всі ПАР здатні емульгувати нафтопродукти, жири, масла ті підвищувати стабільність їх емульсій в водоймах. Крім того, ПАР за рахунок синергічного ефекту підсилюють токсичність інших речовин, спільно присутніх у воді. Багато ПАР в концентраціях, що не перевищують 10 мг/дм³, викликають отруєння риб в результаті їх акумуляції в зябрах та порушення газообміну.

В питній воді по Міжнародному стандарту ГДК аніонних ПАР складають $0,2 \text{ мг/дм}^3$, а по нормам, встановленим в Україні, для водойм господарчо-питного та культурно-побутового водокористування - $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Піноутворення, що викликається ПАР, певною мірою знижує ефективність роботи очисних споруд. В значній мірі це впливає на аеротенки, де разом з утвореною піною виноситься із робочої зони активний мул, що веде процес біоокислення. Вплив ПАР на процеси очистки стічних вод визначається також зниженням ефективності відстоювання, гальмуванням біохімічних процесів: сорбуючись мікроорганізмами, вони порушують їх розвиток та блокують розпад цілого ряду органічних сполук; акумулюючись а осаді, біоплівці або активному мулі, пригнічують збродження та знижують газовиділення в метантенках.

Ступінь біохімічного розкладу ПАР всебічно вивчена. По ступеню розкладу в аеробних умовах встановлені наступні ГДК для ПАР в стічних водах, направлених на споруди біохімічної очистки: біохімічно м'які аніони - 20 мг/дм^3 , неіоногенні - 50 мг/дм^3 ; проміжні аніони та неіоногенні - 20 мг/дм^3 . Ефективність біоокислення цих ПАР відповідно складає 80, 90, 60 і 75 %.

5.4.4 Методи очистки стічних вод від барвників

Вирішення проблеми зниження кількості стічних вод, що очищуються, особливо гостро стоїть для фарбувально-обробних фабрик, на яких утворюються значні об'єми стічних вод, що складають для деяких підприємств більше 40000 м^3 за добу.

Відповідно до нерівномірності притоку різко змінюються і головні показники фізико-хімічного складу стічних вод фарбувально-обробних виробництв: вміст завислих речовин - від 40 до 232 мг/дм^3 , ХСК - від 252 до 2300 мг/дм^3 , рН - від 3,3 до 7,3.

Всі відомі методи фізико-хімічного очищення розглянутої категорії стічних вод можна розділити на 3 головні групи.

Перша група механо-хімічних методів забезпечує вилучення забруднень шляхом переведення їх в осад або флотошлам шляхом сорбції на пластівцях гідроксидів металів, що утворюються при реагентній обробці стічних вод. Методам цієї групи (коагуляції, реагентній напірній флотації, електрокоагуляції та іншим) притаманні наступні недоліки: невисока ступінь очистки, особливо по знебарвленню; необхідність емпіричного підбору реагентів або матеріалу електроду, що ускладнює обробку суміші стоків з складом, який часто змінюється; складність в автоматизації дозування реагентів; утворення значної кількості вологих осадів або флотошламу і необхідність у додаткових спорудах для їх зневоднення, а також складування або захоронення, що не виключає можливості забруднення ґрунтів і підземних водоносних горизонтів.

Друга група включає сепаративні методи, такі як сорбція на активному вугіллі і макропористих іонітах, зворотній осмос, ультрафільтрація, пінна

сепарація, електрофлотація. Ці методи, виключаючи два останніх, забезпечують високу ступінь очистки стічних вод, проте вимагають попередньої механо-хімічної обробки з метою видалення нерозчинних домішок, що тягне за собою всі недоліки, які притаманні першій групі методів. Крім того, вони складні в апаратурному оформленні, мають високу собівартість очистки. Їх застосування може виявитися рентабельними в технологічних системах замкнутого водопостачання промислових підприємств.

Третя група об'єднує деструктивні методи, які базуються на окислювально-відновних реакціях, ініційованих різноманітними фізико-хімічними процесами. Така очистка дозволяє змінювати структуру органічних барвників аж до порушення їх будови з наступним глибоким їх розщепленням до більш простих, легкоокислювальних органічних продуктів або мінеральних сполук, а також забезпечує повну деградацію ПАР з втратою їх поверхнево-активних властивостей.

Деструктивні методи мають ряд істотних переваг в порівнянні з розглянутими вище методами очистки. Це, в першу чергу, їх висока ефективність і технологічність, компактність і простота автоматизації та управління. В більшості випадків при їх реалізації не продукуються осади, в очищену воду не вносяться додаткові забруднювачі, що у вигляді хлоридних, сульфатних та інших іонів характерні для реагентних методів обробки.

Попередня очистка стічних вод. Специфічним забруднювачем стічних вод фарбувально-обробних фабрик є волокнисті домішки – пух, волокно, обривки тканин. Найбільша кількість волокна потрапляє в стічні води від газообпалювальних машин, при розшліхтуванні і промивці тканин, відбілюванні та фарбуванні волокна.

На даний час в проектах каналізації фабрик для вловлювання волокна передбачується установка решіток в колодязях з гідравлічним затвором на випусках каналізації з будинків. Ефективність затримки волокна недостатня, а необхідність систематичної ручної очистки решіток ускладнює експлуатацію системи.

Для полегшення видалення волокна із стічних вод можливо застосування дискового волокновловлювача з пневматичним відсмоктувачем домішок, затриманих перфорованим диском, що повільно обертається, який розміщено під кутом 30° до горизонтальної площини.

Метод пінної флотації. Суть методу полягає в молекулярній взаємодії забруднень води з бульбашками тонкодиспергованого повітря і спливанні утворених систем на поверхню води, що очищується. Якщо один або декілька компонентів розчину є ПАР, то на поверхні розділу фаз встановлюється інша концентрація цих речовин, ніж в самому розчині. При продувці повітря через розчин ПАР накопичуються на поверхні розділу фаз.

Пінна флотація, таким чином, може використовуватися і для видалення оброблюваних препаратів і барвників. На процес пінної флотації найбільший вплив мають питома витрата повітря, концентрація ПАР, способи

диспергування повітря, ступінь дисперсності його бульбашок і тривалість контакту з водою. Ефективність процесу покращується при певному підвищенні концентрації ПАР, але при надлишковому їх вмісті збільшується об'єм піни і знижується ефект очистки. Зі збільшенням ступеню дисперсності бульбашок ефективність процесу збільшується, а тривалість – знижується.

Піна, що утворилася в процесі флотації, термодинамічно нестійка і розкладається з різною частотою. Чим менша дисперсність бульбашок повітря і вище піноутворююча здатність ПАР, тим стійкішою буде піна. Об'єм конденсату піни складає 3 – 6 % від кількості води, що очищується. Концентрація забруднень в конденсаті в 5 – 15 разів вище, ніж у вихідній воді.

Конденсат піни при флотації стічних вод фарбувально-оброблювальних фабрик має інтенсивність забарвлення по розбавленні до безбарвної порядку 1:10 – 1:1500, сухий залишок – 2000 – 4000 мг/дм³, ХСК – від 2500 до 3000 мг/дм³ і містить 800 – 1500 мг/дм³ зважених речовин.

Хімічні методи. Хімічна очистка стічних вод проводиться із застосуванням коагулянтів і допоміжних речовин – флокулянтів і адсорбентів. В якості коагулянтів застосовують солі трьохвалентних металів – сульфат алюмінію, сульфат та хлорид заліза, гідроксохлориди алюмінію та інші, що утворюють в результаті гідролізу малорозчинні гідроксиди.

Коагуляція гідроксидів алюмінію або заліза із сорбованими колоїдними і випадання їх в осад разом з адгезійно зв'язаними зваженими речовинами відбувається під дією розчинних у воді електролітів. Ефективність процесу в значній мірі залежить від аніонного складу води, так як для позитивно заряджених гідроксидів коагулюючими іонами є аніони.

Для прискорення розділення твердої і рідкої фаз у воді, що очищується, вводять флокулянти – розчинні у воді природні або синтетичні високомолекулярні сполуки (крохмаль, альгінат натру). Для кожного флокулянту в залежності від складу забруднення води, що очищується, існує певна оптимальна величина дози, яка складає зазвичай 0,1 – 1% від маси твердої фази.

Можливо також значно інтенсифікувати процеси хімічної очистки стічних вод шляхом застосування речовин з високими адгезійними адсорбційними властивостями – високодисперсних алюмосилікатів – асканіту, бентоніту, монтморилоніту та інших. Володіючи розвинутою поверхнею і великим адсорбційним потенціалом, вони сорбують молекулярно-розчинні речовини, а також сприяють видаленню колоїдних завислих речовин за рахунок високої адгезії поверхні частинок. Адгезійний вплив цих речовин визначається наявністю дискретних енергетичних рівнів і загального значного заряду поверхні мінеральних часток.

Хімічна очистка стічних вод складається з наступних операцій: усереднення стічних вод по їх витраті та концентрації; регулювання величини рН; попереднє відстоювання (при необхідності); введення реагентів у змішувач-реактор; відстоювання для видалення продукту реакцій.

Відносно низький ефект хімічної очистки пояснюється тим, що коагуляція зачіпає колоїдну частину забруднень, меншою мірою торкаючись молекулярно-розчинених компонентів забруднення. Єдиним ефективним реагентом хімічної очистки стічних вод фарбувально-оброблювальних фабрик є хлорне вапно в дозах по активному хлору 150 мг/дм³ і більше. При знебарвленні стічних вод на 95 – 100 % і зниженні ХСК на 25 – 70 % отримують 3 – 4 % осаду від кількості води, що очищується.

Біохімічна очистка стічних вод. В процесі біохімічної очистки стічних вод розрізняють дві стадії, які протікають з різною швидкістю: адсорбцію тонко дисперсних і розчинних домішок із стічних вод поверхнею тіла мікробів і руйнування адсорбованої речовини всередині клітини при протіканні в ній хімічних процесів окислення і відновлення. Приріст біомаси мікробів за рахунок витрати ними частини органічної речовини на будову клітин залежить від співвідношення між кількістю біохімічно окислювальної органічної речовини стічних вод, що виражається величиною БСК, і загальною кількістю органічної речовини стічних вод, що виражається величиною ХСК. Чим більше це співвідношення, тим повніше відбувається очистка стічних вод. При цьому більша частина органічної речовини витрачається на енергетичні потреби мікробів і менша частина – на приріст біомаси.

Характерною властивістю стічних вод фарбувально-обробних фабрик в порівнянні з побутовими стічними водами є більш низька швидкість споживання кисню і менший приріст біомаси.

Для сучасної очистки виробничих і побутових стічних вод фарбувально-обробних фабрик застосовуються аеротенки-змішувачі, в яких вода, що очищується, подається децентралізовано по довжині першої половини споруди, а зворотній активний мул – зосереджено на початку аеротенку. Випуск очищеної води в суміші з мулом відбувається в протилежному кінці аеротенка.

Аеротенки-змішувачі складаються з двох відділень: в одному відділенні – власне аеротенк – відбувається сорбція і наступна мінералізація легко окислювальних органічних речовин; в другому відділенні – регенераторі – відбувається окислення сорбованих мулом речовин і відновлення його нормальної активності.

При сучасній очистці побутових і виробничих стічних вод допускається підвищення активної реакції води до величини рН=9,2; вміст біогенних елементів: амонійного азоту 5 – 15 мг/дм³, мінерального фосфору 1 – 3 мг/дм³, хрому – 0,1 мг/дм³, сульфідів – до 25 мг/дм³.

На спорудах біохімічної очистки суміш виробничих і побутових стічних вод очищається до ХСК на 40 – 60 %, по ВПК – на 80 – 90 % і по кольоровості – на 60 – 90 %. Для видалення залишків забруднень біохімічно очищеної води доводиться застосовувати інші методи (фільтрація через пісок, мікрофільтри, біологічні ставки, метод пінної флотації і обробка озоном).

Технологічна схема очистки стічних вод від барвників і ПАР. На рис.5.32 представлена технологічна схема очистити стічних вод, що містять барвники і ПАР. Стічні води надходять в усереднювач 1, що дозволяє подавати на очисні споруди воду відповідного складу. Із усереднювача насосом 2 стічна вода подається у флотатор 3. Піна із флотатора відводиться в піногасник 4. Після сепарації ПАР стічна вода надходить в реактор 12, в який подається розчин коагулянту та вапнованого молока. На утворених пластівцях гідроксиду алюмінію або заліза сорбуються домішки, що залишилися у воді після пінної сепарації. Для відділення пластівців гідроксиду стічну воду направляють на відстійник 13, а потім на двошарові вугільно-кварцеві фільтри 9,10. Потім вода відправляється в установку озонування 7 та повторно використовується в технологічних операціях. Піноконденсат із піногасника надходить в реактор 5, в який при перемішуванні подають суспензію глини. Піноконденсат перемішується протягом 10 хвилин і надходить в відстійник 6, де вода відділяється від глини та повертається в усереднювач. Глинистий шлам та шлам після коагуляції зневоднюється на вакуумфільтрі 8.

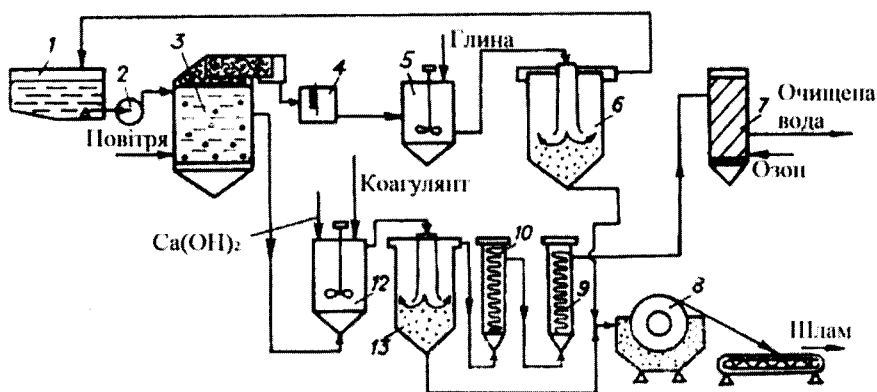


Рисунок 5.32 - Технологічна схема очистки стічних вод від барвників і ПАР

1 – усереднювач; 2 – насос; 3 – флотатор; 4 – піногасник; 5, 12 – реактор; 6, 13 – відстійник; 7 – установка озонування; 8 – вакуумфільтр; 9,10 – вугільно-кварцеві фільтри.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 5.4

1. На яких фізико-хімічних процесах ґрунтується фарбування волокнистих матеріалів?
2. Які волокна забарвлюють кислотні та основні барвники?
3. Які властивості мають протравні барвники?

4. В чому причина фарбування целюлозних волокон прямими, кубовими та сірчистими барвниками?
5. Для фарбування яких волокон застосовують активні барвники?
6. Як відбувається процес фарбування волокон пігментами та дисперсними барвниками?
7. Як можна охарактеризувати склад стічних вод виробництва барвників?
8. Які хімічні речовини присутні в стічних водах шкіряного та хутряного виробництва?
9. Як впливають барвники та супутні забруднення на водоохоронні об'єкти?
10. Які застосовують методи для очищення стічних вод від барвників?

5.5 ОЧИСТКА СТІЧНИХ ВОД ПІДПРИЄМСТВ ШТУЧНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ ВОЛОКОН

5.5.1 Загальні відомості та класифікація хімічних волокон

Хімічні волокна поділяють на дві великі групи: штучні та синтетичні волокна. Штучні волокна отримують на основі природних полімерів, а саме: целюлози (віскозне волокно), її ефірів (ацетатне волокно), а також на основі тваринних і рослинних волокон (штучні білкові волокна).

Серед синтетичних виділяють:

- поліамідні волокна (капрон, нейлон);
- поліефірні волокна (лавсан);
- поліуретанові волокна (поліформальдегід);
- карбоцепні волокна (ПВХ, ПВА, поліакрилонітрил);
- поліолефіни: поліетиленові, поліпропіленові волокна, поліфен (тефлон, на основі похідних фторетилену).

Виробництво хімічних волокон є одним з найбільших за обсягом продукції, що випускається, так як вони застосовуються в багатьох сферах промисловості, а також при отриманні товарів широкого споживання. Зокрема, отримують штучний шовк, штапельні волокна, корд, а також капрон, нейлон, лавсан, синтетичний азбест, скловолокно, мінеральну вату і целофан. В промисловості хімічне волокно випускають у вигляді моноволокон, джгутів та штапелю.

При виробництві штапелю волокна, що виходять з осаджувальної ванни, не скручуються, а збираються в джгутики поздовжньо складених елементарних ниток. Джгутики, що виходять з різних прядильних місць, об'єднуються в джгут та розрізаються або розриваються на відрізки довжиною 40-150 мм.

Штучне волокно отримують в Україні переважно з ялини, яка містить 45 % целюлози, а також соломи або очерету. З 1 м³ деревини можна виготовити 200 кг целюлози або 160 кг віскозного волокна. З тони целюлози отримують до 4 тис. м³ шовкової тканини. Синтетичні волокна (капрон, нейлон) добувають шляхом синтезу простих вуглеводнів. Виробництво

хімічного волокна в Україні зосереджене на п'яти великих підприємствах - Чернігівському, Київському, Черкаському, Житомирському і Сокальському (Львівська обл.) комбінатах ВАТ "Хімволокно". В Україні виробляється близько 40 тис. т хімічних волокон за рік. Більшість існуючих підприємств являють собою комбінати, що випускають кілька видів волокна. В даний час будуються також спеціалізовані підприємства з виробництва одного з названих видів волокна, переважно корду і штапелю.

Виробництво хімічних волокон пов'язано зі споживанням великої кількості води і утворенням стічних вод, що містять значну кількість шкідливих домішок.

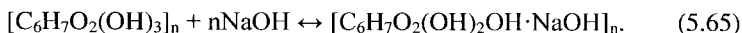
Загальне споживання води на окремих підприємствах хімічних волокон досягає 500 тис. м³/добу (в тому числі свіжої 100 тис. м³/добу), кількість стічних вод 90 тис. м³/добу.

Вода при виробництві хімічних волокон витрачається на приготування прядильних та інших технологічних розчинів, обробку готової продукції та охолодження обладнання. Підвищені вимоги до води, що споживається, викликають необхідність її очищення, пом'якшення або повного знесолення; використання в технологічних процесах води, що не відповідає цим вимогам, призводить до зниження якості продукції.

5.5.2 Основи отримання штучних волокон

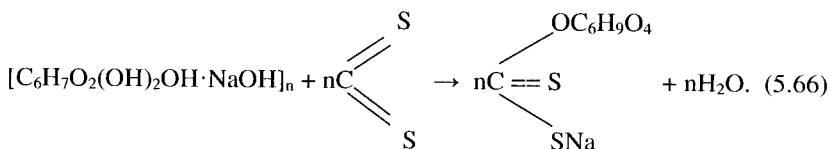
Виробництво віскозних волокон та целофану. Випуск віскозних волокон становить близько 50% всіх хімічних волокон. Подальший розвиток промисловості віскозних волокон в значній мірі визначається проблемою знешкодження викидів виробництв, скорочення питомої витрати мінеральної сировини і води та захисту водоймищ і атмосфери від забруднень. Зменшення витрати води в промисловості віскозного волокна і відповідно кількості стічних вод на цих підприємствах є одним з найважливіших завдань, що визначають можливість розвитку виробництва віскозних волокон.

Технологічний процес отримання віскозних волокон включає три основні стадії: приготування віскози, формування і обробку волокна [35]. При обробці деревинної целюлози 18-20 %-им розчином гідроксиду натрію (процес мерсеризації) утворюється лужна целюлоза:

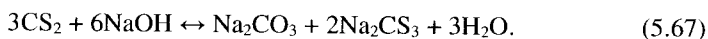


Процес здійснюється при 45-60 °С протягом 15-30 хв. Потім лужну целюлозу віджимають від надлишку їдкого натру, який прямує на регенерацію в електродіалізних установках, після чого знову направляється на мерсеризацію. Відпрацьований розчин, що містить невелику кількість лугу і низькомолекулярні фракції целюлози (геміцелюлози), подають на очистку. Далі лужну целюлозу подрібнюють і витримують при температурі 20-22 °С протягом 24-50 год. У цьому процесі, який називають переддозріванням, в результаті окислення в лужному середовищі киснем повітря знижується

ступінь полімеризації целюлози, що дозволяє в широких межах регулювати в'язкість одержуваного потім прядильного розчину. Після цього деструктована лужна целюлоза обробляється під вакуумом сірковуглецем в кількості 28-50 % від маси целюлози протягом 1,5-2,5 год. при 22-30 °С (ксантогенування целюлози). В результаті реакції отримують помаранчево-жовтий ксантогенат целюлози у вигляді силкої речовини, який на відміну від вихідної целюлози добре розчиняється в 5-8 %-ому розчині їдкого натру. Утворений в'язкий розчин називається віскозою. Реакція ксантогенування протікає за схемою:



В утвореному розчині ксантогенату целюлози (віскозі) міститься 6-10 % целюлози, 5-8 % їдкого натру, 80-84 % води і 2 % сірковуглецю. Значна кількість сірковуглецю витрачається на побічні процеси з утворенням тіокарбонату натрію:



Для визрівання віскози розчин ксантогенату очищують від різних механічних домішок шляхом фільтрування на рамних фільтр-пресах і витримують 24-60 год. при встановленій постійній температурі 14-17 °С. За цей час бульбашки повітря, що потрапили в розчин, повільно виділяються з нього: відбувається обезповітрявання. Підготований прозорий жовтуватий розчин віскози після фільтрації і обезповітрявання направляється на формування мокрим способом (рис.5.33), яке полягає в продавлюванні його через фільтру з отворами малого діаметру до 0,06 мм (у разі отримання целофану - через тонку щілину) в осаджувальну ванну (розчин, що містить сірчану кислоту (80-150 г/дм³), сульфати натрію (160-320 г/дм³) і цинку (10-100 г/дм³), а в ряді випадків добавки поверхнево-активних речовин). Вміст компонентів у ванні залежить від виду продукції, що випускається. Для формувань целофану застосовується двокомпонентна осаджувальна ванна, що містить сірчану кислоту і сульфат натрію. Кількість отворів у фільтрі становить 3-15 тис., при виробництві штапельного волокна – 20-40 тис [36].

При контакті струменів віскози, які вичавлюються з отворів фільтру, з розчином осаджувальної ванни відбувається: 1) коагуляція віскози під дією електролітів; 2) розкладання ксантогенату целюлози в результаті впливу кислоти:

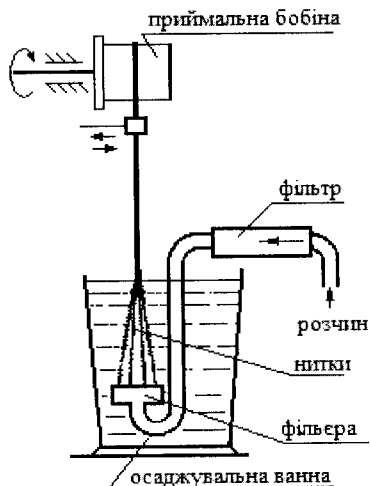
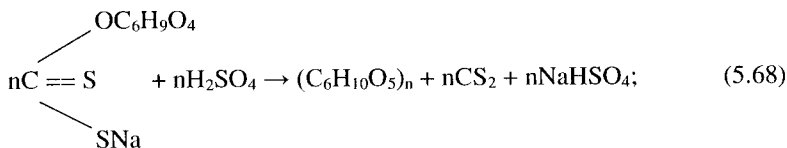


Рисунок 5.33 - Формування ниток з розчину мокрим способом на центрифугальній прядильній машині



3) розкладання різних сірчистих домішок, що знаходяться у віскозі, з виділенням H_2S і CS_2 . Розчин безупинно витікає на регенерацію і потім знову подається в осаджувальну ванну. Тонкі волокна або плівка, що складаються з регенованої целюлози, натягуються і укладаються.

При розкладанні віскози осаджувальна ванна збагачується сульфатом натрію, сірковуглецем, сірководнем, сульфідами, тіокарбонатами, сіркою і водою. Крім того, ванна забруднюється механічними домішками і залізом внаслідок корозії металевих деталей.

Основна кількість сірковуглецю і сірководню у вигляді газоповітряної суміші відсмоктується вентиляторами. Нитка, що виходить з осаджувальної ванни, забирає значну кількість осаджувальної ванни і не може бути використана без попередньої обробки. У відділенні обробки отримане волокно промивається пом'якшеною водою для видалення кислоти і сульфатів. Подальша обробка волокна складається з наступних операцій: обробка слабким розчином лугу для видалення сірки (десульфурція), потім - слабким розчином кислоти (кислівка) для видалення важкорозчинних солей; відбілювання волокна гіпохлоритом натрію в кислому середовищі або

перекисом водню в слабколужному середовищі з гідроксидом натрію для видалення заліза і інших забарвлюючих домішок. Далі волокно замаслюється, що надає йому необхідну м'якість, еластичність, слизькість і покращує здатність нитки перероблятися в готові вироби. Для скорочення витрати води при обробці волокна її використовують багаторазово.

При отриманні целофану проводиться додаткова пластифікація плівки гліцерином і обробка антиблоком.

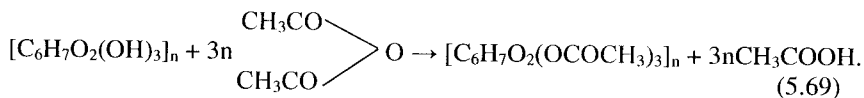
Забарвлюють віскозне волокно зазвичай в масі (тобто барвник уводять у масу полімеру перед формуванням волокна) органічними пігментами - азопігментами, кубозолями, сажею, що виготовляються у вигляді водних паст з домішками диспергуючих речовин. Для фарбування штапельного волокна використовують також сірчисті барвники.

Основна кількість води споживається при процесах формування, пластифікації та обробки волокна. Одночасно утворюється велика кількість стічних вод.

Заклучні операції отримання волокна - сушка, крутка і упаковка - вже не пов'язані з водоспоживанням та утворенням стічних вод.

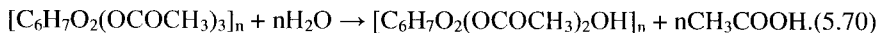
Виробничі стічні води утворюються в результаті скидання шламу при відстоюванні та електродіалізі віджимного луку (*лужний стік*), мийці фільтрполотен (*віскозний стік*), скиданні відпрацьованої відмивної води (*кислий стік*), скиданні охолоджуючої води при вакуум-випаровуванні і кристалізації сульфату натрію, мийці обладнання та підлог, а також за рахунок витоків і переливів розчинів.

Технологія отримання ацетатного волокна. Вихідною сировиною для його виробництва є ацетати целюлози, які утворюються при ацетилюванні целюлози оцтовим ангідридом в присутності сірчаної кислоти як каталізатора:



Для цього проводять процес активації целюлози, при якому отримують спочатку 25 %-ву завись целюлози в 80 %-вій оцтовій кислоті, а потім 80 %-ву кислоту витісняють крижаною оцтовою кислотою на фільтрувальному агрегаті. Продуктом ацетилювання є первинний ацетат - триацетат целюлози, який погано розчиняється в більшості органічних розчинників та сполучається з пластифікаторами. Для отримання волокна триацетат целюлози розчиняють у метиленхлориді або суміші метиленхлориду із спиртом (95:5). Також його використовують для виробництва кіноплівки. Триацетатне волокно формують з прядильного розчину мокрим способом в осаджувальній ванні з метанолу при 20-30 °C [36].

Для підвищення розчинності первинний ацетат частковим омиленням переводять в вторинний ацетат - діацетат целюлози:



Для цього після закінчення ацетилювання до розчину додають воду або розведену оцтову кислоту. Осаджують з розчину вторинний ацетат, теж додаючи воду або розведену оцтову кислоту (10%). Відходом цієї операції є 35 %-ва оцтова кислота, яку регенерують. Осаджений ацетат відмивають, віджимають на центрифугі і сушать (іноді подрібнюють).

Ацетатне волокно використовується для виготовлення фільтрувальної тканини в мембранних процесах, а також сигаретних фільтрів.

Після відокремлення оцтової кислоти ацетилцелюлоза розчиняється в суміші ацетону і спирту (85:15) або ацетону і води (95:5). Після фільтрації і обезповітрявання прядильний розчин направляється на формування волокна сухим способом (рис.5.34). Він полягає в тому, що нагрітий прядильний розчин продавлюється через фільтри у вигляді тонких цівок, що падають вертикально вниз в шахти прядильної машини висотою 3,5-6 м, в які протитоком подається чисте повітря, нагріте до 55-70 °С, що забезпечує випаровування розчинника. При сухому методі у фільтрі буває 24-120 отворів для текстильного волокна, 250-400 – для штапельного волокна. Цівки розчину, які затверділи, перетворюються на тонкі і гнучкі волокна, які внизу з'єднуються в загальну нитку. Сформована нитка на виході з шахти направляється в текстильний цех для трошіння, крутки, перемотування і обробки замаслюючими препаратами.

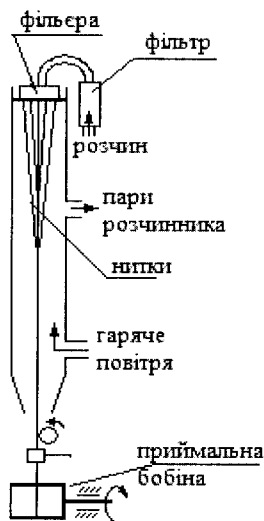


Рисунок 5.34 - Формування ниток з розчину сухим шляхом

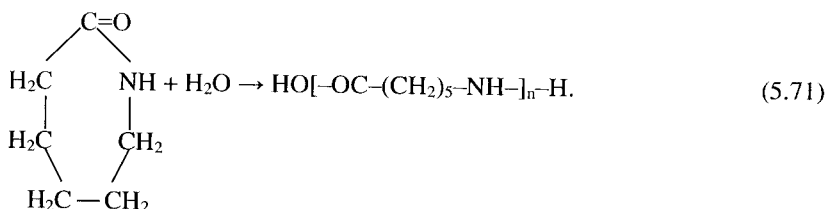
Ацетатне волокно фарбують переважно ацетонорозчинними, дисперсними барвниками. Забарвлені в масі ацетатні волокна відрізняються стійким забарвленням при мокрій обробці, що неможливо при фарбуванні волокон звичайним шляхом.

Вода в цьому виробництві витрачається в порівняно невеликих кількостях на охолодження устаткування і мийку підлог; в цехах регенерації - на охолодження трубчастих холодильників і теплообмінників.

Таким чином, в основних цехах забруднені промислові стоки практично не утворюються, крім невеликої кількості стоків при митті підлог; в цехах ректифікації (процес включає адсорбцію парів розчинника на активному вугіллі, десорбції і поділу конденсату ректифікацією) і рекуперації забруднені стічні води утворюються при частковому скиданні забрудненого конденсату абсорберів при поглинанні парів розчинника і ректифікаційних колон.

5.5.3 Отримання синтетичних волокон

Виробництво поліамідного волокна. Поліамідне волокно капрон отримують зі смоли капрон, вихідною сировиною для якої є капролактam. Останній виробляється у вигляді білого порошку з фенолу, бензолу або циклогексану. Капролактam розчиняють у воді при підвищених температурах. У воду вводять близько 1% оцтової кислоти як стабілізатора, який регулює молекулярну масу полімеру. Потім розчин фільтрується і подається на полімеризацію в сталевий автоклав. Процес полімеризації здійснюється в атмосфері чистого азоту при 250 ° C та 1,5 МПа протягом 10-11 год. При високій температурі вода розкриває кільце капролактаму з утворенням полікапролактаму (капрону):



В процесі полімеризації рідка маса поступово густіє. Готову смолу видавлюють за допомогою азоту 0,3-0,4 МПа через випускний отвір в жолоб з холодною водою (10-12 °C), де полімер швидко застигає. У виробництві волокна капрон після відмивання волокна утворюється значна кількість стічних вод, що містять мономер капролактаму.

Фарбування поліамідних волокон переважно здійснюють у масі. Основний асортимент барвників для поліамідних волокон: дисперсні, дисперсні активні, прямі, кислотні.

Вода у виробництві поліамідного волокна капрон витрачається на розчинення мономеру, відмивання та охолодження полімеру, приготування фарбувальних розчинів, відмивку волокна, мийку підлог і обладнання, а також для охолодження технологічної апаратури основного виробництва.

Забруднені стічні води утворюються при відмиванні волокна, від установок фарбування, при митті обладнання і підлоги.

5.5.4 Очищення стічних вод заводів штучних віскозних волокон

Стічні води виробництв віскозних волокон перед скиданням у водойми повинні бути очищені від віскози, сірчаної кислоти, сірководню, сульфатів цинку, сульфідів і різних механічних домішок. Для очистки стічних вод від цих домішок застосовують механічні, фізичні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні методи. Наявність у стічних водах різноманітних забруднень, як правило, призводить до необхідності комбінованого застосування цих методів.

Очищення віскозних стоків зазвичай досягається їх підкисленням кислими стоками або свіжим розчином сірчаної кислоти.

Сірководульце і сірководень видаляється із стічних вод або при випаровуванні з великих відкритих поверхонь відстійників, або за допомогою дегазаторів і барботерів. Сірководульце може бути також вилучений при окисленні хлором або сорбцією активованим вугіллям. Кислі стоки нейтралізують, змішуючи їх з лужними з добавкою свіжих лужних реагентів.

Для видалення із стічних вод цинку до них додають вапно, їдкий натр, сульфід натрію та інші реагенти.

Крім того, цинк може бути вилучений із стічних вод за допомогою катіонообмінних смол.

Для видалення механічних домішок і завислих часток використовують решітки, пісколовки, відстійники, освітлювачі із завислим шаром, відкриті земляні ставки і флотатори.

Більш повне видалення завислих речовин досягається застосуванням піщаних фільтрів.

Доочищення стічних вод від розчинених органічних речовин і сульфідів здійснюється біохімічним методом, а також у відкритих ставках за рахунок окислення домішок киснем повітря. Шлам з відстійників прямує в шламонакопичувачі, розраховані на багаторічне складування, або в сухі відвали після попереднього зневоднення на вакуум-фільтрах.

Очистка від віскози. У стічних водах віскозного виробництва міститься ксантогенат целюлози, а також сірчисті сполуки (сульфіди, тіокарбонати, тіосульфати), які утворюються при взаємодії сірководню з вільним лугом і при частковому гідролізі ксантогенату целюлози в процесі дозрівання віскози.

В загальному стоці віскозного виробництва вміст вільної сірчаної кислоти перевищує вміст вільного луку, що використовують для нейтралізації стічних вод і розкладання і коагуляції віскози з утворенням пластівчастого

осаду целюлози. У тих випадках, коли застосовується роздільна очистка цинковмісних і віскозних стоків, розкладання віскози досягається обробкою стоків розчином сірчаної кислоти. При цьому відбувається також нейтралізація вільного луку і розкладання сірчистих сполук, присутніх у віскозі.

Було встановлено, що сульфат натрію прискорює процес коагуляції віскози. Тому доцільно передбачати змішання віскозних стоків з концентрованими кислотами, що містять значні кількості сульфату натрію.

Віскозні стічні води характеризуються високим показником хімічного споживання кисню (ХСК), що досягає 2000 мг/дм³. Це обумовлено великим вмістом в них органічних, а також сірчистих сполук, здатних піддаватися хімічному окисленню.

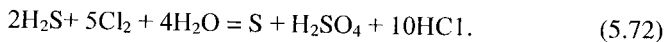
При змішуванні віскозних стоків з кислотами велика частина органічних речовин виділяється разом з пластівцями целюлози, які осідають у відстійниках. Сірчисті сполуки частково випаровуються, частково перетворюються в солі, що не піддаються окисленню. Завдяки цим процесам, ХСК стічних вод значно знижується. Проведені досліді показали, що в результаті змішування віскозних стоків з кислотами стоками з наступним відстоюванням суміші протягом 1 години ХСК знижується в середньому на 80 %.

Очистка від сірковуглецю та сірководню. Сірковуглець міститься в стоках у вільному стані і в складі віскози, а сірководень - як у вільному стані, так і у вигляді сульфідів і гідросульфідів.

Співвідношення між H_2S , HS^- і S^{2-} в стічних водах залежить від величини рН.

При $\text{pH} < 5$ у воді міститься тільки розчинений H_2S .

Сірководень із стічних вод може бути видалений при обробці їх хлором:



Потреба у великій кількості хлору, а також труднощі, пов'язані з необхідністю видалення надлишкової кількості хлору з великих обсягів води після її обробки, обмежують застосування цього методу.

Для очистки стічних вод від сірковуглецю і сірководню може бути застосований метод сорбції активованим вугіллям марки КАД-йодним. Найбільш ефективно відбувається сорбція сірковуглецю (30% від маси вугілля); сорбція сірководню відносно невелика.

Активоване вугілля регенерують гострою парою. Утворені пари сірковуглецю конденсують, після чого сірковуглець можна повторно використовувати у виробництві.

Оскільки в присутності сторонніх домішок сорбція сірковуглецю помітно погіршується, цей метод доцільно застосовувати для очищення

стічних вод, забруднених тільки сірководнем, наприклад, при виробництві сірководню.

Найбільш універсальними є фізичні методи очищення стічних вод від сірководню і сірководню. Оскільки парціальний тиск сірководню і сірководню в рідкій фазі більше, ніж в повітрі, то на межі розділу двох фаз відбувається перехід цих речовин в газоподібну фазу.

Цей процес можна проводити або шляхом природної дегазації, або в дегазаторах, в яких виділення сірководню і сірководню штучно інтенсифікується.

Недоліками природної дегазації є: великі площі, що вимагаються для будівництва очисних споруд; забруднення навколишнього повітря шкідливими речовинами, що виділяються з води; безповоротна втрата сірководню.

Дегація стоків в штучних умовах в залежності від їх складу, необхідного ефекту очистки і способів подальшої регенерації сірководню може здійснюватися в дегазаторах насадкового або барботажного типів, що працюють при атмосферному тиску або під вакуумом.

Найбільш високий ефект очищення стоків від сірководню забезпечують вакуумні методи дегазації. Це пояснюється зниженням температури кипіння сірководню під вакуумом, завдяки чому поліпшуються умови переходу його в газоподібну фазу.

Для вакуумної дегазації застосовують закриті апарати, в які подають свіже повітря. Як правило, задовільна очистка стоків досягається при подачі в дегазатор до 5 обсягів повітря на 1 об'єм води. Подальше збільшення витрати повітря практично не впливає на ефект видалення сірководню і сірководню із стічних вод.

Ефективність роботи дегазаторів з насадкою залежить від ступеня диспергування рідини. Встановлено, що оптимальні результати досягаються при подачі води в апарат за допомогою регульованих циліндричних пірсканок.

Парогазоповітряна суміш, що утворюється при дегазації стічних вод, направляється на загальнозаводські установки для очищення вентиляційних викидів та регенерації сірководню. При віддаленості загальнозаводських установок для очищення повітря сірководню з парогазоповітряної суміші регенерують на самостійних установках. В цьому випадку доцільніша вакуумна дегація, що забезпечує більш високі концентрації сірководню в парогазоповітряній суміші і полегшує умови його регенерації.

Сірководню регенерують в адсорберах, завантажених активованим вугіллям; попередньо парогазоповітряна суміш очищується від сірководню обробкою лужними розчинами.

Технологічна схема очищення повітря від CS_2 активованим вугіллям в киплячому шарі. Вентиляційні викиди, що направляються з стадії абсорбційного очищення від сірководню, подають в теплообмінник 1 для підігріву і потім направляють в адсорбер 3, в якому в киплячому шарі

активованого вугілля, що знаходиться на перфорованих полицях (сітках), проводять поглинання CS_2 (рис.5.35). Звільнений від CS_2 потік вентиляційних викидів направляють на очищення від часток вугільного пилу в циклоні 4 і потім викидають в атмосферу. Вловлений вугільний пил шнеком повертають в адсорбер.

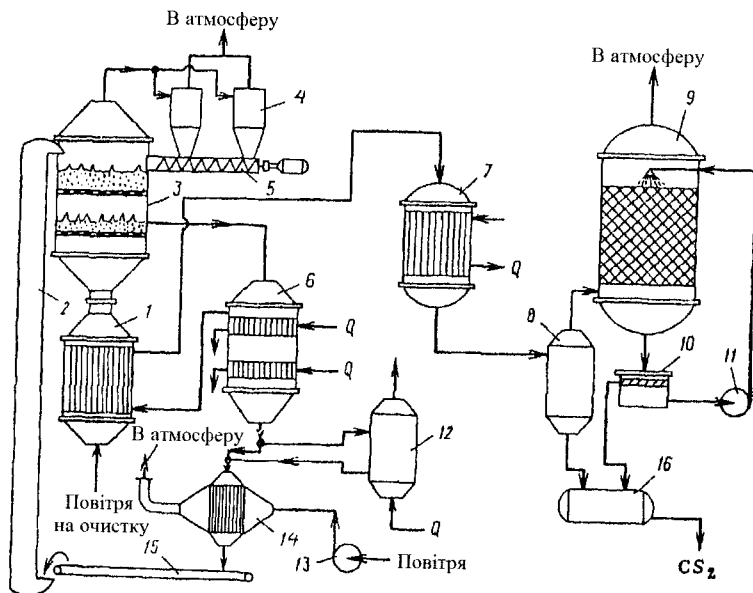


Рисунок 5.35 - Схема очищення повітря від CS_2 активованим вугіллям в киплячому шарі

1,7 – теплообмінник; 2 – елеватор; 3 – адсорбер; 4 – циклон; 5 – шнек; 6 – відпарна колона; 8 – сепаратор; 9 – промивна вежа; 10 – відстійник; 11 – насос; 12 – регенератор; 13 – вентилятор; 14 – охолоджувач; 15 – транспортер; 16 – збірник.

Насичений CS_2 адсорбент передають на регенерацію в відпарну колону 6, в верхній частині якої при 120°C з активованого вугілля десорбують CS_2 , а в нижній її частині при 150°C проходить його сушка.

Висушене вугілля подають в охолоджувач 14, куди нагнітають повітря; охолоджене до 100°C вугілля транспортером 15 і елеватором 2 повертають в адсорбер.

При поглинанні CS_2 в адсорбенті утворюються сполуки, що не десорбуються з нього при температурних умовах відпарної колони. Тому частину активованого вугілля на виході з цього апарату подають в регенератор 12, що нагрівається паром високого тиску до 350°C . Після

глибокої регенерації вугілля приєднують до основного потоку вугілля в охолоджувач.

Суміш парів H_2O і CS_2 з відпарної колони послідовно охолоджують в теплообміннику 1 та холодильнику 7. Сконденсований при цьому CS_2 відділяють в сепараторі 8 та направляють в збірник 16, звідки рідкий CS_2 повертають у віскозне виробництво. Неконденсовані пари H_2O і CS_2 обробляють холодною водою в промивній вежі 9. Сконденсований в ній CS_2 разом з водою надходить в відстійник 10, де вода відділяється від CS_2 і насосом 11 вертається на зрошення промивної вежі. Сепарований CS_2 подають в збірник, забезпечуючи таким чином практично повну його утилізацію.

Нейтралізація стічних вод. Віскозні, лужні і кислі стоки надходять на очисні споруди окремими потоками. При їх змішуванні відбувається нейтралізація сірчаної кислоти і їдкого натру.

Залишкова концентрація сірчаної кислоти залежить від виду волокна, підприємства, що його виробляє, особливостей технологічного процесу та інших умов.

Для нейтралізації надлишку сірчаної кислоти можуть застосовуватися будь-які лужні реагенти: їдкий натр, карбонат натрію і гідрату окиси кальцію. Найчастіше стоки нейтралізують вапняним молоком.

При цьому доза активної CaO приймається на 5-10 % більше теоретичної.

Концентрація сульфату натрію, що утворюється, в нейтралізованих стоках зазвичай не перевищує меж його розчинності (194 г/дм^3 при 20°C), тобто весь сульфат натрію буде в розчиненому стані. Сульфат кальцію може частково випадати в осад, так як його розчинність при 20°C становить тільки $2,03 \text{ г/дм}^3$.

Зазвичай нейтралізація стічних вод заводів віскозного волокна поєднується з їх очищенням від цинку. В цьому випадку обробка стоків вапном або іншими лужними реагентами проводиться при $\text{pH} = 9-10$, і стічні води виходять лужними. При необхідності стоки нейтралізують технічною сірчаною кислотою.

Очищення від цинку. При знешкодженні стічних вод підприємств віскозного волокна особлива увага приділяється очищенню їх від цинку. Це пояснюється тим, що концентрація цинку у воді рибогосподарських водойм не повинна перевищувати $0,01 \text{ мг/дм}^3$. При випуску зміцнених кордних ниток і штапельного волокна різко збільшується загальна кількість цинку, що скидається зі стічними водами. Тому очистку стічних вод таких виробництв доцільно поєднувати з регенерацією цинку і поверненням його в технологічний процес.

Стічні води очищають від цинку реагентними або іонообмінними методами. Оскільки в загальному, заводському стоці концентрація цинку невелика, доцільно регенерувати цинк зі стоків з великим вмістом цинку на локальних установках.

Реагентні методи очистки стічних вод від цинку засновані на переході іонів цинку під дією різних реагентів в малорозчинні сполуки. В якості реагентів для осадження цинку в разі подальшої його регенерації можуть застосовуватися NaOH , Na_2CO_3 , Na_2S (окремо або разом). При виборі реагенту необхідно враховувати його доступність, вартість і необхідну ступінь очистки стічних вод.

Очищення кислих цинковмісних стоків здійснюється в іонообмінних фільтрах із завислим шаром катіоніту.

Обробка осадів. При очищенні стічних вод утворюються осади з високою вологістю. Спосіб їх обробки залежить від властивостей осадів, можливості і доцільності їх використання, а також ряду місцевих умов, наприклад можливості складування вологого осаду або необхідності вивозу осадів у відвал після попереднього зневоднення.

Найбільша кількість осадів (до $2000 \text{ м}^3/\text{добу}$) виходить в результаті очистки загального стоку від віскози з подальшою обробкою вапном; при цьому вологість осадів доходить до 99,3 %. На вітчизняних підприємствах віскозного волокна вологий осад частіше видаляють безпосередньо в шламонакопичувачі, що розраховані на 15-20 років. Рідше застосовується зневоднення осаду на дренуючих майданчиках з подальшим вивезенням шламу в сухі відвали.

Технологічна схема очистки стічних вод віскозного волокна. Віскозні стоки 3, які отримуються після фільтрації розчину ксантогенату целюлози від механічних домішок, направляються в змішувач 4, де до них додається частина кислих стоків 2, отриманих після промивки віскози (рис.5.36). Утворені в змішувачі пластівці целюлози та інші грубодисперсні домішки осідають у відстійнику 5. При необхідності знебарвлення стічних вод в змішувач вводять хлор, який одночасно окислює сірководень і сірководень. Однак при великих кількостях залишкового хлору у воді утруднюється скид стічних вод у водойми, що обмежує застосування хлору для очищення. Звільнені від віскози стоки прямують в другий змішувач 4, куди подають лужні води 1, решту кислих стоків 2 і вапняне молоко. Нейтралізовані стічні води направляють у відстійники-нейтралізатори 11 та 12. При нейтралізації кислих стоків, що містять розчинені солі цинку, одночасно утворюється осад гідроксиду цинку ($\text{pH} = 9-10$). Доочищення стоків від сірководню і цинку передбачена у відкритих біологічних ставках-аераторах 13. Осад з відстійників і ставків видаляють за допомогою плавучих муловосмоктувачів 6, і по трубопроводах він прямує в шламонакопичувач 9, розрахований на багаторічне зберігання в них шламу. Освітлена рідина з шламонакопичувачів знову повертається в змішувач.

5.5.5 Методи очистки стічних вод підприємств штучного ацетатного та синтетичного поліамідного волокон

Стічні води виробництва синтетичного волокна капрон містять, в основному, капролактам. Крім того, в стоках присутні замаслюючі препарати,

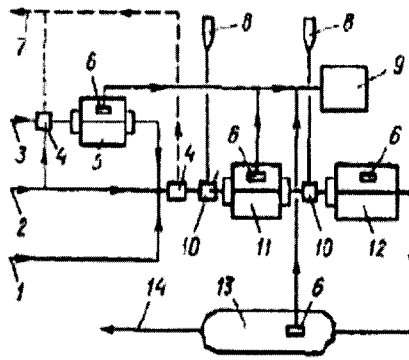


Рисунок 5.36 - Схема очищення стічних вод виробництва віскозного волокна із застосуванням відкритих земляних відстійників і ставків

1 - лужні стоки; 2 - кислі цинквмісні стоки; 3 - віскозні стоки; 4 - змішувач-реактор; 5 - відстійники віскозних стоків; 6 - плавучі муловсмоктувачі; 7 - газоповітряна суміш на загальнозаводські установки вентиляційних викидів; 8 - дозатори вапняного молока; 9 - шламонакопичувач; 10 - реактори; 11 і 12 - відстійники для осадження цинку I і II ступеня; 13 - ставок-аератор; 14 - очищений стік у водойму або на біологічне доочищення.

до складу яких входять поверхнево-активні речовини, сульфовані олії, жирні спирти і інші речовини. Стічні води цих виробництв очищують біохімічними методами.

У виробництві волокна капрон стічні води, що мають нейтральну реакцію і містять незначну кількість завислих домішок, подають на аеротенки без попереднього усереднення і відстоювання.

У більшості випадків після попереднього очищення хімічними, механічними та фізико-хімічними методами стічні води виробництв штучних і синтетичних волокон повинні піддаватися біохімічному доочищенню.

Стічні води виробництва ацетатного волокна і синтетичних волокон характеризуються значним вмістом розчинених домішок в основному органічного походження, що піддаються біохімічному окисленню. Тому для цих стічних вод біохімічна очистка, як правило, є основним і єдиним способом їх знешкодження. Найбільш універсальним методом біохімічної очистки є їх очистка в аеротенках з активним мулом. Оскільки деякі домішки можуть перешкоджати протіканню процесу біохімічної очистки, в ряді випадків потрібно перед очищенням знизити їх концентрацію. Таке зниження концентрації шкідливих домішок зазвичай може бути досягнуто спільним очищенням виробничих стоків з побутовими за рахунок розбавлення за умови, що максимальна величина повного БСК стоків, що надходять на

аеротенки, не перевищує 500-600 мг/дм³. При цьому стічні води збагачуються біогенними елементами, необхідними для життєдіяльності організмів.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 5.5

1. Виробництво яких хімічних волокон є пріоритетним напрямком розвитку промисловості?
2. Яку сировину використовуються для виробництва штучних волокон?
3. На якій стадії отримання віскози утворюється лужний, кислий і віскозний стік?
4. Які процеси відбуваються в осаджувальній ванній при контакті зі струменями віскози?
5. Якими речовинами збагачується осаджувальна ванна при розкладанні віскози?
6. Для яких цілей отримують ацетатне волокно?
7. Чим відрізняється формування ниток ацетатного волокна від віскозного?
8. На яких стадіях виробництва ацетатного волокна утворюються стічні води?
9. На проведення яких процесів витрачається вода у виробництві поліамідного волокна?
10. Чим забруднені стічні води заводів штучних віскозних волокон?
11. Яким чином досягається очищення стічних вод від віскози?
12. Які методи забезпечують високий ефект очищення стоків від сірководню і сірководнецю?
13. Чи доцільно змішувати лужний, кислий і віскозний стік перед подачею на очисні споруди?
14. Який метод очищення стічних вод від цинку дозволяє повертати цінний компонент в технологічний процес?
15. Який метод застосовують для очищення стоків підприємств ацетатного та поліамідного волокон?

5.6 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ ВИКОРИСТАННІ ПЕСТИЦИДІВ

Виробництвом пестицидів в Україні займаються дрібні генеричні компанії, що не мають своїх патентних розробок і використовують патенти із закінченим терміном дії. Зараз дозволено використання 800 активних інгредієнтів, з яких виробляють різноманітні види пестицидів. Більшість пестицидних препаратів Україна імпортує з Китаю, Індії, Росії, Білорусії, де виробництвом займаються мультинаціональні компанії на підставі власних винаходів або куплених нових патентів.

Широке використання в сільськогосподарському виробництві хімічних засобів захисту рослин тісно пов'язане з їх антропогенним впливом на людину і навколишнє середовище. При цьому більшість з пестицидів не

розкладаються на прості нешкідливі продукти, а метаболізуються протягом тривалого часу в більш токсичні форми, забруднюючи атмосферу, воду і ґрунти, що призводить до канцерогенного, мутагенного та алергенного впливу на людину. В Україні значна частина підземних вод забруднена отрутохімікатами. Хлор і фосфорорганічні пестициди виявлені не тільки в пробах питної води в Одеській області, а також в лікувальних мінеральних водах курорту Одеса. За останні роки відбулося зменшення обсягів застосування пестицидів в 2,5 рази, що було обумовлено впровадженням біологічних засобів захисту від комах, заборонаю застосування пестицидів у теплицях, на землях природоохоронного, оздоровчого та рекреаційного значення, у водоохоронних зонах та інших територіях. Внаслідок цього накопичено велику кількість невикористаних пестицидів, зберігання яких пов'язане з великими витратами і не завжди забезпечує необхідний ступінь екологічної безпеки. На даний час в Україні немає ефективної технології їх переробки. Зараз в Україні накопичилося близько 20 тис. тонн даних токсичних відходів, що вимагає вживання заходів з будівництва комплексів для їх переробки. Значна частина об'єктів, в яких зберігаються токсичні відходи (отрутомогильника), дуже небезпечна для навколишнього середовища внаслідок міграції токсичних компонентів шляхом інфільтрації в підземні і поверхневі води, поширення вітром, тваринами і діяльністю людини. Джуринський отрутомогильник у Вінницькій області до 2013 р. містив 1024 т непридатних пестицидів, серед яких було 465 т ДДТ, 200 т гексахлорана, 7 т миш'яку і ртуті. На даний момент 600 т уже вивезли на переробку.

Пестициди мігрують по ланцюгу «повітря» - «ґрунт» - «рослина» - «тварина» - «людина». У розвинених країнах застосування пестицидів досягло до 2кг/1 га або близько 1,5 кг на душу населення (у деяких районах США - до 50 кг) [37]. З метою попередження негативних наслідків майже у всіх країнах світу введено жорстке регламентування і посилений контроль за застосуванням пестицидів. Крім того, зі списку рекомендованих до застосування виключено понад 100 найнебезпечніших отрут. З 1987 р. введено обмеження на вміст залишкових кількостей пестицидів в продуктах рослинництва.

5.6.1 Властивості, класифікація та характеристика найбільш застосовуваних пестицидів

Пестициди - хімічні препарати, які використовуються для боротьби з шкідниками і хворобами рослин, бур'янами, шкідниками сільськогосподарської продукції, що знаходиться на збереженні, побутовими шкідниками і зовнішніми паразитами тварин, а також для регулювання росту, видалення листя і підсушування рослин перед збором врожаю. Діюча речовина пестициду - це біологічно активна його частина, використання якої призводить до шкідливої дії на той чи інший вид організмів або на ріст і розвиток рослин.

Пестициди - загальноприйнята у світовій практиці збірна назва хімічних засобів захисту рослин, яка складається з двох слів *пест* - шкода і *цидо* - вбиваю. Пестициди відрізняються здатністю знищувати живе. Значить, вони мають біологічну активність і можуть призводити до порушення життєдіяльності не тільки тих живих організмів, проти яких їх застосовують, але й інших, у тому числі теплокровних тварин і людини.

В залежності від об'єкта дії пестициди поділяються на:

- акарициди - для боротьби з кліщами;
- альгіциди - для знищення водоростей та іншої водної рослинності;
- авіциди - для боротьби зі шкідливими птахами;
- антисептики - для захисту неметалічних матеріалів від розкладання мікроорганізмами;
- бактерициди - для боротьби з бактеріями і бактеріальними хворобами рослин;
- зооциди (або родентициди) - для боротьби з гризунами;
- інсектициди - для боротьби з комахами (ефіциди - для боротьби з попелиць);
- лімациди (моллюскоциди) - для боротьби з різними моллюсками;
- нематоциди - для боротьби з круглим хробаками (нематодами);
- фунгіциди - для боротьби з хворобами рослин під впливом різних паразитуючих грибів.

До пестицидів відносяться:

- дефоліанти - засоби для видалення листя;
- десиканти - засоби для підсушування листя;
- дефлоранти - засоби для видалення надлишків квітів;
- гербіциди - для знищення бур'янів.

У сільськогосподарській практиці використовують як загальнознешкоджуючі гербіциди, які знищують всі рослини на обробленій площі, так і селективні, діючі тільки на бур'яни.

До пестицидів відносяться:

- репеленти - засоби для відлякування комах, гризунів та інших тварин;
- стерилізатори - засоби для статевої стерилізації комах.

Пестицидні препарати - композиції пестицидів з іншими інгредієнтами, що використовуються для боротьби з шкідниками корисних рослин, а також для регулювання росту рослин. Дія пестицидів в значній мірі залежить від форми. У деяких випадках форма препарату впливає не тільки на тривалість, а й характер дії пестициду.

Порошок (дуст) - механічна суміш пестициду (або декількох пестицидів) з інертним наповнювачем, розмелені до величини частинок 2-30 мкм. В якості наповнювача використовують гідрофобні матеріали (тальк, пірофіліт, сланцеве або шиферне борошно). У деяких випадках додають речовини, що сприяють утриманню порошоків на поверхні рослин (плівкоутворюючий полімер).

Гранульовані препарати за своїм характером близькі до дустів, а розмір їх часток зазвичай від 0,1 до 0,5 мм. Найчастіше їх готують просочуванням перліту, вермикуліту та інших аналогічних мінералів рідкими пестицидами.

Гранульовані препарати також можна отримувати шляхом агрегації пестицидних порошків. Гранульовані препарати найчастіше застосовують для внесення гербіцидів і інсектицидів в ґрунт, а в деяких випадках гранульовані препарати використовують для обробки рослин.

Змочувані порошки - препарати, які при розведенні водою дають досить стійкі суспензії. У вигляді змочуваних порошків найчастіше використовуються пестициди, нерозчинні у воді. До складу таких порошків також входять ПАР і наповнювач. В якості наповнювача використовують каолін, бентоніт, силікат кальцію, силікагель та інші гідрофільні речовини, не здатні вступати у взаємодію з пестицидом. Змочувані порошки одержують помелом суміші інгредієнтів на млинах.

Емульгуючі концентрати - розчин пестицидів в органічних розчинниках, що не змішуються з водою. В їх склад входить ПАР і при розведенні таких препаратів водою відбувається утворення емульсії типу «масло у воді».

Концентрати суспензій - сметаноподібні текучі пестицидні препарати, які, крім діючої речовини, містять ПАР і згущувачі (похідні целюлози, желатину). Застосовуються як з розведенням, так і без розведення водою.

Мікрокапсульні препарати - одна з найбільш безпечних форм застосування високотоксичних пестицидів. Дані препарати представляють собою частки або краплі пестициду, вкриті оболонкою з синтетичних або природних плівкоутворюючих речовин.

Аерозольні препарати отримують розпиленням розчинів або дисперсних речовин за допомогою спеціальних аерозольних генераторів. Для інсектицидної обробки житлових приміщень, присадибних ділянок широко використовуються пестицидні препарати в аерозольних упаковках - балончиках, що містять розчин пестициду в рідкому газі (пропані, фреоні) або в легко киплячому розчиннику під тиском CO₂.

Розчини - форма застосування пестициду, яку отримують при використанні розчинних і стійких до гідролізу пестицидів при змішуванні з водою, або органічних пестицидів при змішуванні з органічними розчинниками (ксілол, уайт-спірит, циклогексанол, ізопропанол).

Екологічна безпека пестицидів пов'язана з їх вибірковістю, а також більшою чи меншою персистентністю - здатністю зберігатися деякий проміжок часу в навколишньому середовищі, не втрачаючи своєї біологічної активності. Персистентність одного і того ж пестициду може істотно відрізнятися в різних об'єктах довкілля і різноманітних погодних умовах. Період напіврозпаду пестицидів може становити від 1 місяця до 20 років і більше (наприклад, для ДДТ він становить 10 років).

За силою токсичності при дії на людей і теплокровних тварин для пестицидів прийнята така класифікація: а) дуже небезпечні - допустима концентрація до 15 мг/кг; б) високо небезпечні - 15-150 мг/кг; в) помірно небезпечні - 150-1500 мг/кг; г) мало небезпечні - більше 5000 мг/кг.

За наявними даними, тільки 1-3 % фунгіцидів та інсектицидів досягають мети, тільки 5-40 % гербіцидів знищують бур'яни. Залишки пестицидів надходять у ґрунт, водойми, атмосферу (рис.5.37). У районах з інтенсивним застосуванням пестицидів відбувається зміна чисельності та видового різноманіття комах, птахів, ссавців, особливо жителів ґрунтів. Відомо, що пестициди піддаються біодеградації, якщо хімічні препарати не пригнічують активність ґрунтової біоти і не порушують її функцій. Мікроорганізми ґрунтів розкладають 10-70 % пестицидів, але вони служать причиною накопичення в природі продуктів розпаду, які бувають більш токсичними, ніж вихідний препарат.

Вже зараз відомо близько 800 видів комах, нечутливих до інсектицидів. Як мінімум, 70 видів бур'янів, 50 видів цвілі, 10 видів невеликих гризунів виробили генетичне опір до декількох видів пестицидів [37].

Хімічна промисловість України продовжує випускати застарілі та малоефективні пестициди, які характеризуються тривалою токсичною дією. Іноземні компанії ввозять і реалізують в Україні значну кількість пестицидів, не завжди хорошої якості. До того ж, методи визначення залишкової кількості цих засобів захисту рослин в ґрунтах, рослинах і продукції відстають від впровадження нових методів їх хімічного синтезу. Нез'ясованими залишаються й віддалені наслідки застосування препаратів нових поколінь для ґрунтів, біоценозів, живих організмів. Національна академія наук розповсюдила відомості про те, що рак у людини можуть викликати 90 % всіх фунгіцидів, 60 % гербіцидів і 30 % інсектицидів.

При формуванні генетичного опору шкідникам представники компаній, що торгують пестицидами, замість того, щоб запропонувати покупцям нехімічні альтернативні засоби, зазвичай рекомендують частіше застосовувати пестициди, збільшувати дози або перемикатися на нові більш дорогі хімікати. В результаті хлібороби опиняються в замкнутому колі - вони платять все більше і більше за програми боротьби зі шкідниками, а ці програми стають все менш і менш ефективними. Наприклад, з 1940 по 1984 рр. втрати врожаю від комах збільшилися з 7 до 13 % при 12-кратному збільшенні використання інсектицидів. У всьому світі втрати врожаю від комах і бур'янів становлять близько 30 %, приблизно стільки ж, скільки до застосування сучасних пестицидів.

Сліди майже 500 з 700 активних інгредієнтів, що використовуються при виробництві пестицидів, виявлені в більшій частині харчових продуктів. Як з'ясувалося, в організмі людей, померлих від раку, цирозу печінки, високого кров'яного тиску, крововиливів у мозок і розм'якшення мозку, містився досить високий рівень ДДТ або його похідних. Агентство охорони навколишнього середовища США назвало наявність пестицидів у їжі третьою

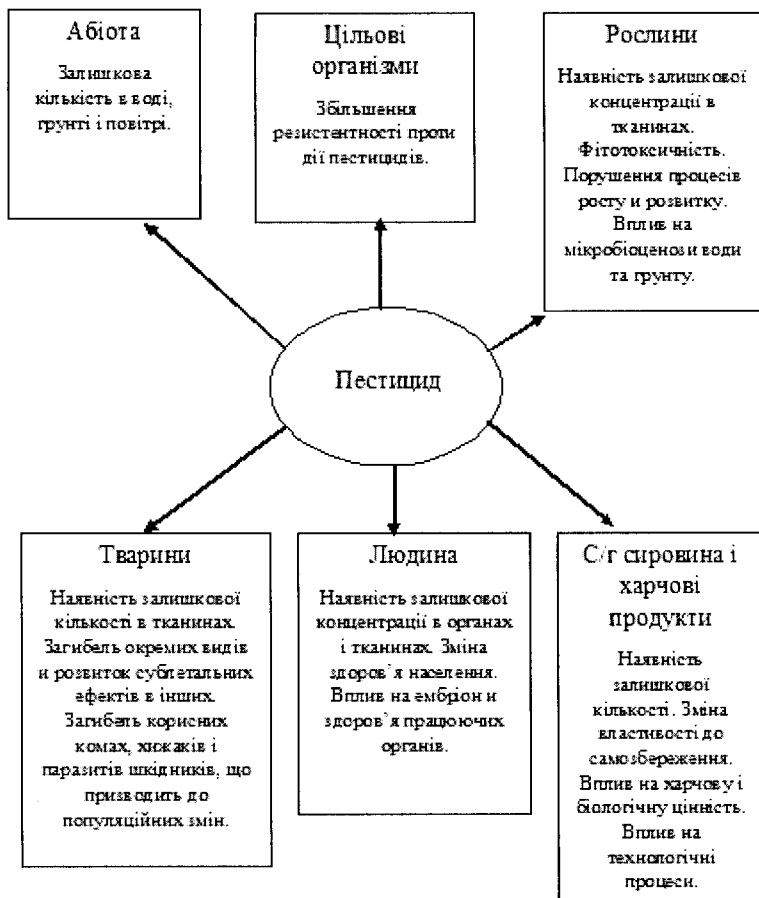
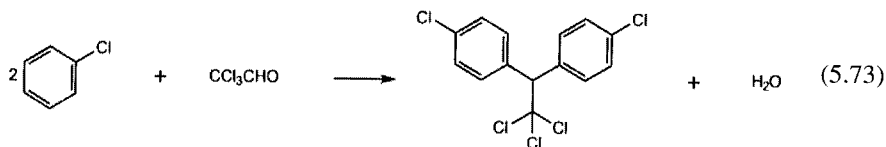


Рисунок 5.37 - Схема побічних ефектів дії пестицидів

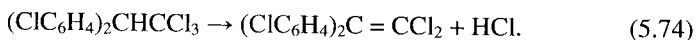
найбільш серйозною екологічною проблемою після впливу пестицидів на працівників і випромінювання радону у приміщеннях, що викликає ризик ракових захворювань.

5.6.2 Утворення і методи знешкодження ДДТ

ДДТ: 2,2,2-трихлор-1,1-біс-(п-хлорфеніл)етан, діхлордіфенілтрихлоретан отримують при взаємодії хлорбензолу і хлоралу в присутності сірчаної кислоти:



ДДТ є білою кристалічною речовиною, що має температуру плавлення 109 °С. Добре розчинний в органічних розчинниках: ароматичних вуглеводнях, кетонах, складних ефірах. Практично не розчинний у воді, в 1 дм³ розчиняється 0,001 мг ДДТ, низьколетучий. Технічний препарат містить 75-76% активного речовини і 24-25% інертного наповнювача (тальк, біла глина). В природних умовах - дуже стійка речовина, накопичується в навколишньому середовищі, жирових тканинах тварин і в молоці. Хімічно і термічно стійка речовина. Його розкладання починається при температурі 195 °С:

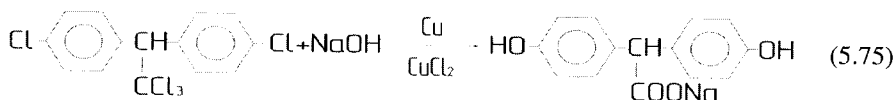


Домішки солей заліза, особливо FeCl₃, в кількості 0,01% знижують температуру до 120 °С. Проведені дослідження метаболізму в різноманітних об'єктах довкілля показали, що кінцевим продуктом є ClC₆H₄COOH.

ДДТ використовується для боротьби з різними комахами - шкідниками рослин і носіями інфекційних хвороб людини і тварин. Один з найбільш використовуваних інсектицидів. З 1950 по 1972 рр. його використання склало 4,5 млн т. У Новій Зеландії, країнах колишнього СРСР і США використання його заборонено. Проте Індія продовжує його виробляти, у Австралії та Китаї його застосовують для обприскування фруктових садів і плантацій.

При високих температурах і освітленні проходять реакції утворення низькотоксичних сполук:

1. при нагріванні в присутності іонів двовалентної міді з лугами:

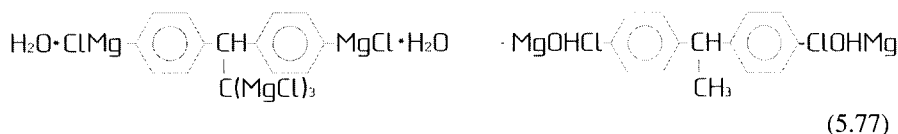


Утворені продукти нетоксичні для навколишнього середовища і під час спалювання утворюють вуглекислий газ і воду.

2. при нагріванні до температури 150-200 °С з магнієм без доступу повітря в автоклаві можна отримати магнійорганічні сполуки:

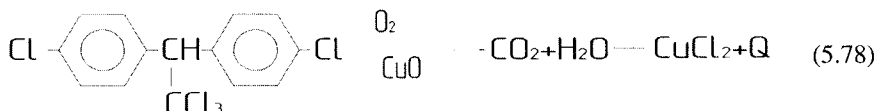


При дії води на магнійорганічні сполуки утворюються багатоядерні арили:

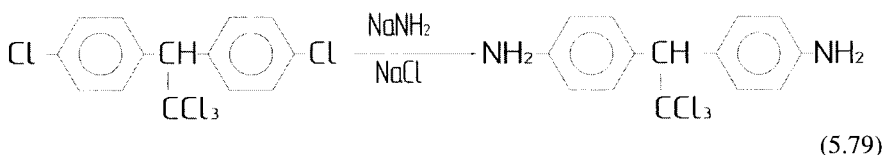


З утворених вуглеводнів шляхом крекінгу на нафтопереробних заводах можна отримати бензин з високим октановим числом.

3. При спалюванні ДДТ у присутності каталізатора оксиду міді можна отримати безпечні продукти згорання:



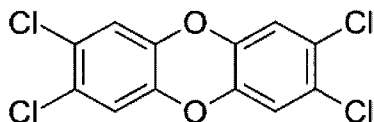
4. ДДТ в жорстких умовах перетворюється в ароматичні аміни, які можна в принципі перетворити в барвники:



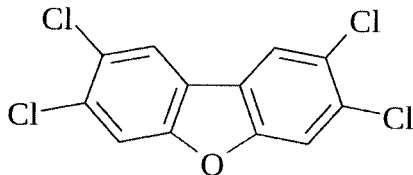
5.6.3 Утворення діоксинів в результаті деструкції пестицидів та їх вплив на живі системи

Під діоксинами розуміють не якусь конкретну речовину, а кілька десятків сімейств, що включають трициклічні кисневмісні ксенобіотики, а також сімейство біфенілів, що не містять атомів кисню. Це 75 поліхлорованих дібензодіоксинів (ПХДД), 135 поліхлорованих дібензофуранів (ПХДФ), 209 поліхлорованих біфенілів (ПХБ) [38]. Тільки 7 діоксинів, 10 фуранів і 12 біфенілів є надзвичайно токсичними для всього живого (ПДКс.с. = 0,1-10 пг/кг маси). Смертельна доза - 70 мкг/кг маси тіла.

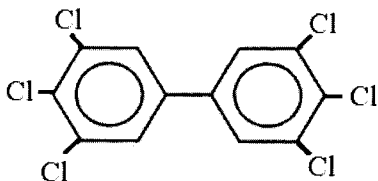
Класичний діоксин тетрахлордібензо-пара-діоксин ТХДД (один з 22 можливих ізомерів):



тетрахлордібензофуран:



гексахлорбіфеніл:



Виникнення діоксинів пов'язане з виробництвом хлорфенолів і гербіцидів. Масове виробництво хлорфенолів і гербіцидів почалося в 30-40 роки в США та Німеччині.

Вперше про масове захворювання, що проявляється у вигляді безлічі вкриваючих шкіру незагоюваних фурункулів, лікарі дізналися в 1949 р. після аварії на заводі «Nitro» в американському штаті Вірджинія. Але відома ця хвороба з кінця 19 сторіччя і має назву хлоракне, тоді німецькі лікарі відносили її до шкірних захворювань і не вважали дію хлору причиною хвороби. В 1953 р. сталась аварія на заводі фірми «BASF» у Німеччині, в 1956 р. - вибух на заводі фірми «Rhone Poulenc» у Франції.

Під час американсько-в'єтнамської війни за період з 1961 по 1970 рр. американська армія під приводом боротьби з партизанами розпилила на території Південного В'єтнаму 57 тисяч тонн дефоліанту «Agent Orange» для знищення рослинності. Подібні операції довелося припинити через численні повідомлення про ракові та інші захворювання учасників подій. 57 тисяч тонн дефоліанту містили 170 кг (0,0003 %) діоксину.

У 1976 р. в містечку Севезо в Італії стався вибух на заводі «Ікмеса», який викинув у повітря отруйну хмару, яка містила діоксини. Була заражена територія площею 17 км². Після аварії кількість новонароджених з вродженими відхиленнями розвитку збільшилась в 15 разів. В Уфі з 1964 по 1970 рр. працював цех з виробництва гербіциду «Agent Orange», де 128 осіб з 165 працівників захворіли хворобою, що за симптомами збігалась з хлоракне.

У 1990 році в Уфі зливові стоки зміли в річку виробничі відходи, що містили фенол, Уфимського ВО «Хімпром», які далі потрапили в водозабір і, відповідно, в питну воду. Очисні споруди не були пристосовані для очищення від діоксинів. Концентрація діоксинів у воді, зокрема, тетрахлордібензо-п-діоксину, перевищувала норму в 100 тисяч разів.

Токсична дія діоксину сильніше ніж у ціанідів, стрихніну, кураре, зомана, зарину, табуна, VX-газу. Фізіологічна активність діоксинів пригнічує життєві функції живого організму. У малих дозах діоксини не так отруюють, скільки видозмінюють живе. Симптоматика діоксинового отруєння вкрай складна. Діоксин може роками накопичуватися в організмі, а потім давати про себе знати у вигляді найрізноманітніших хвороб. Блокуючи рецептори, молекула діоксину подібно вірусу СНІДу, пригнічує імунні можливості організму. Отруєння діоксином починається з подразнення шкіри, потім з'являються незагоювані фурункули, розвиваються психічний розлад, злоякісна пухлина. «Хімічний СНІД», «екологічні гормони», «екологічна бомба уповільненої дії» - так називають діоксини.

Діоксини володіють високою стабільністю в навколишньому середовищі: період напіврозпаду ПХДД - 102-139 років, ПХДФ - 29-79 років. Нерозчинні у воді, краще - в органічних розчинниках, стійкі до змін температури, розкладаються при температурі 750-1000 °С, не піддаються впливу кислот і лугів навіть при кип'ятінні, мають високу температуру плавлення, низьку летучість. Мінімальна доза діоксину, що викликає звичайне подразнення шкіри у людини, становить 0,0003 мг/г ваги.

Джерела діоксинів. Найбільш потужним джерелом потрапляння діоксину в середовище проживання людини є промисловість, зайнята виробництвом і переробкою галогенфенолів і галогенанілінів.

Хлорфеноли широко застосовуються ще з 30-х років як різного роду пестициди (фунгіциди, інсектициди, антибіотики) - найбільш потужний і стабільний канал глобального поширення діоксинів. Застосування пестицидів - це просторово розподілене джерело забруднення природи, оскільки їх транспортування по торгових шляхах, а також застосування, в тому числі розпорошення по сільськогосподарським і іншим угіддям, практично не контрольовані.

Багато діоксинів надходить в навколишнє середовище разом з феноксігербіцидами - похідними хлорфеноксиоцтової кислот 2,4,5-Т і 2,4-Д. Загальний токсичний фон, що створюється цими гербіцидами, може бути вище очікуваного, оскільки, крім ПХДД, вони можуть містити також домішки ряду інших діоксинів. Крім того, ці сполуки в процесі трансформації в природних умовах можуть перетворюватися в високотоксичні діоксини.

Діоксини виникають також у виробництві полігалогенбензолів, поліхлорнафталінів і полігалогенбіфенілів. Незважаючи на невелику кількість відповідних аналітичних даних, встановлено, що присутність діоксинів зростає в тих випадках, коли технологією передбачається виробництво або очистка хлорбензолів в лужних умовах, а також, якщо температура реакції перевищує 150 °С. Джерелами діоксину є й інші хлорні та бромні виробництва, особливо отримання молекулярного хлору. Багато хлорорганічних сполук (барвники, знежирювачі металів, розчинники тощо) містять діоксини.

Хімічне виробництво - не єдине джерело утворення діоксинів. Діоксини виявлені у складі відходів металургії, наприклад, вони утворюються при електрохімічному отриманні нікелю і магнію з їх хлоридів; в сталеливарних виробництвах, при переплавці брухту заліза, міді та інших металів; при виробництві алюмінію. При цьому діоксини знаходяться в аквафауні, донних відкладеннях, стічних водах цих виробництв, в ґрунті навколишніх територій, в повітряному басейні.

Особливе місце займає деревообробна і целюлозно-паперова промисловості. На 50 млн. т вибіленої целюлози, виробленої у світі, щорічно припадає 250 тис. тонн хлорорганічних відходів, що надходять у навколишнє середовище. Утворення діоксинів в основному відбувається на стадії лігніфікації деревини (для отримання целюлози деревну масу хлорують, щоб звільнити її від лігніну). Проте дослідження показали, що діоксини містяться по всьому технологічному ланцюгу целюлозно-паперової промисловості: у фільтраті і відфільтрованій масі (до 40 нг/кг), в твердих і рідких відходах (до 400 нг/кг), навіть у газах після спалювання.

Діоксини знаходяться і в готовій паперовій продукції, причому не в газетній, а "білій". Папір виступає як носій діоксину, який знайдений в фільтрувальному та пакувальному папері, паперових серветках, дитячих пелюшках, косметичних засобах.

Побутове використання паперу неминуче супроводжується переходом діоксинів безпосередньо в їжу (кава, молоко, жири тощо), а потім у організм. Особливо небезпечне застосування діоксинвмісного паперу в дитячих пелюшках, гігієнічних тампонах, носових хустках, оскільки шкірні покриви і слизові тканини ефективно витягують з них діоксин (табл.5.4).

Таблиця 5.4 - Вміст в різних видах паперу тетрахлордібензофуранів

Газетний папір	Кавові фільтри	Косметичні серветки	Лабораторні фільтри
2,6	10	39	12

Джерелом діоксину можуть бути меблі, оброблені препаратом, захищаючим їх від комах.

Діоксини утворюються при знищенні промислових і побутових відходів у сміттєспалювальних печах, в яких водонерозчинний хлор знаходиться в основному в двох видах відходів - у целюлозно-паперовій продукції і в пластмасах; на теплових електростанціях; в побутових печах, працюючих на вугіллі та нафті; у вихлопних газах автомобілів (середній викид автомобілів, що використовують етиловий бензин, становить 30-540 пг на 1 км шляху); в тютюновому димі; при пожежах, коли горять синтетичні покриття і масла; в трансформаторних будках; на миських звалищах. Практично скрізь, де іони хлору, броду або їх сполуки взаємодіють з активним вуглецем в кисневому середовищі, виникають діоксини, а, стікаючи з відходами виробництва в

річки, моря, водойми, ґрунт, ксенобіотики засвоюються живими організмами і потрапляють в організм людини разом з рибою, м'ясом, молоком та іншими продуктами.

Ще одним джерелом є нафтопереробна промисловість. Вміст діоксинів ПХДД і ПХДФ в вихідних газах виробництв нафтопродуктів пов'язані з процесом каталітичного риформінгу, при цьому вони утворюються на стадії регенерації каталізатора.

Одним з найважливіших джерел потрапляння діоксину в організм людини є питна вода. Складність полягає в різноманітті джерел діоксинового забруднення, вони можуть бути як природні так і техногенні, однак найчастіше вони комбіновані. До основних джерел можна віднести:

- а) скидання діоксинів у водні джерела промисловими підприємствами;
- б) незараження води шляхом обробки її молекулярним хлором, так як утворені в результаті сполуки здатні трансформуватися в діоксини, наприклад, існуючі у воді гумінові та фульвокислоти в результаті хлорування перетворюються в трихлорфенол, пентахлорфенол. Чим більше у воді, яку хлорують, фенолів, тим більше утворюється діоксинів.

За даними Інституту гігієни та екологічної медицини, при кип'ятінні хлорованої води в електрочайнику та кавоварках водяна пара не випаровується, а конденсується, в результаті чого хлор може переходити в діоксинову форму.

Діоксини потрапляють в організм людини з їжею. Голландські дослідження з Національного інституту охорони здоров'я і навколишнього середовища стверджують, що 96 % всього спожитого людиною діоксину потрапляє в організм під час їжі. Тому не слід тримати на відкритому повітрі навіть короткий час їжу, яку не можна обполоснути водою, як і не слід завертати її в папір, особливо продукти тваринного походження з високим вмістом жирів (так як діоксин - речовина ліофільна, легко розчиняється в жирах).

На думку німецьких вчених, найбільш небезпечні рівні вмісту діоксину - тільки в м'ясі, рибі і молоці, найменш - в зелені і овочах.

5.6.4 Технології знищення діоксинів

Термічні технології. У термічних технологіях спалювання діоксинвмісних відходів застосовують один з видів нагрівання: пряме полум'я від спалювання відходів з додаванням палива, ІЧ-випромінювання, електричні печі та плазмові пальники.

Концентрація діоксиноподібних речовин у відходах, що підлягають спалюванню, повинна бути 50 мг/м³, а технічні характеристики спалювальних пристроїв повинні забезпечувати температуру в зоні горіння 1000 °С та час перебування в зоні горіння 2 секунди.

Застосовуються наступні технології термічного знищення діоксинів:

1. Методи високотемпературного спалювання в обертовій печі вважаються технічно найбільш опрацьованими та екологічно

найефективнішими. Створені стаціонарні та мобільні установки для термообробки в обертовій печі твердих і рідких діоксинвмісних відходів, а також заражених діоксином ґрунтів. Технічні параметри печей: температура в камері згорання - 800-1600 °С, час теплової обробки - від декількох секунд до годин.

2. Електричний піроліз застосовується для руйнування органічних компонентів високотоксичних діоксинвмісних відходів. Процес здійснюють в електричному реакторі. Електричний реактор являє собою вертикальну електричну камеру з пористого графіту, навколо якої встановлені стрижневі електронагрівачі, а вся система термоізольована. Енергія випромінюється електрично нагрітими вугільними електродами і передається на оброблювані відходи через пористий каркас реактору. Для запобігання контакту оброблюваних відходів зі стінками реактора в нього через пори графіту безперервно подається інертний газ азот. Температура в зоні термообробки підтримується на рівні 2200-2500 °С, час обробки - мілісекунди. Після спалювання утворені тверді відходи надходять в контейнер і потім на утилізацію, а утворені гази - на додаткове очищення в циклоні і в адсорбері з активованим вугіллям. Основні продукти, що утворюються при обробці діоксинвмісних відходів, - водень, хлор і HCl. Ефективність знешкодження від ПХБ - 99.9%.

3. Окислення суперкритичною водою засноване на тому, що в суперкритичних умовах (температура 374 °С, тиск 215 атм) вода різко змінює свої властивості (через зменшення щільності у неї різко слабшають водневі зв'язки, знижується діелектрична постійна до 2). В результаті вода стає аномально ефективним розчинником різноманітних органічних речовин і кисню, що робить її хорошим окиснювачем. Таким чином, в цих умовах органічні речовини виявляються практично повністю розчиненими, а неорганічні - осаджуються.

4. Методи рідинної інжекції застосовують для утилізації рідких і не дуже в'язких відходів, оскільки подача токсичних відходів в камеру згорання здійснюється за допомогою насосу. Температура в камері згорання 650-1750 °С, час обробки - 0,5-2 секунди. Продуктивність установок - 7-10 т/год.

5. Руйнування діоксинів розплавами, головним чином, карбонатами натрію і калію з одночасною продувкою повітрям. Швидкість руйнування діоксинів забезпечується високою швидкістю тепловіддачі від розплавленої солі до відходів. Вуглеводні окислюються до CO₂ і H₂O, атоми хлору хлорорганічних речовин поглинаються розплавом. Переваги процесу: порівняно низька температура 800-1000 °С, оброблятися можуть як тверді, так і рідкі відходи, відсутність в газових викидах оксидів азоту.

6. Термічна обробка в киплячому шарі здійснюється високотемпературним окисненням діоксинів струменем повітря в контрольованих умовах. Киплячий шар забезпечується прокачуванням повітря через твердий матеріал на дні камери (пісок, алюміній, карбонат

натрію, вапно, оксиди заліза, спеціальні каталізатори). Температура - 450-980 °C і більше, час перебування в зоні обробки - від 2 секунд до 30 хвилин.

7. Метод високотемпературного піролізу в піроплазмі. Рідкі діоксинвмісні відходи вводяться безпосередньо в плазмову дугу при температурі 5000 °C. При цьому складні органічні молекули розпадаються до атомів (час перебування в зоні атомизатору 500 мкс), рекомбінуючих надалі в простіші молекули - H_2 , CO , CO_2 , HCl , етилен, ацетилен тощо (час перебування - близько 1 с, температура - 900-1200 °C). За допомогою цієї технології вдається перероблювати не тільки рідкі відходи, а й 40 % -ві тонкі суспензії твердих речовин. Ступінь знешкодження діоксинів термічними методами становить 99,6 - 99,9 %.

Розробляються методи каталітичного руйнування діоксинів, що дозволяють істотно знизити температуру, енергоємність і вартість процесу. Наприклад, мідь ефективно каталізує дихлорування/гідрогенізацію. При нагріванні діоксину ТХДД з порошком міді при 280 °C вже через 15 хв. ступінь руйнування складає 99,9 %. Таким чином, низькотемпературне каталітичне знешкодження діоксинів може стати альтернативою високотемпературному термічному розкладу.

Хімічні технології. Існують наступні хімічні методи знешкодження діоксинів: дехлорування, окиснення, відновлення, озоноліз, хлороліз.

1. Дехлорування діоксинів. Ефективним реагентом є алкалполіетилєн гліколат (АПЕГ). Реактив АПЕГ - це полімерний продукт з молекулярною масою більше 400, що утворюється при взаємодії етиленгліколю з твердими КОН або NaOH. Він є найсильнішим нуклеофільним агентом, здатним при 90-100 °C руйнувати галогенорганічні сполуки до ефірів і спиртів та відповідних галогенідів. Продукти дехлорування з реактивом АПЕГ нетоксичні, ефективність руйнування високотоксичних діоксинів складає 96-98%.

Інша технологія хімічного дехлорування діоксинів передбачає обробку вільних від води відходів хлорорганічних сполук за допомогою диспергованого натрію, розчиненого в парафіновому маслі. Процес проходить в реакторі при температурі 190 °C протягом 1 години в рідкому шарі парафінового масла, закінчується утворенням хлористого натрію і осаду органічних продуктів дехлорування.

2. Окиснення діоксинів. Окиснення діоксинів киснем повітря в некаталітичних умовах ефективно лише при температурах вище 500 °C. Окиснення хлорорганічних речовин за допомогою RuO_4 здійснюється в розчині при нагріванні до 50-70 °C і перемішуванні. Найкращі середовища для знешкодження - CCl_4 і вода, також можлива присутність додаткового окислювача - гіпохлориту натрію. Можна використовувати CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CFCl_3 , CH_3NO_2 та інші середовища. Окиснення сполук відбувається до суміші HCl , CO і H_2O . Утворений RuO_2 може бути виділений, регенерований і знову використаний.

Діоксини в димових газах сміттєспалювальних заводів можуть бути окислені інжекцією в їх потік водного розчину пероксиду водню.

3. *Озонуліз діоксинів*. Озонування води, що містять діоксини, ефективно в лужному середовищі при температурі 50 °С. У цих умовах при реакції озону з водою утворюється ефективний окиснюючий агент $\text{OH}\cdot$. Швидкість і ступінь руйнування діоксинів залежить також від структури діоксину. У стічних водах ступінь руйнування може досягти 80-95 %.

4. *Хлороліз діоксинів*. Реакція хлороліза може бути використана для отримання з діоксинів HCl , CCl_4 (600 °С, тиск 170 атм).

Біологічні технології. Розробки біологічних методів руйнування діоксинів ведуться в декількох напрямках. Найбільш розроблений метод кометаболізму - руйнування субстрату за допомогою ензиму. Цим способом може бути досягнуто часткове або повне видалення структурно подібних шкідливих речовин. Так, наприклад, з грибка білої гнилі виділений ензим, здатний до руйнування лігніну, що містить у своїх молекулах діоксиноподібні (але не хлоровані) ланки. Грибок виявився ефективним до руйнування багатьох хлорорганічних сполук, в тому числі ДДТ, ПХБ і діоксинів до нетоксичних продуктів. Однак швидкість біодеструкції діоксинів цими організмами поки недостатня.

Робляться спроби за допомогою методів генної інженерії пристосувати мікроорганізми, що мешкають в ґрунтах і на звалищах, до руйнування діоксинмістких відходів.

5.6.5 Технологічна схема очищення стічних вод виробництва хлорорганічних сполук та стічних вод, які утворюються при одержанні пестицидів

Технологічна схема очищення стічних вод виробництва хлорорганічних сполук та стічних вод, які утворюються при одержанні пестицидів, представлена на рис.5.38. Стічні води підприємств збираються в резервуарі-усереднювачі 1, з якого вода насосом подається на фільтри механічної очистки 2. У механічних фільтрах вода очищається від органічних та мінеральних механічних домішок. Далі забруднена діоксинами вода поступають на адсорбційні фільтри 3. На адсорбційних фільтрах відбувається поглинання діоксинів активованим вугіллям з води, яка поступає з механічних фільтрів. Далі для знешкодження залишкових концентрацій діоксинів вода подається на установку фотолізу 4, в якій під дією електромагнітного випромінювання відбувається дегідратація діоксинів, що залишаються після адсорбційних фільтрів. Після чого вода йде на доочистку в біологічні ставки 5.

Промивка фільтрів відбувається гарячим толуолом (50 °С), який з резервуару для зберігання 6 потрапляє в теплообмінник 7, де нагрівається до потрібної температури. Регенерат з адсорбційних фільтрів потрапляє в резервуар для накопичення регенерату 8. З резервуару накопичення регенерат потрапляє в резервуар з повітряним охолодженням 9, де проходить

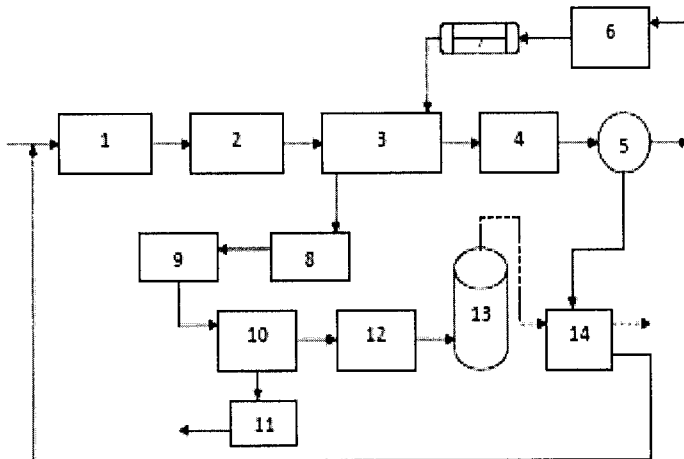


Рисунок 5.38 - Технологічна схема очищення стічних вод від діоксинів

1 – резервуар-усереднювач; 2 - механічні фільтри; 3 - адсорбційні фільтри; 4 - установка фотолізу; 5 - біологічні ставки; 6 - резервуар для зберігання толуолу, що йде на регенерацію адсорбційних фільтрів; 7 - теплообмінник; 8 - резервуар накопичення регенерату; 9 - резервуар з повітряним охолодженням; 10 - установка по випарюванню; 11 – резервуар накопичення толуолу; 12 - установка по спалюванню; 13 - димова труба; 14 - абсорбер.

охолодження регенерату до потрібної температури. Далі охолоджений регенерат потрапляє в установку по випарюванню при температурі 60-80 °C 10, в якій реалізується процес концентрування діоксинів в невеликому об'ємі і випарювання толуолу. Температура кипіння толуолу – 110,6 °C. Толуол з установки по випарюванню надходить в резервуар для збору 11, а концентрат потрапляє в наступний апарат 12, в якому проходить його високотемпературне спалювання. Температура спалювання 800-900 °C. При такій температурі згоряння діоксинів відбувається на 99,9 %. Важливим є також той факт, що при даній температурі не утворюється ніяких побічних небажаних продуктів, які знову могли б привести до утворення діоксинів або інших токсичних сполук. Для вловлення присутнього в димових газах HCl після димової труби 13 стоять абсорбери 14, що зрошуються підлуженою водою. Вода для зрошення береться після біологічних ставків. Очищений від HCl газ викидається в атмосферу, кислі води, що утворюються в системі, подаються в голову технологічної схеми. Дана технологічна схема являється ефективною при очищенні води з різними концентраціями діоксинів.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 5.6

1. Як можна оцінити екологічну небезпеку пестицидів?

2. Як класифікують пестициди в залежності від об'єкта дії?
3. Як випускають форми пестицидних препаратів?
4. Які побічні ефекти дії пестицидів на довкілля?
5. Як існують методи для знешкодження пестицидів на прикладі ДДТ?
6. Які діоксини відносяться до надзвичайно токсичних для всього живого?
7. Як можна охарактеризувати симптоматику діоксинового отруєння?
8. Як впливають діоксини на довкілля?
9. Які відомі джерела утворення діоксинів?
10. Які хімічні технології застосовують для знищення діоксинів?
11. Які існують методи високотемпературного розкладу діоксинів?
12. Які відомі біологічні методи руйнування діоксиністких відходів?

6 ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ТА ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ПІДПРИЄМСТВ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

6.1 ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ЦУКРОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Сучасні сорти буряку містять в середньому 17-20% цукру, який носить назву сахарози і має хімічну формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$. Сахароза належить до групи вуглеводів. До цієї ж групи входять глюкоза, фруктоза, галактоза, мальтоза, лактоза, крохмаль, пектин та інші речовини, які становлять близько 55 % їжі [39]. Головний вуглевод, який вживається при харчуванні людини, - крохмаль. Однак, для кращого засвоєння крохмаль попередньо повинен бути збагачений цукрами і переведений в розчин ферментами слини і шлункового соку. На це потрібен час. Сахароза має перевагу перед крохмалем по швидкості засвоєння її людським організмом. Цукор, як поживна речовина, замінює в харчуванні людини частину крохмалю. Перший цукровий завод було пущено в Німеччині в 1801 р., в Росії - в 1802-1803 рр., в Україні - в 1825 р. В нашій країні найбільшими цукрозаводчиками були члени сім'ї Терещенків, родоначальником якої був М.А. Терещенко. У 1900 р. на всіх заводах братів Терещенків було вироблено 28000 т цукру-піску [9].

Раніше Україна щорічно виробляла 5-6 млн. т цукру-піску і переробляла більше 50 млн. т цукрових буряків, тобто близько 100 кг на душу населення (загальноприйнята норма - 30-40 кг/люд.). Зараз в Україні випускають близько 2 млн. тонн цукру з 20-25 млн. т цукрових буряків. Вважається, що для задоволення потреб внутрішнього ринку достатньо не більше 1,5 млн. т цукру. Зараз в Україні працює близько 200 цукрових заводів потужністю 3-12 тис. т буряків на добу.

Найбільше розвинена цукрова промисловість у Вінницькій, Черкаській, Хмельницькій, Київській, Сумській, Полтавській, Харківській, Кіровоградській і Одеській областях. Як і раніше, найбільшим заводом є Лохвицький цукровий комбінат на Полтавщині зі щоденною потужністю 93 тис. центнерів. Інші комбінати: Куп'янський на Харківщині (денна продукція 40 тис. центнерів і річна продукція 123 000 т цукру-піску) і Первомайський

(Миколаївська обл.); заводи: Засільський (Миколаївська обл.), Орільський (Харківська обл.), Пальмірський (Черкаська обл.), Кременецький (Тернопільська обл., річна продукція 68 000 т цукру). У Вінницькій області в містечку Шпиків закладено найбільший в Європі цукрозавод (12 тис. т переробки буряків за зміну).

6.1.1 Основи технології виробництва цукру в харчовій промисловості

Сировина для виробництва цукру. Цукор вважається одним з найважливіших високоякісних продуктів харчування, легко засвоюється організмом людини, швидко відновлює втрачену енергію.

Сировиною для виробництва цукру є цукрова тростина, цукрові буряки, цукрове сорго, цукровий клен та інші цукровмісні рослини. Перші три рослини мають найбільше промислове значення. Вміст цукру в цукровій тростині становить 12-15% при врожайності 40-60 т/га, цукровий буряк містить більше 16-18% цукру при врожайності 25-30 т/га, цукрове сорго за цими показниками можна приблизно порівняти з цукровою тростиною, а в цукровому клені вміст цукру не більше 5-6%. Вирощування цукрового сорго в Україні може бути перспективним, оскільки кліматичні умови нашої країни дозволяють отримати з одного гектара сорго цукру не менше ніж з гектара буряків [6].

Основною сировиною для виробництва цукру в Україні, а також в Європі та інших країнах з помірним кліматом, є цукровий буряк. Як сировину цукровий буряк відкрив в 1747 р. німецький вчений Маркграф.

Технологія вилучення цукру з цукрової тростини полягає в збиранні, подрібненні, очищенні стебел, відділення соку на потужних багатовальцевих пресах - млинах. Після обробки в стеблах залишається не більше 5% первинного вмісту цукру і їх відразу спалюють. Сік обробляють вапном, фосфорною кислотою і сірчистим газом, фільтрують, випарюють і отримують сироп. Процес очистки сиропу подібний до процесу на заводах з переробки цукрових буряків. Вихід цукру з цукрової тростини досягає 8-12% від маси стебел. Подібна технологія може бути застосована при переробці цукрового сорго.

Цукор використовується безпосередньо в харчуванні, а також як сировина для різних харчових виробництв: кондитерського, хлібобулочного, консервного, виноробного тощо. Внаслідок того, що солодкі коренеплоди швидко псуються, цукробурякове виробництво є сезонним. Період роботи триває, як правило, з жовтня по лютий, а іноді продовжується на 100-120 днів. Зараз цей період значно скорочений.

Коренеплід цукрових буряків складається в середньому на 75% з води, з них 72% - в соку, а 3% - зв'язані з речовинами м'якоті буряка. Сухі речовини коренеплоду (25%) складаються з сахарози (17,5%) і нецукрів (7,5%). Нецукри знаходяться в м'якоті (5%) і соку (2,5%).

Технологічна схема цукробурякового заводу. Принципову схему цукробурякового заводу представлено на рис.6.1. Основними

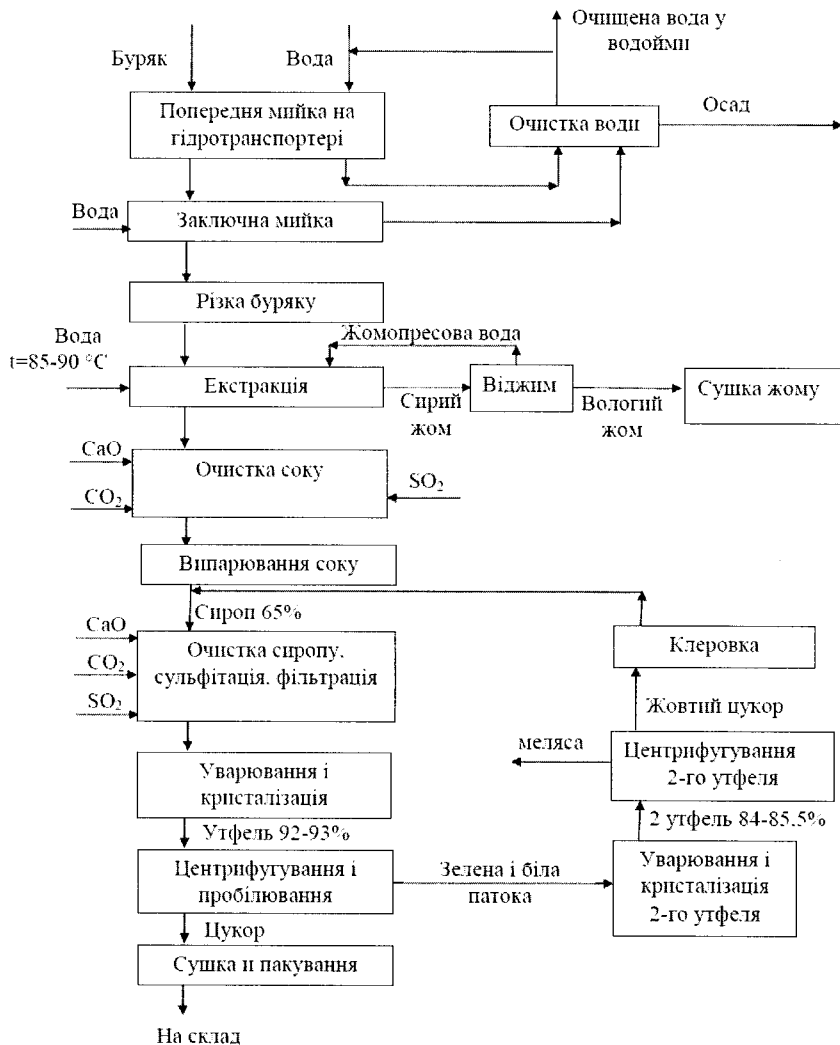


Рисунок 6.1 - Принципова схема цукробурякового заводу

технологічними операціями можна вважати дві: витяг цукру із буряків і випарювання води до кристалізації цукру. Решта операцій - допоміжні.

Зібрані на полях буряки перевозять на завод, де вони зберігаються на кагатних майданчиках. Кагати - довгі купи трапецієподібної форми. Подають буряк з кагатних майданчиків і бурякових бункерів (2-3-х добове збереження буряку) за допомогою гідравлічних транспортерів. При цьому коренеплоди

частково відмиваються від землі і піску. Заключна очистка буряку відбувається в мийних машинах. Вторинне використання транспортерно-мийних вод для гідравлічного транспорту буряку або спускання їх у водойми можливо тільки після їх очистки. Споживання води на мийку в залежності від забрудненості буряків змінюється від 60 до 100 % від маси буряків.

Цукор, що знаходиться в буряках, витягують з них екстракцією. Відповідно до закону Фіка, швидкість передачі маси пропорційна поверхні контакту фаз і обернено пропорційна шляху (товщині стружки). Для збільшення швидкості процесу вилучення цукру збільшують поверхню дотику екстрагента (води) і буряку та зменшують товщину шляхом подрібнення коренеплодів буряку на тонку стружку в бурякорізках.

На перших етапах розвитку цукрової промисловості вилучення цукру з буряків отримували віджиманням соку на пресах. Зараз вилучення цукру виробляють гарячою водою з $t = 85-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в дифузійних апаратах різних конструкцій. Отриманий дифузійний сік відділяють від знецукреної стружки. Сирий жом подають на жомовіджимний прес, де відділяється жомотресова вода і подається назад в дифузійний апарат. Зневоднений жом використовується на корм худобі у вологому або сухому вигляді. Подавана в дифузійний апарат жомотресова і свіжа вода становить 100 % від маси бурякової стружки.

Дифузійний сік отримують в кількості 115-130 % від маси буряків. Він містить 16-17 % сухих речовин і має слабкокисло реакцію ($\text{pH}=6-6,5$). З них 14-15 % - сахароза, а решта - близько 2 % розчинні і нерозчинні нецукри.

Нерозчинні нецукри представлені частинками клітинних стінок, коагульованими білками. Розчинні нецукри ускладнюють кристалізацію сахарози і збільшують її втрати у відходах - мелясі. Тому дифузійний сік повинен бути очищеним, тобто з нього повинні бути виділені зважені частинки і як можна більша кількість нецукрів. Очищення дифузійного соку - це складний процес операцій: обробка соку вапном (дефекація), вуглекислим газом (сатурація), відстоювання і фільтрація соку на фільтрпресах або вакуум-фільтрах, обробка сірчистим газом (сульфітація), відстоювання і фільтрація. Необхідні для обробки соку CaO і CO_2 отримують у вапняній печі, в якій обпалюється вапняк CaCO_3 . Отриманий оксид кальцію гаситься водою в барабанах і використовується для дефекації.

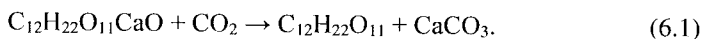
Під час обробки вапном частина нецукрів утворює нерозчинні солі, які осідають, інші нецукри розкладаються вапном, треті - коагулюють, а частина нецукрів адсорбується на поверхні вапна. На очищення використовується близько 2,5 % CaO від маси буряків. Надлишок вапна осаджують вуглекислим газом. Для зниження кольоровості соку застосовують обробку сірчистим газом, який отримують при спалюванні сірки в спеціальних печах. Сірчистий газ також знижує в'язкість соку і стерилізує його. Тривалість сульфитації - не більше 5 хв. при температурі 85-90 $^{\circ}\text{C}$. Незважаючи на складність обробки соку, вдається витягти тільки 35-40 % нецукрів, а інша частина переходить в мелясу. Наявність нецукрів в соку не дає можливості

витягти весь цукор в чистому вигляді. Близько 2 % цукру переходить разом з нецукрами в меласу.

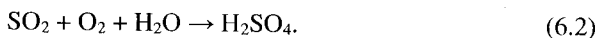
Вапно взаємодіє з соком в різних напрямках. З сахарозою, як слабкою кислотою, вапно утворює розчинну у воді сполуку моносахариту кальцію $C_{12}H_{22}O_{11}CaO$. Близько 15 % сахарози в соку після дефекації знаходиться в такому вигляді.

Ряд кислот (щавлева, лимонна, винна, фосфорна) осідають. Вапно змінює слабкокислу реакцію соку на лужну ($pH=11$), запобігаючи розкладанню сахарози під час нагрівання соку. Для цього достатньо 0,3 % CaO , проте додають 2,5-3 % для збільшення адсорбційного ефекту забарвлених речовин і поліпшення структури осаду.

Сатурація призначена для переведу надлишкового вапна, яке знаходиться в дифузійному соку, в нерозчинний стан:



Під час пропускання сірчастого газу, що містить 12-15% сірчастого ангідриду, отримують сірчану кислоту, яка є сильним окислювачем:



Забарвлені речовини під впливом сірчаної кислоти знебарвлюються. По закінченню сульфатації сік має слабколужну реакцію ($pH=8,5$). Час сульфатації - 1-5 хв. Сатуратори і сульфитатори за своєю суттю є абсорберами. Використовують і додаткові засоби для очищення дифузійного соку - кізельгур (адсорбент) та іонообмінні матеріали.

Сік після сульфатації подають на випарювання. На кожні 100 кг буряка отримують 120-130 кг очищеного соку, який містить 15-16 % сухих речовин, у тому числі 14-15 % сахарози. Для відділення сахарози сік згущують до високої концентрації 92,5-93,5 % сухих речовин. Згущення проводять в дві стадії. Спочатку його випарюють в випарних апаратах до концентрації 65 % сухих речовин. Густий сироп з концентрацією 65 % сухих речовин змішують з клеровкою (розчином) жовтих цукрів, додають 0,1-0,15 % кізельгуру і направляють на сульфатацію до $pH=7,5$ в зрошувальну колону. Після цього сироп нагрівають і фільтрують. Очищений сироп надходить на остаточне уварювання. Уварювання проходить в чотири стадії: згущення сиропу до високої концентрації, утворення кристалів після введення до апарату затравки у вигляді цукрової пудри, нарощування кристалів і згущення утфелю до концентрації 92,5-93 %. Міжкристалічна рідина високої в'язкості містить всі нецукри і невикристалізований цукор.

Для витягання кристалів цукру з міжкристалічного розчину використовують фільтруючі центрифуги. В результаті центрифугування більша частина міжкристалічної рідини витягується («зелений відтік» або зелена патока), але на поверхні міститься невеликий шар міжкристалічної

рідини, для витягання якої шар кристалів промивають водою. Ця операція називається пробілювання, в результаті чого отримують чистий кристалічний цукор і «білий відтік» або білу патоку. Кристалічний цукор після центрифугування містить 0,5% вологи та надходить на висушування і далі на пакування.

Переробка зеленої і білої патоки далі відбувається шляхом уварювання та отримання 2-го утфелю з концентрацією 84-85,5 % сухої речовини. Сахароза при цьому кристалізується і 2-й утфель направляють на центрифугування. Отриманий на цьому етапі цукор має назву жовтого цукру. Жовтий цукор надходить в клеровочний змішувач, де розчиняється очищеним соком і надходить на випарювання. Відтік з центрифуг 2-го продукту носить назву меляси і є відходом цукробурякового виробництва. На сучасних заводах складніша трипродуктова схема отримання цукру. Продукт, отриманий після центрифугування 3-го утфелю, називають бурим цукром.

6.1.2 Відходи цукрового виробництва та їх вторинне використання

Під час переробки буряка отримують 4 % меляси, що містить близько 80 % сухих речовин і 20 % води. До складу сухих речовин входить близько 60 % сахарози. Решта 40 % - нецукри. Меляса є цінним продуктом і використовується як корм для худоби, служить сировиною для виробництва спирту, дріжджів, молочної та лимонної кислот, харчового пектину. Останнім часом значно вдосконалено виробництво цукру-піску з меляси.

Іншими відходами цукробурякового виробництва є буряковий жом, відфільтрований осад і транспортерно-мийні води. Буряковий жом використовують як корм для худоби. Відфільтрований осад, який в основному містить вапно і нецукри, можна використовувати як добриво для кислих ґрунтів.

Транспортерно-мийні води найдоцільніше направляти для зрошення сільськогосподарських угідь.

6.1.3 Очищення стічних вод цукрового виробництва

Перед працівниками цукрової промисловості поставлені завдання раціонального використання води, ефективного очищення та знезараження відпрацьованих вод і повторного їх використання з метою запобігання забруднення і охорони джерел водопостачання.

Цукрова промисловість споживає найбільшу кількість води серед галузей харчової промисловості.

Сучасний цукровий завод – це велике підприємство, що переробляє 3-12 тис. т цукрових буряків на добу. Тут утворюється значна кількість стічних вод, очистка їх є важливою складовою частиною виробництва. Середнє споживання свіжої води становить близько 60 м³ на 1 т виробленого цукру [39].

В умовах цукрового виробництва стічні води повинні піддаватися попередньому механічному, а потім біологічному очищенню, при якому в

освітлених водах протікають процеси розкладання органічних речовин, що знаходяться в них (вуглеводів, білків, органічних кислот), і їх мінералізація.

У практиці очищення виробничих стічних вод цукрових заводів застосовуються механічні, фізико-хімічні і біологічні методи. Механічні та фізико-хімічні методи носять допоміжний характер і використовуються в якості першого етапу до направлення стічних вод на біологічну очистку або як кінцеві методи їх очистки перед спуском у водойму.

З методів механічного очищення стічних вод на цукрових заводах застосовуються: проціджування (за допомогою решіток, на яких затримуються грубі домішки стічних вод (солома, камені, гичка, тріски), що прямують на споруди штучної біологічної очистки); відділення піску та інших мінеральних забруднень стічних вод за допомогою пісковловлювачів; відстоювання (найчастіше в земляних відстійниках) з метою попереднього видалення з стічних вод нерозчинних домішок і зниження біохімічної потреби в кисні перед подачею їх на споруди природної або штучної біологічної очистки; фільтрування (на піщано-гравійних або інших фільтрах) при доочищенні стічних вод.

З фізико-хімічних методів очищення застосовуються: нейтралізація стічних вод за допомогою добавок вапна для підтримання оптимального рН (6,5-8,5); знезараження (дезінфекція) хлором біологічно очищених стічних вод перед спуском у водойму.

Внаслідок того, що виробництво цукру збільшується і, відповідно, збільшується кількість стічних вод, карти полів фільтрації в багатьох випадках перетворилися на глибокі ставки-накопичувачі, де процеси природного біологічного очищення стічних вод відбуваються повільно і ефект від очищення недостатній.

Через колюментацію верхніх шарів ґрунту фільтрація проходить неефективно, а випаровування в атмосферу відчутно лише в південних районах країни. На окремих заводах карти з року в рік не встигають звільнитися до початку чергового сезону цукроваріння (серпень-вересень).

Поля фільтрації працюють добре, якщо кількість стічних вод, що направляються на них, не перевищує норми. Зазвичай цукровому заводу потужністю 3 тис. т переробки буряка на добу потрібно 70-80 га земельних площ під поля фільтрації.

Так як в даний час додаткове відведення земель під очисні споруди виключається, особливо актуальними стали інші методи, що дозволяють ефективно очищати стічні води. Хороші результати дає метод очистки в непроточних біологічних ставках, який полягає в тому, що стічні води після вапнування і попереднього відстоювання в земляних відстійниках тривалий час витримують в ставках глибиною не більше 1,2 м. Для поліпшення умов життєдіяльності мікроорганізмів і прискорення процесу очищення стоків в ставках культивують одноклітинні зелені водорості.

Переобладнання існуючих карт полів фільтрації в непротічні біологічні ставки не вимагає значних капітальних витрат і з успіхом здійснено на кількох десятках цукрових заводів.

Однак застосування біологічних ставків з природною аерацією можливо лише на заводах, що мають значні площі землі під очисними спорудами, оскільки потрібний розподіл стоків в ставках невисоким шаром.

Використання стічних вод на землеробських полях зрошення дає можливість підвищити врожайність сільськогосподарських культур і економити ресурси прісних вод, запаси яких у багатьох районах досить обмежені.

На реконструйованих цукрових заводах, де за місцевими кліматичними і іншими умовами було недоцільно будувати землеробські поля зрошення, а також на нових заводах великої потужності (6 тис. т буряків на добу) побудовані станції штучної біологічної очистки. Така очистка заснована на здатності мікроорганізмів в штучно створених умовах розщеплювати, окисляти і відновлювати органічні і деякі мінеральні сполуки, що містяться в стічних водах.

В даний час основними спорудами станцій штучної біологічної очистки виробничих стічних вод на цукрових заводах є аеротенки-змішувачі і аеротенки-витиснювачі. На одиничних підприємствах є баштові біофільтри і аероокислювачі радіального типу.

Характеристика стічних вод цукрових заводів. Виробничі стічні води, що розрізняються за своїми фізичними властивостями, хімічним складом і ступенем забруднення, умовно можна розділити на три категорії.

На сучасних цукрових заводах виробничими стічними водами є тільки стоки III категорії, так як води I і II категорій після відповідної очистки використовуються в системах оборотного водопостачання і не можуть бути віднесені до стічних вод.

До вод I категорії відноситься барометрична вода конденсаторів випарної установки, вакуум-апаратів і вакуум-фільтрів, конденсат відпрацьованої пари парових турбін, аміачна вода (використовується для додаткового вихолодження жому), вода від підігріву утфелю в утфелемішалках, а також вода після охолодження різного устаткування (повітряних і газових насосів, сублиматорів сірчистих печей, компресорів, утфелемішалок, циліндрів гідрозатворів) [40].

Води I категорії характеризуються підвищеною температурою (в середньому близько 40 °C), порівняно невисоким вмістом зважених частинок (близько 124 мг/дм³), відносно низьким сухим залишком (близько 600 мг/дм³), невеликою загальною та карбонатною жорсткістю (близько 6,8 і 2,2 мг-екв/дм³).

До вод II категорії відносяться води після водовідокремлювачів, що відходять від бурякомийок і від промивання бурякоелеваторів. Звичайно води II категорії називають транспортерно-мийною водою. У ній міститься

велика кількість (1971- 27820 мг/дм³) зважених речовин, що представляють собою частки ґрунту, на якій вирощується цукровий буряк.

До виробничих стічних вод III категорії відносяться: розбавлений транспортерно-мийний осад, кисла жомова вода, вода від промивання бурякорізок, від прання фільтрувальних тканин і мішків, від миття підлог і апаратури, від виварення випарної установки, з лабораторії, від промивання пульповловлювачів, скидання від продувки оборотних систем вод I категорії, осад жомопресової води, відстій фільтраційного осаду, а також побутові стоки житлового селища, від душових і санвузлів заводу і проммайданчика.

Залежно від застосовуваної на заводі схеми водопостачання і каналізації склад стічних вод може змінюватися (наприклад, сюди можуть входити жомопресова вода, розбавлений фільтраційний осад, вода від гідрозоловидалення тощо).

Вміст зважених частинок в виробничих стічних водах коливається в межах 666-49948 мг/дм³. Вміст органічних речовин в них також великий, про що свідчать високі показники ХСК в межах 4542 - 10100 мг/дм³ і БСК_{повн} 3248 - 7635 мг/дм³. Відношення БСК_{повн}/ХСК дорівнює 71,4 %, що дає можливість успішно очистити стоки від органічних забруднень біологічними методами після попереднього звільнення від зважених речовин.

Фізичні властивості і хімічний склад стічних вод. Виробничі стічні води цукробурякових заводів різноманітні за фізичними властивостями і хімічним складом (табл.6.1). В них входять різні за своєю природою, а, отже, і за хімічним складом і кількісним співвідношенням компоненти. Тому стічні води характеризуються великим ступенем забрудненості розчинними і нерозчинними мінеральними й органічними речовинами, з яких останні можуть швидко зброджувати і загиватися. В результаті гниття білкові речовини розкладаються до амінокислот, вуглекислоти та аміаку. При бродінні цукру, що міститься в стічних водах, утворюються масляна, молочна, пропіонова, оцтова і вугільна кислоти. Температура стічних вод коливається в широких межах залежно від зовнішніх умов і кількості в них компонентів, що мають підвищену температуру.

У більшості випадків стічні води містять значну кількість нерозчинних, тобто зважених речовин як мінерального (земля, пісок), так і органічного (бій буряків, мезга, частинки жому) походження, тому вони мають низьку прозорість.

Внаслідок різноманітності речовин, що містяться в стічних водах, в широких межах коливається їх рН.

Розчинений кисень у стічних водах відсутній. Стічні води, крім нерозчинних домішок, містять велику кількість розчинних мінеральних (про це свідчить значний вміст сухого залишку) і органічних (високі значення ХСК і БСК, великі втрати при прожарюванні сухого залишку) з'єднань. Переважну частину розчинних домішок становлять такі органічні сполуки, як цукор, білки, пектинові речовини, а також продукти їх розкладання.

Таблиця 6.1 - Фізичні властивості та хімічний склад виробничих стічних вод діючих цукробурякових заводів

Температура, °C	12-28
Зважені речовини, мг/дм ³	666-49948
pH середовища	7,2-8,2
Розчинений кисень, мг/дм ³	0
Сухий залишок, мг/дм ³	3760-10133
Втрати при прожарюванні сухого залишку, мг/дм ³	3518-8625
БСК _{повн} , мг/дм ³	3248-7636
ХСК, мг/дм ³	4547-10110
Загальний азот, мг/дм ³	21-154
Азот органічних сполук, мг/дм ³	18,2-135
Аміак і солі амонію, мг/дм ³	3,5-22,4
Нітрити, мг/дм ³	0-сліди
Нітрати, мг/дм ³	0-сліди
Сірковуглець, мг/дм ³	1,9-13,5
Сульфати, мг/дм ³	9,8-131
Фосфати, мг/дм ³	3,2-16
Хлориди, мг/дм ³	17-198
Загальна жорсткість, мг-екв/дм ³	8,3-32,8
Сапонін, мг/дм ³	5-12

Переважання органічних речовин сприяє швидкому зброджуванню і загниванню стічних вод цукрових заводів на початковій стадії їх біологічної очистки.

Різноманітний і мінеральний склад стічних вод. Тут міститься аміак, причому в досить високих концентраціях, що пояснюється розкладанням деяких видів органічних речовин (переважно білка) під дією гнилісних мікроорганізмів – амоніфікаторів. Солі азотної і азотистої кислот (нітрати і нітрити) у водах або не виявлені, або присутні у вигляді слідів. Це свідчить про те, що процеси нітрифікації тут ще не почалися.

Загальна жорсткість води коливається у великих межах. Обумовлюється вона головним чином наявністю солей кальцію і меншою мірою солей магнію. Підвищену жорсткість мають ті стоки, до складу яких входить в значній кількості фільтраційний осад.

Стічні води містять також хлориди і сульфати, які потрапляють в них з побутовими стоками, а також сірководень, який утворюється в результаті окислення органічних речовин в анаеробних умовах.

У виробничих стічних водах міститься кислий буряковий сапонін, який переходить в стоки з цукрового буряку в процесі його переробки. Це органічна речовина з групи глікозидів із сильно вираженою поверхневою активністю, спіює водні розчини і токсична для живих організмів. Сапонін у великих концентраціях різко стимулює розмноження сапрофітної мікрофлори, число колоній мікроорганізмів збільшується пропорційно зростанню концентрації сапоніну, так як він служить живильною речовиною для мікроорганізмів. У малих дозах (5-10 мг/дм³) присутність сапоніну, навпаки, зменшує ріст мікроорганізмів.

Сапонін не надає гнітючої дії на процес окислення органічних речовин, що знаходяться у воді. Навпаки, споживання кисню збільшується з ростом концентрації сапоніну, так як сапонін, будучи органічною речовиною, виявляє здатність до окислення за рахунок тих же біохімічних факторів, які визначають процес самоочищення водою. Гранично допустима концентрація сапоніну у воді об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування прийнята по органолептичній ознаці 0,2 мг/дм³.

З компонентів виробничих стічних вод найбільш концентрованим і в найбільшій кількості є транспортерно-мийний і фільтраційний осад, а також жомпресова вода. Ці компоненти на сучасних підприємствах потрібно виводити зі складу суміші виробничих стічних вод: зневоднені осад необхідно використовувати в сільському господарстві як добриво, жомпресову воду - направляти повторно у виробництво. Це дозволить значно скоротити кількість виробничих стічних вод і отримати мінімальну концентрацію їх забруднень. Решта компонентів суміші виробничих стічних вод піддають природному або штучному біологічному очищенню.

Мікробіологічний склад стічних вод. У початковій стадії розкладання органічних речовин виробничих стічних вод головну роль відіграють бактерії.

Переважають тих чи інших видів бактерій залежить від оптимальних умов, при яких діяльність одного виду бактерій створює передумови для розвитку інших видів. Наприклад, аеробні бактерії, споживаючи кисень, створюють анаеробні умови, що дозволяють розвиватися анаеробним бактеріям. При очищенні стічних вод у ставках в початковій стадії розкладання цукру та інших органічних речовин відбувається бродіння під впливом маслянокислих бактерій. Ці бактерії, потрапляючи в стоки разом з жомпресовою водою, знаходять сприятливі умови для свого розвитку. Маслянокислому бродінню сприяють також висока температура стоків і утворення на поверхні води шару піни, який перегороджує доступ кисню в воду. Разом з маслянокислим бродінням спостерігається молочнокисле і оцтовокисле [41].

Переважання одного типу бродіння в даному середовищі залежить від кількості відповідних бактерій, а також від умов протікання процесу. Наприклад, при вільному доступі кисню у воді починають інтенсивно розвиватися молочнокислі бактерії, в результаті чого рН води знижується до 4-4,2 і подальший розвиток молочнокислих бактерій сповільнюється.

У стічних водах виявлені близько 60 культур бактерій різних видів і гриби.

Принципова технологія очистки виробничих стічних вод цукрового заводу.

Виробничі стічні води цукрового заводу перекачуються в земляні відстійники, звідки відстоювана вода прямує в ставки-накопичувачі 5 (рис.6.2). Зі ставків-накопичувачів вода постійно і рівномірно подається в приймальний збірник 6 станції двоступеневої біологічної очистки.

В цей же збірник поступають побутові стоки житлового містечка та проммайданчика, попередньо очищені на решітках 1 і пісковловлювачах 4, а також вода після промивки барабаних сіток, піщаних фільтрів, дренажні води піскових майданчиків та ін.

Суміш виробничих і побутових стічних вод через водовимірювальний лоток направляється на первинні відстійники 8. Осад з первинних відстійників відводиться в аеробний стабілізатор 28 1-2 рази на зміну. Для розміщення піску з пісковловлювачів передбачені піскові майданчики 3, дренажні води з яких надходять в приймальний збірник 6.

Освітлена вода з первинних відстійників через збірник 10, куди подається регенований активний мул, надходить на аеротенки-змішувачі I ступеня 11 з регенераторами. Для гасіння піни в аеротенках передбачений спеціальний трубопровід, по якому підводиться стічна вода і за допомогою сопел розбризкується на поверхню піни в аеротенках. Мулова суміш з аеротенків-змішувачів безперервно відводиться у вторинні відстійники I ступеня 14.

Активний мул безперервно циркулює із зони відстоювання вторинних відстійників в зону аерації регенераторів, а з них переходить в аеротенки-змішувачі. Освітлена вода з вторинних відстійників I ступеня подається в аеротенки-змішувачі II ступеня 17.

Освітлена стічна вода з вторинних відстійників II ступеня надходить на доочистку на гравійно-піщані фільтри 23. З фільтрів стічна вода направляється в водовимірювальний лоток, куди подається хлор дозою 3-5 мг/дм³ для знезараження. Після контактного резервуара 25, в якому вода знаходиться близько 30 хв., очищені стічні води з вмістом залишкового хлору 1,5 мг/дм³ насичуються киснем повітря, переливаючись через систему водозливів 26, і подаються у водойму.

Надлишковий активний мул з вторинних відстійників подається в мулоущільнювач 29. Освітлена вода після відстоювання активного мулу подається в потік перед аеротенками. Ущільнений активний мул направляється в аеробний стабілізатор 28, потім в мулоущільнювач

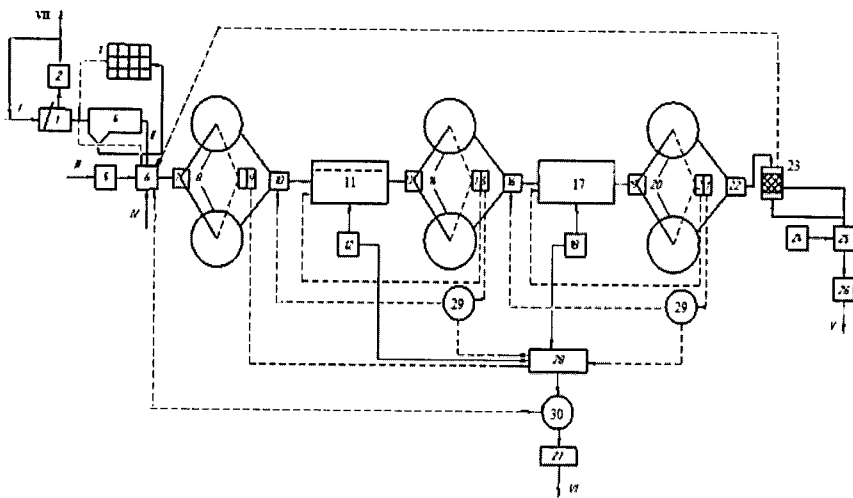


Рисунок 6.2 - Технологічна схема очистки виробничих стічних вод цукрового заводу

1 - решітки; 2 - контейнер для збору решток на спалювання або подрібнювач; 3 - піскові майданчики; 4 - пісковловлювачі; 5 - ставки-накопичувачі промислових стоків; 6 - приймальний збірник побутових та промислових стоків; 7, 13, 19 - розподільні камери; 8 - первинний відстійник; 9, 15, 21 - насосна станція перекачки осаду; 10, 16, 22 - приймальний збірник; 11 - аеротенки-змішувачі I ступеня з регенераторами; 12, 18 - повітродувка; 14 - вторинний відстійник I ступеня; 17 - аеротенки-змішувачі II ступеня; 20 - вторинний відстійник II ступеня; 23 - гравійно-піщані фільтри; 24 - хлораторна; 25 - контактний резервуар; 26 - система водозливів; 27- мулові майданчики; 28 - аеробний стабілізатор; 29 - мулоушільнювачі активного мулу; 30 - мулоушільнювач стабілізованого осаду;

I - подача неочищених побутових стоків житлового містечка; *II* - подача попередньо очищених побутових стоків житлового містечка в приймальний збірник; *III* - подача виробничих стічних вод заводу; *IV* - подача побутових стоків після промивки барабанних сіток, піщаних фільтрів, а також дренажних вод піскових майданчиків та освітлених вод мулоушільнювача стабілізованого осаду; *V* - подача очищеної води у водойму; *VI* - використання знешкодженого осаду в якості добрива; *VII* - подача решток на спалювання.

стабілізованого осаду 30 і виводиться на мулові майданчики 27. Знешкоджений осад використовується для добрива.

6.1.4 Пиловловлювання на підприємствах цукрової промисловості

Цукровий пил утворюється при висушуванні цукру в барабані, його транспортуванні, пересипанні та пакуванні. На деяких підприємствах концентрація цукрового пилу складає $25-26 \text{ г/м}^3$, що перевищує допустиму концентрацію $17,5 \text{ г/м}^3$ з точки зору утворення вибухонебезпечної суміші з повітрям [42]. Обсяг відхідних газів від сушильного барабану становить близько $1200 \text{ м}^3/\text{год}$ та від операцій пересипання і транспортування – $5000 \text{ м}^3/\text{год}$. На цукрових заводах використовують два основних способи очищення від пилу: сухий та мокрий. Сухе очищення проводять в циклонах та рукавних фільтрах, мокре – в скруберах.

При застосуванні циклонів за рахунок злипання цукрового пилу відбувається його зависання в конічній частині, при цьому циклон втрачає своє призначення, що є головним недоліком його використання. В рукавних фільтрах при підвищенні вологості пилу в разі конденсації водяних парів на тканині або при зростанні вологості повітря відбувається утворення кірки на поверхні тканини.

При мокрому очищенні від цукрового пилу найефективніше використовувати скрубери Вентурі на відміну від барботажних пиловловлювачів, при цьому вони забезпечують $99,72-99,85 \%$ видалення пилу в порівнянні з $48-53 \%$ відповідно. В якості зрошувальної рідини доцільно використовувати дифузійний сік після сатурації, який в разі насичення повертається в виробництво цукру у вигляді клеровки.

Для знешкодження викидів вапняного пилу, що утворюються при обпалу вапняку та дефекації, застосовують на першій стадії сухе очищення в циклонах та на другій – мокре очищення в скруберах Вентурі. Зрошувальною рідиною може служити суспензія вапна з концентрацією від $0,1$ до 20% (в технології цукрового виробництва звичайно застосовують 15% -ве вапняне молоко). Заміна вапняним молоком води, що нерідко використовується в мокрих пиловловлювачах, приводить до підвищення ефективності очищення в $1,6$ разів.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 6.1

1. Які рослини можна використовувати як сировину для виробництва цукру?
2. Яка сировина має найбільше промислове значення за вмістом цукру?
3. Який склад сухих речовин коренеплоду цукрового буряка?
4. Скільки споживається води на мийку коренеплодів?
5. Які існують шляхи використання транспортерно-мийних вод?
6. Яким чином можна утилізувати сирий жом?
7. Куди можна подавати жомопресову воду?
8. Як отримують дифузійний сік?

9. З яких міркувань виходять для розрахунку кількості вапна для дефекації?
10. Які фізико-хімічні процеси відбуваються при дефекації?
11. Для яких цілей застосовується сатурація?
12. Як отримують вапно та вуглекислоту для дефекації і сатурації?
13. Який механізм дії сульфитації?
14. Як отримують сірчистий газ для сульфитації?
15. Для яких цілей застосовують кізельгур?
16. Який вміст сахарози в дифузійному соку і сиропі?
17. Як утворюється утфель?
18. Який вміст сахарози в утфелі?
19. Що таке клеровка?
20. Як утворюється біла та зелена патока?
21. Як утворюється бурий цукор? Що таке меляса?
22. Які існують шляхи використання відфільтрованого осаду очищення дифузійного соку та сиропу?
23. Для яких цілей пропонується використання меляси?
24. Які методи використовують для переробки стічних вод цукрових заводів?
25. Яку дію спричиняє сапонін в процесі очищення стічних вод цукрових заводів?
26. Які засоби можна застосовувати для гасіння піни в аеротенку?
27. Які способи доцільно використовувати для очищення від вапнякового та цукрового пилу?

6.2 ЕКОЛОГІЗАЦІЯ ВИРОБНИЦТВА ХАРЧОВОГО СПИРТУ

Спиртова промисловість випускає етиловий спирт, який в основному направляється на потреби харчової та інших галузей промисловості. Державне підприємство Укрспирт включає близько 20 заводів, серед яких найпотужніші Лохвицький спиртовий комбінат (Полтавська обл.), Андрушівський спиртовий комбінат (Житомирська обл.), Барський і Калинівський (Вінницька обл.), Івашківський (Харківська обл.), Косарський (Черкаська обл.), Лужанський (Чернівецька обл.) заводи, що виробляють близько 100 000 т спирту на рік.

6.2.1 Основи технології виробництва спирту в харчовій промисловості

Сировина для виробництва спирту. Спирт виробляють із цукровмісної сировини: цукрового буряку, зернових злаків, патоки-меляси, крохмалю (епізодично) та інших продуктів (мука, хліб та ін. для приготування спирту в домашніх умовах). Рівень використання сировини в харчовій промисловості складає близько 75 – 90 % [43].

Для спиртового виробництва меляса є кращою сировиною. Цінність її полягає в тому, що разом з високим вмістом цукру в ній знаходяться всі

речовини, необхідні для нормальної життєдіяльності дріжджів. При переробці меляси спрощується технологічна схема, оскільки відпадають операції розварювання сировини і оцукрювання крохмалю ферментами солоду або культур грибів. У мелясному заторі відсутній неоцукрений крохмаль, тому затор швидше зброджується, зменшуються втрати зброджуваних вуглеводів і збільшується вихід спирту в перерахунку на умовний крохмаль. При цьому знижується собівартість спирту і зростає продуктивність праці.

При переробці на спирт мелясу попередньо освітлюють, тобто гомогенізують (усереднюють склад), зважують і розбавляють водою до певної концентрації (кратність розведення 1-3), додають хлорне вапно з розрахунку 2 - 3 кг (при вмісті 33 % активного хлору) на 1 т. Після перемішування розчину з хлорним вапном дають півгодинну витримку, потім додають сірчану кислоту до отримання рН 4,5 - 5,0 і направляють на відцентровий сепаратор.

На деяких підприємствах застосовують стерилізацію меляси. При цьому її розбавляють гарячою водою температурою 80-90 °С і направляють в стерилізатор. Стерилізацію проводять при температурі 105-125 °С протягом 15 - 60 с, після розчин меляси охолоджують до 80-85 °С і подають на відцентровий сепаратор.

Загальна технологія виробництва спирту. При виробництві спирту із зернових злаків вологість сировини може коливатися від 10 (суха) до більше 20 % (сира). Частка крохмалю може складати в зерні: овес 25 – 65 %, пшениця 50 – 75 %, кукурудза 60 – 83 %. Білки злакових є джерелом амінокислот, що йдуть на живлення дріжджів. Мінеральні речовини зерна також використовуються дріжджами.

На спиртозаводах зернові культури та картоплю подрібнюють за допомогою молоткових дробарок різних конструкцій. Використовують одностадійне та двостадійне подрібнення. Після подрібнення здійснюється заміс помелу крохмалевмісної сировини з водою (в співвідношенні 1:3) (рис.6.3). Готують при температурі 30 – 95 °С та витримують від декількох секунд до 20 хвилин. Внаслідок ферментативного гідролізу крохмалю (застосовують альфа-амілазу) в ньому може накопичуватись значна кількість цукрів. Потім відбувається розварювання сировини на спеціальних установках при температурі 120 – 150 °С та тиску не менше 588 кПа (6 атм) з отриманням затору, після чого відбувається оцукрення затору перед його зброджуванням протягом 5-10 хвилин при температурі 57 – 58 °С (застосовують «зелений солод», тобто зволожене до вмісту 38 – 40 % вологи та проросле зерно ячменю, жита, пшениці, вівса, проса, кукурудзи, а також ферментативні препарати грибів роду *Aspergillus*, що містять бета-амілазу) та збродження солодкого затору при температурі 20-25 °С (застосовують чисту культуру дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*) з перетворенням в зрілу бражку, що містить 7 – 10 % спирту (в найкращих умовах навіть 19 %). Процес

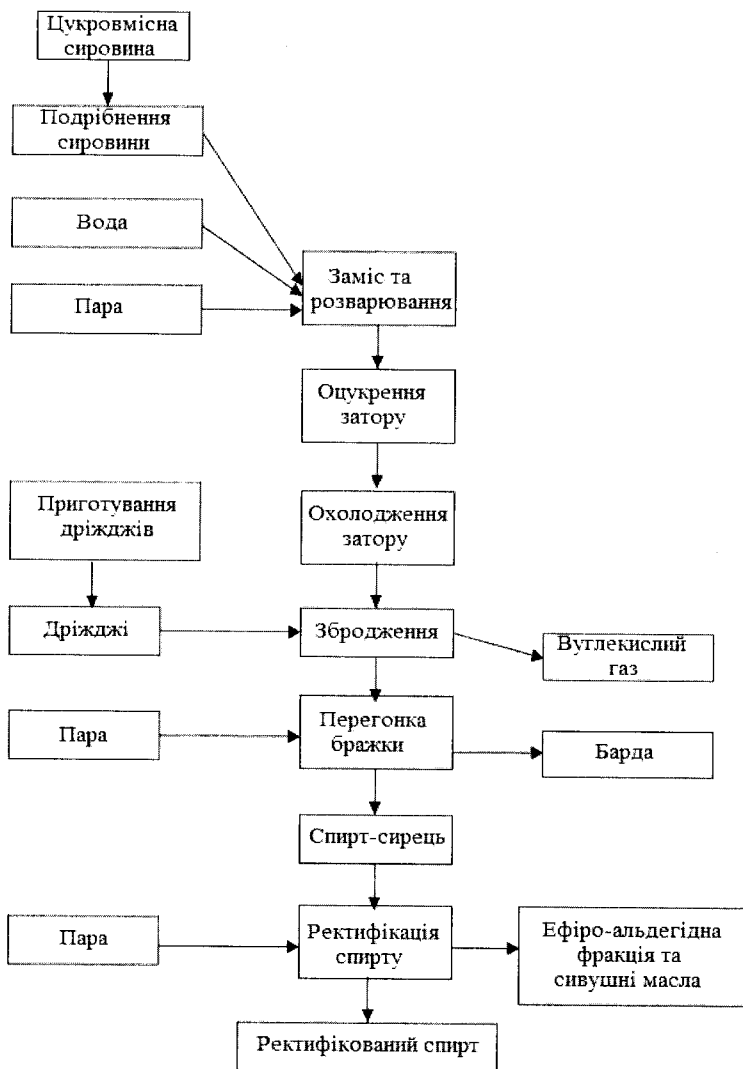
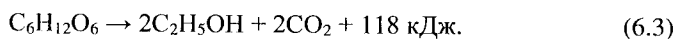


Рисунок 6.3 - Узагальнена схема виробництва харчового спирту

спиртового бродіння в загальному вигляді можна представити наступним сумарним рівнянням:



З рівняння виходить, що в процесі спиртового бродіння, під впливом дріжджів, відбувається інтенсивне виділення вуглекислого газу і нагрівання середовища, в якому відбувається бродіння. Якщо не вжити відповідних заходів для охолодження солодкого затвору в процесі бродіння, його температура може підвищитись до 32-35 °C, що призведе до пригнічення дріжджів і припинення спиртового бродіння [9].

Після процесу перегонки виходить етиловий спирт, який потім очищують від супутніх продуктів шляхом:

- перегонки з паром в спеціальних колонках спирту-сирцю, що містить 88 % об. етилового спирту та домішки, отримані в процесі бродіння;
- повторної перегонки спирту-сирцю на ректифікаційному апараті періодичної чи неперервної дії для отримання ректифікаційного спирту міцністю 96 – 96,5 % об. Спирт-ректифікат отримують також безпосередньо із бражки на неперервно-діючих брагоректифікаційних апаратах, де із спирту-сирцю виділяють домішки.

Залежно від повноти очищення, а також вихідної сировини, спиртова промисловість виготовляє наступні товарні сорти спирту-ректифікату: Люкс, Екстра, вищого очищення, 1-го сорту та спирт етиловий питний 95 %-вий.

Спирт Люкс і Екстра виготовляють з різних видів зерна та суміші зерна і картоплі, а призначений для виробництва горілки на експорт - тільки з відбірного зерна. Спирт вищого очищення і 1-го сорту виготовляють із зерна, картоплі або із суміші зерна та картоплі, а також із суміші зерна, картоплі, цукрового буряка і меляси або тільки з меляси. Спирт питний 95 %-вий - це суміш етилового ректифікованого спирту вищого очищення з пом'якшеною водою, яку піддають фільтрації і витримуванню.

В спиртї встановлюють об'ємну частку етилового спирту ($95,0 \pm 0,2$ %), масову концентрацію альдегідів (не більше 4 мг/дм³), сивушного масла (не більше 4 мг/дм³), ефірів (не більше 30 мг/дм³), вільних кислот (не більше 15 мг/дм³). Напій повинен витримувати пробу на метиловий спирт з фуксин-сірчистою кислоти та не містити фурфуролу.

6.2.2 Відходи спиртового виробництва та їх вторинне використання

В процесі виробництва спирту виходять значні кількості відходів, які слугують сировиною для виробництва цінних продуктів. Так, крім основної продукції, виробляються хлібопекарські та кормові дріжджі, вуглекислота, ефірно-альдегідна фракція, ацидин, глютамінова кислота та ін. Основними та побічними продуктами в спиртовій промисловості є:

- зерно-картопляна та мелясна (післяспиртова та післядріжджова) барда (відход);
- вуглекислота (побічний продукт);
- сивушне масло (побічний продукт);
- ефіро-альдегідна фракція (побічний продукт).

Сивушне масло. Сивушне масло утворюється як побічний продукт спиртового бродіння. В оцукреній масі містяться продукти розщеплення білків –

амінокислоти, що піддаються в результаті життєдіяльності дріжджів подальшому багатоступінчатому розкладу, при цьому утворюються вищі спирти, що складають основну частину сивушного масла.

Спирт-сирець, отриманий після перегонки бражки, містить численні домішки, різні за хімічною природою. З точки зору очищення етилового спирту від домішок вони поділяються на три групи: головні, хвостові (сивушне масло) та проміжні домішки. В групу проміжних домішок входять ізомасляноетиловий, ізовалеріаноетиловий, оцтовоізоаміловий, ізовалеріаноаміловий ефіри, які при високих концентраціях спирту в суміші, що розділяється, ведуть себе як хвостові домішки, а при низьких – як головні. Перед ректифікацією складні ефіри обміняють розчином їдкого натру та перетворюють їх в солі летючих кислот, а альдегіди окислюють розчином перманганату калію в ненасичені сполуки. Хвостові домішки мають більш високу температуру кипіння, ніж етиловий спирт, а летючість – меншу. Частина хвостових домішок нерозчинна у воді та має маслянистий вид. Тому хвостові продукти отримали назву сивушного масла. До складу сивушного масла входять багатоатомні спирти, головним чином: аміловий, ізоаміловий, бутиловий та ізобутиловий, пропіловий та ізопропіловий, а також складні ефіри. Сивушне масло виділяють зі спирту-сирцю шляхом багатократної перегонки – ректифікації. Ректифікація виробляється на брагоректифікаційних апаратах безперервної дії, де сивушне масло виходить в промитому та готовому вигляді. Сивушне масло представляє собою суміш вищих спиртів, етилового спирту та води. Склад сивушного масла та його вихід залежить від того, яка сировина перероблюється, а також від технології переробки та фізіологічного стану дріжджів. Найбільша кількість сивушних масел міститься в зерновій сировині. На вихід сивушного масла впливає кількість дріжджів, що подається (посилене розмноження дріжджів веде до збільшення виходу сивушних масел), висока температура та чистота бродіння.

Вихід сивушного масла в спирті-сирці коливається в межах 0,2-0,4 %, складає в середньому 0,35 %. Сивушне масло є цінною сировиною для ряду галузей промисловості. У всіх країнах, де розвинена спиртова промисловість, незалежно від ступеня розвитку виробництва синтетичних спиртів, сивушне масло піддається ректифікації з метою отримання із нього вищих спиртів. Особливу цінність представляє аміловий спирт бродіння, який широко використовується сільським господарством та молочною промисловістю як розчинник при визначенні жирності молока та молочних продуктів.

Досвід вітчизняних та закордонних підприємств, на яких здійснюється розгонка сивушного масла, показує, що вихід технічного ізоамілова складає 61-68 %, ізобутанола 5-7 %, горючої рідини 22 %. Із амілового спирту бродіння на хімічних заводах отримують індивідуальні спирти: ізоаміловий та аміловий оптично активний спирт, які використовуються в лабораторіях різних підприємств як реактиви високого ступеня чистоти.

Технічні суміші амілових, а також бутилових спиртів застосовуються в якості розчинників. Аміловий спирт бродіння іде також для приготування ароматичних речовин, для синтезу фруктових есенцій. Широко відомі амілові ефіри оцтової, масляної, валеріанової та саліцилової кислот, а також похідні ізобутанола (ізоамілацетат - запах груші, ізоамілбутират – запах ананасу, ізоаміловий ефір ізовалеріанової кислоти – запах яблук), мускат амбрат, мускат кетон, які знаходять широке застосування в кондитерській, лікеро-горілчаній та парфумерній промисловості.

Амілацетат використовують для приготування нітроцелюлозних лаків. Амілнітрат завдяки своїй здатності розширювати кровоносні судини знаходить застосування в медицині для лікування астми. Для лікування нервових захворювань застосовують похідні із пропанола, виділеного із сивушного масла.

Дослідженнями встановлено, що сивушне масло, а також його висококиплячі фракції, що містять терпенові спирти, є високоякісними флотореагентами – спінювачами, придатними для флотації різноманітних корисних копалин, і в першу чергу, мідно-цинкових руд.

Ефіро-альдегідна фракція. Ефіро-альдегідна фракція, що міститься в спирті-сирці, виникає в бродильному чані та є побічним продуктом основного виробництва спирту. Ефірно-альдегідна фракція представляє собою спиртовий розчин головних домішок. Для виділення домішок головного характеру призначені епіюраційні колони брагоректифікаційних апаратів.

Міцність ефіро-альдегідної фракції – 94–95 %. Вона містить воду, етиловий спирт, альдегіди (оцтовий, кротоновий), ефіри (мурашиноетиловий, оцтовометиловий, оцтовоетиловий), метиловий спирт.

В залежності від роду сировини, що перероблюється, та режимів роботи брагоректифікаційних апаратів вихід ефіро-альдегідної фракції складає від 1,5 до 4,5 % від кількості спирту, що піддається ректифікації.

В ефіро-альдегідної фракції, отриманій при ректифікації спирту, виробленого із зерна, картоплі, визначальною домішкою є метиловий спирт. *Зерно-картопляна барда.* Зерно-картопляна барда утворюється в заключному процесі виробництва спирту – бродінні та утворюється в результаті перегонки бражки. Під перегонкою розуміють процес виділення із зерно-картопляної бражки етилового спирту разом з леткими домішками, які містяться в ній. Отриманий при перегонці дистилят носить назву спирту-сирцю, а залишок, що містить тверді завислі та екстрактивні речовини, називається бардою.

При переробці на спиртових заводах крохмалистого сирцю тільки 30-35 % сухої речовини сирцю перетворюється в спирт. Приблизно така ж кількість переходить в вуглекислоту, а решта 30-35 % – в відходи виробництва – барду. Кількість даного відходу на кінцевій стадії перевищує кількість отриманого спирту. Утилізація цього відходу спиртового виробництва - дуже непросте завдання, викликане його значними об'ємами і такою його властивістю, як бродіння. Більшість спиртзаводов, не

замислюючись про наслідки, застосовують найдешевший спосіб утилізації посялспиртової барди – зливають її в довколишні водойми.

Барда містить всі поживні речовини, властиві сировині (крохмаль і цукор). Так як всі процеси відбуваються у водному середовищі, то вміст сухих речовин в барді невеликий і коливається в залежності від асортименту сировини в межах 4-8 %.

Важливою складовою частиною сухих речовин барди є азотисті речовини, в склад яких входять протеїни, амінокислоти та ін. Друга група – це, так звані, безазотні речовини або вуглеводи, декстрини, цукри, крохмаль, пектинові речовини, за винятком клітковини і геміцелюлози.

В сухих речовинах мітється також деяка кількість жирів та золи.

Барда має кислу реакцію $pH = 4,2$. Питома вага барди коливається від 1,02 до 1,08, в середньому складає 1,04. В барді містяться вітаміни групи В. Тому, незважаючи на великий вміст води, вона вважається цінним кормовим продуктом, проте швидко зброджується і стає непридатною для вживання сільськогосподарськими тваринами.

На підставі численних аналізів та дослідів з вивчення перетравності та засвоюваності окремих складових її частин різними тваринами встановлено, що кормова цінність барди складає $1/4 - 1/3$ кормової цінності того матеріалу, із якого отримана барда.

Барда є білковим кормом і гарним середовищем для вирощування мікроорганізмів – продуцентів білку. При вирощуванні кормових дріжджів на зерно-картопляній барді утворюється відхід – вторинна барда.

У вторинній барді вміст вітамінів групи В збільшується на 1,5-2,0 рази в порівнянні з первинною. Особливо збільшується вміст вітаміну B_1 і B_2 . Вторинна барда повністю згодовується тваринам, особливо великій рогатій худобі.

Сухі кормові дріжджі. Кормові дріжджі *Candida Tropicalis* вирощують на грубому фільтраті барди. Технологія отримання кормових дріжджів на зерно-картопляній барді складається з наступних стадій: розмноження маточних дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*, виділення дробини дріжджів (фільтрація барди), приготування живильного середовища шляхом введення в фільтрат мінеральних солей, вирощування кормових дріжджів, виділення і згущення дріжджів на сепараторах, сушка, розфасування та упакування. Після виділення на сепараторах фугат змішується з дробиною від фільтрації барди і виходить вторинна барда, кількість якої складає 70 % від вихідної.

Кормові дріжджі, що отримують на зерно-картопляній барді, містять 12 найбільш важливих амінокислот, у тому числі лізин і триптофан метіонін. Білок дріжджів перетравлюється в організмі тварин і птахів на 89 – 95 %.

У склад кормових дріжджів входять фосфор і кальцій у співвідношеннях, що забезпечують нормальний розвиток кісткового каркасу молодняку, різноманітні ферменти і гормони, які покращують обмін речовин в організмі тварин.

У зерно-картопляних кормових дріжджах міститься значна кількість вітамінів.

М'ясна барда. Переробка м'яса на спирт дає можливість комплексного її використання та утилізації відходів цукрового виробництва, що забезпечує вироблення цілого ряду продуктів.

Цукробурякова м'яса є однією з головних видів сировини для виробництва спирту, побічних і попутних продуктів спиртового виробництва.

При переробці м'яса отримуються два види відходу-барди – післяспиртова і післядріжджова. У процесі виробництва спирту отримуються також хлібопекарські дріжджі.

а) Післяспиртова м'ясна барда

Склад післяспиртової барди залежить від якості вихідної м'яса, способів її переробки на спиртових заводах, виду мінеральної кислоти, яка використовується для підкислення м'яса (соляна або сірчана), і піддається значним коливанням.

Вміст сухих речовин в барді, що звільнена від дріжджів, знаходиться в межах 8 – 12 %. Склад післяспиртової м'ясної барди характеризується показниками, приведеними в табл.6.2.

Таблиця 6.2 - Склад післяспиртової м'ясної барди

Показники	в % до маси сухих речовин
Гліцерин	6-12
Триметилгліцин (бетаїн)	16-21
Амінокислоти (в т.ч. глютамінова і цирролідонкарбонова)	15-25
Органічні кислоти	3-10
Редукуючі речовини (галактоза)	4-6
Колоїди	13-15
Калій	8,5-13
Натрій	1,3-2,5
Кальцій	0,5-2,5
Іони SO ₄	0,6-4,6
Іони Cl	0,9-3,0
Мікроелементи (залізо, мідь, кобальт, марганець та ін.)	0,12-0,14

Цінність післяспиртової барди визначається вмістом органічних сполук азоту. Так, у після спиртової барді нормальної якості міститься зв'язаного

азоту, г на 100 г загального: бетаїн і амінокислоти 88 – 92; білки і пептиди 4 – 5.

На даний час корисні речовини післяспиртової барди в широких масштабах використовується при вирощуванні на ній кормових дріжджів, а також при виробництві ацидину (бетаїн гідрохлориду) і глютамінової кислоти.

На спиртових заводах, що мають цехи хлібопекарських дріжджів, із бражки виділяють сахароміцети і використовують їх в якості хлібопекарських дріжджів, у цьому випадку на вирощування кормових дріжджів подається знедріжджена барда. При відсутності цехів хлібопекарських дріжджів отримана при перегонці бражки барда містить мертві дріжджі – сахароміцети і в такому виді подаються на вирощування кормових дріжджів.

Хлібопекарські дріжджі. Технологічна схема отримання хлібопекарських дріжджів із м'ясно-спиртової бражки складається з наступних стадій: виділення дріжджової суспензії із бражки на сепараторах, промивка і концентрування дріжджів, відділення дріжджів на фільтрпресах, формування і упаковка.

Для виробництва пресованих хлібопекарських дріжджів, що виділяються із м'ясно-спиртової бражки, використовується обладнання і апарати, які застосовуються на спеціалізованих дріжджових заводах: сепаратори, теплообмінники, фільтрпреси, змішувальні, фасувальні машини та ін.

б) Післядріжджова м'ясна барда

Склад післядріжджової м'ясної барди при рН = 3,6-5,6 представлений в табл. 6.3.

Таблиця 6.3 - Склад післядріжджової м'ясної барди

Показники	в % до маси сухих речовин
Загальний азот	3,2-5,4
Сульфати (кальцію та ін.)	30,0-50,0
Хлориди (кальцію та ін.)	26,0-43,0
Вільні амінокислоти	0,85-1,5
Глутамінова кислота в гідролізованій барді	0,5-3,0
Редукуючі речовини	1,0-6,0
Гліцерин	2,0-5,0
Бетаїн	8,0-25,0
Жироподібні речовини	0,7-6,0

Головні шляхи використання післядріжджової м'ясної барди:

1. Згущення барди до 50 % з наступним її використанням:
 - а) для виробництва гранульованого органічно-мінерального добрива;
 - б) в гідролізно-дріжджовому виробництві (в якості антисептика при виробництві кормових дріжджів);
 - в) в цементному виробництві.

2. У натуральному вигляді як добриво; для зрошення земельних угідь [39].

3. Для виробництва вітаміну B₁₂.

Вуглекислий газ бродіння. У виробництві спирту на стадії бродіння виділяється вуглекислий газ. Великий вплив на об'єм виходу вуглекислого газу надає спосіб бродіння. При періодичному способі зброджування під час наповнення бродильних чанів вуглекислота змішується з повітрям, тому практично для виробництва рідкої вуглекислоти використовують тільки 70 % від загального її виходу, при безперервному процесі зброджування газ не змішується з повітрям і може бути майже повністю утилізованим.

Ресурси вуглекислого газу, який отримується в процесі спиртового бродіння, є значними. Теоретичний вихід вуглекислого газу складає 95,5 % від маси спирту. Практичний вихід вуглекислого газу значно нижче теоретичного і складає в середньому 5,0 кг на 1 дал (10 дм³) спирту.

В наш час використовується до 20 % вуглекислоти, що виділяється при бродінні, а 80 % викидається в атмосферу.

Раніше рідку вуглекислоту (зріджений вуглекислий газ) застосовували головним чином у харчовій промисловості для приготування газованих напоїв, зберігання м'яса та овочів.

Надалі вуглекислота стала використовуватись також для технічних цілей. Вона знайшла широке і ефективне використання при електрозварці. Електрозварка в захисному середовищі вуглекислоти підвищує продуктивність праці у порівнянні з ручною зваркою в 2,5 – 4 рази і знижує собівартість наплавленого металу більш чим в 2 рази при високій якості зварювальних з'єднань. Вуглекислота знаходить застосування і при механічній обробці металів.

Одним із напрямлень по використанні рідкої вуглекислоти є виробництво сухого льоду. Сухий лід застосовують в якості холодоагенту, а також в хімічній промисловості, медицині. Вихід твердої вуглекислоти (сухого льоду) із 1 т рідкої становить 500 кг.

6.2.3 Очистка стічних вод спиртового виробництва

При виробництві спирту стічні води утворюються в процесі використання води на різноманітні виробничі потреби. Наприклад, при виробництві дріжджів стічні води утворюються при виконанні наступних технологічних операцій: освітлення меляси, обробка дріжджів (сепарування, промивка, фільтрація, пресування), мийка і дезінфекція обладнання і трубопроводів, санітарна обробка приміщень. У стічні води потрапляють меляса, барда, яка є відходом виробництва, крім того можуть потрапляти такі речовини як: альдегіди (оцтовий, пропіоновий альдегіди, акролеїн),

фурфурол, летючі карбонові кислоти, метиловий спирт, прості ефіри, ацеталі (утворюються в заторі) та інші речовини [40].

У мелясі містяться у вигляді домішок ацетон і деякі інші отруйні речовини, що мають неприємний запах і при перегонці переходять разом з етиловим спиртом. Потім при очищенні етилового спирту дані речовини потрапляють у стічні води. Кислотність меляси $pH = 8,9 - 7,2$. Натуральна меляса внаслідок високого вмісту в ній сахарози стійка і при довготривалому зберіганні не бродить. При розбавленні меляси і з наступним її зберіганням мікроорганізми, які знаходяться в ній (бактерії, гриби) переходять в активну форму і, споживаючи цукри, надзвичайно розмножуються, утворюючи кислоти, альдегіди та інші шкідливі небажані речовини, які можуть потрапити в стічні води.

Оцтовий альдегід переважає в зрілій бражці з будь-якої сировини, а кількість акролеїну і кротонового альдегіду визначається як вихідною сировиною, так і технологіями бродіння і перегонки.

Акролеїн – безбарвна рідина з дуже неприємним задушливим запахом. Утворюється у випадку підгоряння жирів, які входять у склад бражки.

Фурфурол – рідина з приємним запахом житнього хлібу, утворюється головним чином у процесі перегонки зрілої бражки в результаті реакції між деякими розчинними її компонентами і із рибонуклеїнової кислоти, яка входить у склад дріжджів. Фурфурол відноситься до сильнодіючих отрут.

У заторі утворюються ефіри в процесах бродіння і перегонки, і вносяться в затор з сировиною, яка входить до його складу (оцтово-етиловий, діетиловий ефір). Також в заторі утворюються речовини ацеталі – типу простого ефіру – результат взаємодії між альдегідом і спиртами.

Оцтова кислота утворюється в зрілій бражці і в продуктах перегонки. Також утворюються карбонові летючі кислоти. Більшість із летючих речовин, що утворюються в спиртовому виробництві, не тільки погіршують органолептичні показники спирту, але є сильними отрутами.

Особливо небезпечний метиловий спирт, який утворюється із пектинів. Цей спирт при прийманні внутрішньо в невеликих кількостях викликає тяжкі отруєння, може призвести до втрати зору і летального кінця ($10-15 \text{ см}^3$). Метилового спирту багато в бражці із цукрового буряку, топінамбуру, цикорію.

При спиртовому виробництві вода в великій кількості використовується також на охолодження обладнання та конденсацію парів. Теплі води від вказаних операцій, як правило, використовуються в обороті, тобто відпрацьовані води після охолодження на градирнях або охолоджувачах іншого типу та дезінфекції знову використовують на тих самих операціях. Але деяка кількість (5-10 %) при продувці оборотних систем втрачається і надходить на загальнозаводські очисні споруди.

Склад стічних вод спиртових підприємств дуже різноманітний як по виду домішок, що містяться в них, так і по концентрації, залежить від

вихідної сировини, технологічних особливостей виробництва, ритмічності роботи підприємства, пори року та інших факторів.

Коливання складу стічних вод спиртових виробництв видно на прикладі одного із спиртових заводів: ХСК = 3940 -11800 мг/дм³, БСК_{пов} = 3000-9060 мг/дм³, вміст завислих речовин 50-300 мг/дм³.

Стічні води спиртових підприємств перед скидом їх на загальні очисні споруди можуть оброблюватися на своїх локальних спорудах, як правило, з метою видалення частини нерозчинних домішок, бадилля, піску, жирів та ін.

Забруднені стічні води спиртового виробництва повинні бути очищені на спорудах повної біологічної очистки. В загальному випадку очисні споруди складаються із споруд механічної очистки, обробки і знезараження стічних вод в спорудах біологічної очистки (в біофільтрах, аеротенках різної конструкції), із споруд для обробки осадів стічних вод (метаненки, мулові площадки, механічне зневоднення осаду та ін.). Коли стічні води містять високі концентрації шкідливих органічних отруйних речовин, застосовуються фізичні (флотація, сорбція) і хімічні (окислення, відновлення) методи. Загальна технологічна схема очищення стічних вод спиртового виробництва представлена на рис.6.4. Побутові стічні води надходять до усереднювача 1, а потім до відстійника 2. Після освітлення вода потрапляє в змішувач 3, де змішується з виробничою стічною водою з відстійника 8. Далі суміш побутових і виробничих стічних вод потрапляє в аеротенк 4. Після вилучення активного мулу у вторинному відстійнику 5 стічні води знешкоджуються

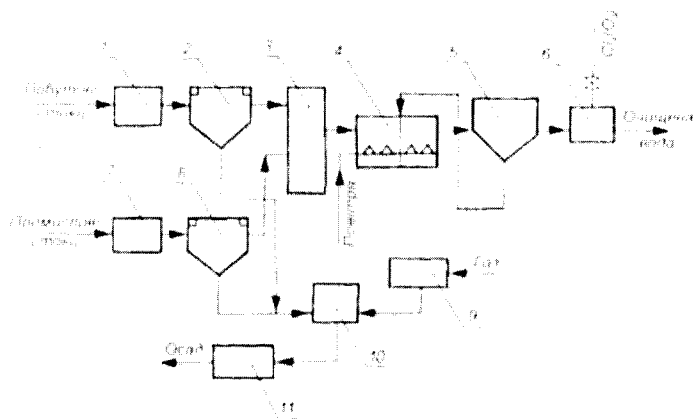


Рисунок 6.4 - Технологічна схема очищення стічних вод виробництва спирту у поєднанні з очищенням побутових стічних вод

1,7 - усереднювачі; 2,8 - первинні відстійники; 3 - змішувач; 4 - аеротенк; 5 - вторинний відстійник; 6 - смітник для знезараження; 9 - котельня; 10 - метантєнка; 11 - апарат для зневоднення осаду.

хлором або озоном і викидаються у водоймище або скеровуються для використання в технологічному процесі. Осад із відстійників 2 і 8 надходить до метатенка 10. Виділений в процесі знешкодження газ із метатенка подається в котельню 9 для спалювання та обігріву метатенка при мезофільному (32-35 °С) або термофільному (52-55 °С) режимі роботи, а осад знешкоджується і подається на переробку в добриво.

Запитання для самоконтролю до підрозділу 6.2

1. Яку сировину застосовують для виробництва харчового спирту?
2. Як відбувається освітлення та стерилізація меляси?
3. Як проводять процес замісу помелу сировини?
4. При яких технологічних параметрах відбувається розварювання сировини?
5. Як відбувається оцукрення затору?
6. Які ферментативні препарати застосовують для збродження солодного затору?
7. З якою метою потрібно охолоджувати затор спиртового бродіння?
8. Які продукти утворюються в результаті спиртового бродіння?
9. Які речовини входять у склад головних, проміжних та хвостових домішок спирту-сирцю?
10. Які причини високого виходу сивушного масла?
11. Для чого використовують аміловий спирт бродіння?
12. Що таке барда? Як можна перероблювати зерно-картопляну барду?
13. Де використовується вторинна зерно-картопляна барда?
14. Які відомі шляхи переробки післяспиртової мелясної барди?
15. Де використовують ацидин та глютамінову кислоту?
16. Чому післядріжджову мелясну барду можна використовувати в цементному виробництві?
17. Яким чином отримують хлібопекарські та кормові дріжджі?
18. В яких галузях виробництв можливо використання вуглекислого газу бродіння?
19. Які сильнодіючі отрути входять в склад стічних вод спиртового виробництва?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Бадяев В.В., Егоров Ю.А., Казаков С.В. Охрана окружающей среды при эксплуатации АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 224 с.
2. Стольберг Ф.В. Экология города: Учебник. – К.: Либра, 2000. – 464 с.
3. Маслов А.А. Технология урана и плутония: Учебное пособие/ А.А. Маслов, Г.В. Каляцкая, Г.Н. Амелина, А.Ю. Водянкин, Н.Б. Егоров. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 144 с.
4. Бекман И.Н. Ядерная индустрия: Курс лекций. – 26 с. Электронне видання.
5. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Ворошинова А.М. Технология водоочистки на атомных энергетических установках. – К.: Наукова думка, 1986. – 272 с.
6. Остапчук М.В., Рибак А.І. Система технологій (за видами діяльності): Навчальний посібник. - К.: ЦУЛ, 2003. - 888 с.
7. Бакка М.Т., Дорошенко В.В. Техноекологія: Навчальний посібник. – Житомир: ЖДТУ, 2007. – 219 с.
8. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки. – Днепропетровск: Молодежная Экологическая Лига Приднпровья, 2000. – 43 с.
9. Желібо Є.П. Основи технологій виробництва в галузях народного господарства: Навчальний посібник/ Є.П. Желібо, Д.В. Анопко, В.М. Буслик, М.А. Овраменко, Л.С. Петрик, В.П. Пирч. – К.: Кондор, 2005. – 716 с.
10. Демченко М.Т., Харченко В.В. Системи технологій промисловості: Стислий конспект лекцій. – Донецьк: ДонДУУ, 2012. – 89 с.
11. Калининченко О.И., Зыбинский П.В., Хохуля А.В. Основы горного производства: Учебное пособие для вузов. – Донецк: Норд- Прес, 2012. – 309 с.
12. Фоменко Т.Г., Бутовецкий В.С., Погарцева Е.М. Технология обогащения углей: Справочное пособие. – М.: Недра, 1985. – 367 с.
13. Красавин А.П. Защита окружающей среды в угольной промышленности. – М.: Недра, 1991. – 221 с.
14. Огурцов А.П., Волошин М.Д. Сучасне докiлля та шляхи його покращення. – К.: НМЦ ВО, 2003. – 547 с.
15. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. В 3-х томах. - Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 2825 с.
16. Максимов В.Ф. Очистка и рекуперация промышленных выбросов: Учебник для вузов/ В.Ф. Максимов, И.В. Вольф, Т.А. Винокурова, Л.Н. Григорьев, Л.М. Исянов, А.Н. Николаев, А.И. Шишкин. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 416 с.
17. Равич Б.М. Комплексное использование сырья и отходов/ Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач, М.А. Менковский. – М.: Химия, 1988. – 288 с.

18. Збожна О.М. Основи технології: Навчальний посібник. – Тернопіль: Карт-бланш, 2006. – 486 с.
19. Мухленов П.И. Общая химическая технология. Том 2. Важнейшие химические производства/ И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Д.А. Кузнецов, А.Г. Амелин, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Высшая школа, 1984. – 263 с.
20. Воробьев И.Г. Общая химическая технология: Конспект лекций/ И.Г. Воробьев, Л.М. Миронович. – Сумы: Изд-во СумГУ, 2007. – Ч.4. – 41 с.
21. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий черной металлургии, способы их очистки. – Днепропетровск: Проект “Дана”, 1998. – 44 с.
22. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия: Учебник для вузов. - М.: Академкнига, 2005. – 768 с.
23. Поволоцкий Д.Я. Электрометаллургия стали и ферросплавов: Учебник для вузов/ Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, Н.В. Мальков. - М.: Металлургия, 1995. - 591 с.
24. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учебник для студентов вузов. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
25. Фурмер И.Э., Зайцев В.Н. Общая химическая технология: Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1986. – 231 с.
26. Шкурупій В.Г. Системи технологій: Навчальний посібник/ В.Г. Шкурупій, Ф.В. Новіков, Ю.В. Шкурупій. – Харків: Видавництво ХНЕУ, 2008. – 480 с.
27. Кутепов А.М. Общая химическая технология: Учебник для технических вузов/А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Высшая школа, 1990. – 520 с.
28. Мокрый Е.Н. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей и химической промышленности/ Е.Н. Мокрый, Х.З. Котович, В.В. Гуменецкий, О.И. Гринив. – Львов: Издательство при Львовском государственном университете, 1989. – 160 с.
29. Богомолов А.И. Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов/ А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др./Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Дабкина - Л.: Химия, 1989. - 424 с.
30. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
31. Мельников Е.Я. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений/ Е.Я. Мельников, В.П. Салтанова, А.М. Наумова, Ж.С. Блинова. – М.: Химия, 1983. – 432 с.
32. Коузов П.А., Мальгин А.Д., Скрыбин Г.М. Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности. – Л.: Химия, 1982. – 256 с.
33. Венгржановський В.А. Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів (Хімія барвників): Навчальний посібник. - Хмельницький, 2014. - 147 с.
34. Бородин В.Ф. Химия красителей. – М.: Химия, 1981. – 246 с.

35. Папков С.П. Теоретические основы производства химических волокон. – М.: Химия, 1990. – 270 с.
36. Гончаров А.І., Середа І.П. Хімічна технологія. Частина 2. – Киев: Вища школа, 1980. – 280 с.
37. Петрук В.Г. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2003. – 254 с.
38. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность. – М.: Наука, 1993. – 265 с.
39. Запольский А.К., Українець А.І. Екологізація харчових виробництв/ Підручник. - К.: Вища школа, 2005. - 423 с.
40. Базлов В.Н., Лысак Г.Н., Полуторнова Т.И. Охрана природы и инженерная защита окружающей среды в пищевой промышленности. – М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1983. - 208 с.
41. Пархомец А.П., Сергиенко В.И. Биологическая очистка сточных вод сахарных заводов.– М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 112 с.
42. Штокман Е.А. Очистка воздуха от пыли на предприятиях пищевой промышленности. – М.: Агропромиздат, 1989. – 312 с.
43. Дорош А.К., Лысенко В.С. Производство спиртных напитков. Сырье, аппараты, технологии получения спирта и водки. - Киев: Либідь, 1995. - 272 с.

О.І. Іваненко, Ю.В. Носачова

ТЕХНОЕКОЛОГІЯ

Підручник

Керівник видавничих проєктів *А. О. Ястребов*

Друкується в авторській редакції

Комп'ютерна верстка

Н. М. Тишківської

Дизайн обкладинки

Н. М. Тишківської

Підписано до друку 10.07.2017 р.
Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.

Гарнітура Times New Roman.

Ум. друк. арк. — 17.09.

Обл.-вид. аркушів — 16.52.

Тираж 500 пр.

ТОВ «Видавничий дім «КОНДОР»
Свідоцтво серія ДК № 5352 від 23.05.2017 р.
03067, м. Київ, вул. Гарматна, 29/31
тел./факс (044) 408-76-17, 408-76-25
www.condor-books.com.ua