

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

О. І. ЯНУШЕВСЬКА

С. О. КИРІЙ

І. В. КОСОГІНА

Г. В. КРИМЕЦЬ

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для здобувачів ступеня доктора філософії,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2022

Рецензенти: *Власенко Н. В.* с. н. с., канд. хім. наук, Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

Іпатов О. В. директор ТОВ «РЕИ БРОВАРИ»

Відповідальний редактор

Іваненко І. М. канд. тех. наук, доцент

Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 6 від 03.10.2022 р.)

Електронне мережне навчальне видання

Автори:

*Янушевська Олена Іванівна, кандидат технічних наук, доцент
Кирий Світлана Олександрівна, кандидат технічних наук, старший викладач
Косогіна Ірина Володимирівна, кандидат технічних наук, доцент
Крimeць Григорій Володимирович, кандидат технічних наук, старший викладач*

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ

Основи технології переробки відходів [Електронний ресурс] : підручник для здобувачів ступеня бакалавр за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» / Автори: О. І. Янушевська, С. О. Кирий, І. В. Косогіна, Г. В. Крimeць ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 7,79 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 175 с.

У підручнику розглянуто існуючі класичні та новітні технології переробки/утилізації/знешкодження шкідливих викидів виробництв хімічної промисловості, зокрема, методи знешкодження газових викидів у повітря, переробки/утилізації твердих відходів хімічних виробництв в рамках дисциплін «Інноваційні технології переробки відходів» зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» за освітньою програмою «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення». Запропоновано теоретичні відомості, хімізм, практичні приклади процесів переробки/утилізації/знешкодження газоподібних та твердих відходів. У підручнику також викладено перелік нормативних документів, що містять інформацію щодо нормування токсичних речовин, методів їх аналізу та перспективи розвитку державних програм з реалізації екологізації довкілля. Підручник призначений для здобувачів ступеня бакалавр за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», а також для науково-педагогічних працівників.

□ О. І. Янушевська, С. О. Кирий, Косогіна І. В., Крimeць Г. В. 2022

□ КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022

Зміст

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 ТЕХНОГЕННИЙ ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ	8
1.1 Глобальні екологічні проблеми.....	8
1.1.1 Проблема руйнування озонового екрану	9
1.1.2 Проблема «парникового ефекту»	16
1.1.3 Проблема «кислотних дощів»	24
1.1.4 Проблема утворення смогу	28
1.1.5 Класифікація промислових відходів	32
Контрольні запитання	35
РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ АТМОСФЕРИ ВІД ГАЗОВИХ ВИКИДІВ	36
2.1 Технологічні методи очищення повітря від нітроген оксидів (NO _x)	36
2.1.1 «Сухі» методи очищення від NO _x	38
2.1.1.1 Селективне каталітичне відновлювання (СКВ).....	38
2.1.1.2 Термічне розкладання (селективне високотемпературне некаталітичне відновлення (СВНВ)).....	41
2.1.1.3 Адсорбційні методи	43
2.1.2 «Мокрі» методи очищення від NO _x	46
2.1.2.1 Окиснювально-абсорбційні методи	46
2.1.2.2 Абсорбційно-окиснювальні методи.....	47
2.1.2.3 Абсорбція лугами та солями.....	49
2.1.2.4 Абсорбційно-відновлювальні методи очищення (окиснювально-абсорбційно-відновлювальні).....	49
2.1.3 Регенеративні методи очищення	53
2.2 Технологічні методи очищення повітря від SO _x	54
2.2.1 «Мокрі» методи очищення від SO _x	55
2.2.1.1 Нерегенераційні абсорбційні методи очищення	55
2.2.1.2 Нерегенераційні абсорбційно-окиснювальні методи очищення	57
2.2.2 «Сухі» методи очищення від SO _x	62
2.3 Інноваційні способи денітрифікації та десульфуризації газових викидів	67
2.3.1 Зниження викидів нітроген оксидів шляхом регулювання процесу горіння палива	67
2.3.2 Зниження викидів оксидів нітрогену шляхом озонних методів	69
2.3.3 Зниження викидів нітроген оксидів з використанням плазмохімічних методів.....	69
2.3.4 Зниження викидів нітроген оксидів з використанням бактеріологічного методу	71
2.4 Технологічні методи очищення повітря від H ₂ S, CS ₂ , RSH.....	74
2.4.1 «Мокрі» методи очищення від H ₂ S, CS ₂ , RSH	75
2.4.1.1 Абсорбційні методи очищення	75
2.4.1.2 Адсорбційно-абсорбційні методи	81
2.4.2 «Сухі» методи очищення від H ₂ S, CS ₂ , RSH.....	82
2.4.2.1 Каталітичні методи очищення.....	82
2.4.2.2 Адсорбційні методи очищення.....	85

2.4.2.3 Адсорбційно-окиснювальні методи очищення	87
2.5 Інноваційні способи очищення газових викидів від H ₂ S, CS ₂ , RSH	89
2.5.1 Зниження викидів H ₂ S шляхом використання третинних амінів	89
2.5.2 Біологічне очищення від H ₂ S	91
2.6 Технологічні методи очищення повітря від CO	92
2.6.1 Окиснювальні некаталітичні та каталітичні методи очищення	92
2.6.2 Відновлювальний метод очищення (метанування)	93
2.6.3 Мідно-аміачний метод очищення	93
2.7. Технологічні методи очищення від CO ₂	95
2.7.1 Абсорбційні методи очищення	95
2.7.2 Електрохімічний метод очищення	97
2.7.3 Адсорбційні методи очищення	98
2.8 Інноваційні технології очищення атмосфери від CO та CO ₂	100
2.8.1 Переробка CO ₂ у паливо та карбонвмісні цінні продукти	100
2.8.2 Новітні системи утилізації CO ₂ у мегаполісі	103
2.9 Технологічні методи очищення повітря від галогеновмісних сполук та ртуті	107
2.9.1 Технологічні методи очищення повітря від галогеновмісних сполук	107
2.9.2 Технологічні методи очищення повітря від парів ртуті	109
Контрольні запитання	113

РОЗДІЛ 3. ПЕРЕРОБКА ТА УТИЛІЗАЦІЯ ТВЕРДИХ ТА ШЛАМОПОДІБНИХ ВІДХОДІВ

3.1 Відходи видобутку та збагачення корисних копалин та їх переробка	115
3.1.1 Виклики накопичення фосфогіпсу та його переробка	118
3.1.1.1 Тенденції використання фосфогіпсу	120
3.1.1.2 Виклики накопичення червоного шламу та його утилізація	124
3.1.1.3 Утилізація піритних огарків	126
3.1.1.4 Утилізація відходів содового виробництва	128
3.1.2 Відходи паливної промисловості	129
3.2 Залізовмісний пил та шлами чорної металургії	133
3.3 Неорганічні відходи виробництва в'язучих та будівельних матеріалів	134
3.4.1 Відходи в'язучих виробництв	134
3.4.1.1 Цементно-вапняні та гіпсові відходи	134
Контрольні запитання	136

РОЗДІЛ 4. СТИСЛИЙ ОГЛЯД МЕТОДІВ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ВОДООЧИЩЕННЯ

4.1 Утворення, склад та властивості осадів водоочищення	137
4.2 Кондиціонування осадів водоочищення	139

4.5 Утилізація твердих відходів після ультрафільтрувальних мембран	146
4.6 Утилізація твердих відходів після іонного обміну	147
Контрольні запитання	149
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	151
ДОДАТОК А	159
ДОДАТОК Б	164

ВСТУП

За всю історію існування людства, а це приблизно 3 млн років, взаємовідносини людини з навколишнім середовищем пройшли через декілька етапів. Здатність людини користуватись вогнем та необхідність землеробства розпочала етап споживчого використання природних ресурсів і значно підсилила шкідливий вплив людини на природу. Будівництво транспортної мережі, знищення лісів, розвиток промислових регіонів, тотальна урбанізація, токсичні викиди – це далеко неповний список негативних чинників впливу.

У сучасному світі вплив техногенних та антропогенних факторів на глобальну екосистему призводить до напруженого і небезпечного екологічного становища: глобальне забруднення довкілля, порушення біохімічних циклів, руйнування століттями встановлених «ланцюжків живлення» і, як наслідок, знищення цілих біоценозів. Виснаження сировинної бази спонукає людство створювати альтернативні джерела енергії, нестача продуктів харчування провокує використання імуномодуючих технологій і хімічних засобів боротьби з агрошкідниками (гербіциди і пестициди). Людина навчилася синтезувати речовини, що не є природніми і не можуть піддаватися біодеградації. Існує статистика, що людство навчилось використовувати лише від 2 % до 5 % вихідної сировини, а решта перетворюється у відходи.

Аналіз взаємодії людини як об'єкта техногенного впливу з природою дає можливість сформулювати два основних способи їх співіснування:

- технократичний, який включає регулювання людиною навколишнього середовища, підпорядкування його в межах своїх інтересів;
- екологічний, який спонукає знаходити компроміс у відносинах антропогенного і техногенного факторів з законами природи та враховує безпеку довкілля.

Увесь комплекс знань про природу говорить про те, що людство не може регулювати глобальні процеси на Землі, що могли би забезпечувати його

існування. Людина не володіє можливістю керувати такими величезними енергетичними ресурсами. Регулювання техногенних процесів можлива лише у локальних масштабах.

Слід пам'ятати, що потреби людства – безмежні, а можливості – обмежені, тому людство може існувати тільки в рамках загальної біосфери. Кожна людина повинна виховувати в собі екологічне мислення. І насамперед, у майбутніх фахівців-інженерів необхідно формувати базу знань і компетентностей для професійного вирішення проблем забруднення довкілля, для організації виробничого циклу з залученням «зелених» технологій. Кожний директор підприємства повинен мислити глобально, а діяти локально, пам'ятати, що навіть незначна дія може викликати великі зміни у екосистемі.

РОЗДІЛ 1 ТЕХНОГЕННИЙ ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ

1.1 Глобальні екологічні проблеми

Слово екологія походить від двох грецьких слів: «йокос», що означає – дім, місце проживання і «логос», що означає – наука. Запропонував це термін німецький вчений Ернест Геккель у 1866 році. У трактаті Геккеля екологія – наука про взаємовідносини живих організмів і навколишнього середовища, яке у широкому розумінні й є місцем існування всього живого на Землі.

Промислова екологія – наука, що аналізує вплив галузей промисловості (гірництво, металургія, хімічна промисловість, харчова промисловість, транспорт тощо) на довкілля, розглядає методи регулювання взаємодії техногенного і антропогенного факторів на природу і захисту від шкідливих наслідків їх впливу.

Тобто, промислова екологія, як наука, повинна прогнозувати та розраховувати техногенне та антропогенне навантаження на екосистему, надавати дієві методи запобігання шкідливого впливу на довкілля.

Забруднення природи класифікують як *природне* та *антропогенне*.

До *природних* джерел забруднення відносяться вулкани, які викидають сульфур (IV) оксид (сернистий ангідрид – SO_2), Флуор, важкі метали; просочування нафтових продуктів у гідросферу; створення біотою токсичних речовин, таких як діоксин на болотах.

Але набагато більше шкоди спричиняє вивільнення діоксинів при спалюванні пластику (рис. 1.1).

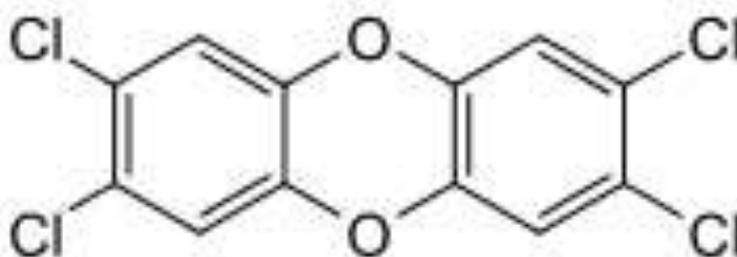


Рис. 1.1. Формула діоксину

Виділяють три основних види *антропогенних* навантажень на довкілля:

- видобуток і експлуатація корисних копалин та інших природних ресурсів;

- механічні руйнування та відчуження територій (відвали, сховища, інженерні споруди);

- забруднення навколишнього середовища хімічними, фізичними, біологічними речовинами, що здійснюють токсичний вплив на нього (нітроген оксиди (NO_x), сульфур оксиди, гідроген сульфід (сірководень) (H₂S), хлор, феноли, поверхнево-активні речовини, важкі метали тощо). До хімічного забруднення відносять також радіоактивне.

На сьогоднішній день в Україні на підприємствах щороку утворюється 1 млрд тон твердих промислових відходів, вже накопичено 25 млрд тон твердих промислових відходів, які займають площу 1 600 км². Із них 2,5 – 3,5 млн тони високотоксичних відходів, які відносяться до першого класу небезпеки, поточні витрати на їх утримання складають щорічно понад 25 % від вартості виробленої продукції [1].

Кількість непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин, накопичених в Україні, становить близько 13 500 тони.

1.1.1 Проблема руйнування озонового екрану

Озон – газ блакитного кольору з різким запахом (від грецького «озос» – пахучий). Будова молекули озону відповідає резонансній структурі (рис. 1.2).

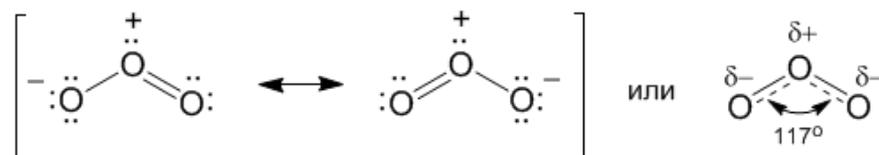


Рис. 1.2. Структурна формула озону

Експериментальні дослідження свідчать про те, що будова молекули озону являє собою рівнобедрений трикутник з одним з кутів більше ніж 60 град та довжиною зв'язку кисень-кисень – 1,278 А, що відповідає подвійному зв'язку. Доведено полярність молекули озону, внаслідок чого озон краще розчиняється у воді ніж кисень. Валентність центрального атому кисню в молекулі озону приймають рівною 4. У результаті розкладання озону виділяється атомарний кисень, що є сильним окисником і є токсичним для людини. Якщо вміст у повітрі приміщення підвищується до 10^{-4} % об., то людина відчуває головний біль та інші симптоми хімічного отруєння. ГДК озону в Євросоюзі складає $0,09 \cdot 10^{-4}$ % об.

Газова оболонка Землі складається з чотирьох частин: тропосфера, стратосфера, мезосфера та термосфера.

Товщина *тропосфери* коливається від 8 км до 18 км у висоту на екваторі, у полярних областях Земної кулі – від 8 до 10 км. Проте, 4/5 маси всієї атмосфери міститься саме у тропосфері. Температура повітря знижується з підйомом вгору на $0,65$ °С через кожні 100 м і на висоті межі шару тропосфери досягає свого мінімуму. Область, що слугує межею між тропосферою та стратосферою називається тропопаузою. За рахунок турбулентного перемішування мас повітря в товщі тропосфери формуються такі атмосферні явища як циклони і антициклони, утворюються хмари, відбувається кругообіг води в природі, що є визначальним для формування певних кліматичних умов.

Стратосфера простягається до 50 км над рівнем моря і в ней міститься біля 20 % маси атмосферного повітря. На верхній межі стратосфери, що отримала назву стратопаузи, температура в залежності від широти та пори року коливається від -30 °С до $+20$ °С. Синтез природнього озону (до 90 %) відбувається у верхніх шарах стратосфери з молекул O_2 при поглинанні УФ-випромінювання Сонця. У процесі фотохімічних реакцій відбувається також іонізація газових молекул, що приводить до утворення вільних радикалів. Саме в стратосфері формується шар озону товщиною біля 10 км, що має назву «озоновий шар».

Мезосфера сягає на висоту від 50 км і до 80 – 90 км, має розріджене повітря та температуру +50 °С.

Термосферу не вважають частиною атмосфери, її верхня позначка знаходиться на висоті 800 км і не має чітких меж.

Для оцінювання загального вмісту озону в атмосфері Землі приймають товщину шару озону, якщо би він був приведений до стандартних умов. Товщина такого шару коливається від 1 мм до 6 мм, це відповідає 100 – 600 одиницям Добсона (для порівняння, уся стиснута атмосфера Землі за таких умов складала би шар товщиною 8 км). Цю величину називають приведеною товщиною шару озону і вона є його загальною кількісною характеристикою. Названа була одиниця Добсона на честь професора Оксфордського університету Гордона Добсона, який активно вивчав озоновий шар та з 1928 року запровадив світову мережу спостереження за ним [2]. Гордон Добсон зробив чималий вклад у справу популяризації озонометричних досліджень. Він розробив принцип спектрометрії, за яким вимірювання вмісту озону в атмосфері можна було проводити за порівнянням спектрів прямого сонячного випромінювання і розсіяного сонячного випромінювання Сонця на рівні землі [3].

Тобто одна одиниця Добсона (Dobson unit – 1 DU) дорівнює шару озону 10 мкм за стандартних умов і це відповідає $2,69 \cdot 10^{16}$ молекул озону на квадратний сантиметр поверхні Землі. Стандартні умови визначені Міжнародним союзом теоретичної і прикладної хімії (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)). Після 1982 року стандартні умови відповідають наступним значенням: абсолютна температура – 273,15 К (0 °С, 32 °F); абсолютний тиск – 10^5 Па (100 кПа, 1 бар). До 1982 року значення абсолютного тиску за стандартних умов приймалась 1 атм.

Озоновий шар поглинає від 97 до 99 % сонячного випромінювання довжиною хвиль від 180 нм до 290 – 300 нм. Враховуючі захисну дію озонового екрану, до Землі доходить тільки «м'який» ультрафіолет з

довжиною хвилі світла більше ніж 290 – 300 нм. Шкідлива дія високочастотного випромінювання добре відома.

Шкідливий вплив УФ-випромінювання на здоров'я людини та тварин: у випадку УФ-опромінення людини або тварини зростає ризик виникнення злоякісних утворень, руйнування сітківки ока, пошкодження кров'яних тілець і структури ДНК.

Шкідливий вплив на екологію Землі: за умови потрапляння жорсткого УФ-опромінення на рослини, пригнічується процес фотосинтезу в них. Найбільш страждає від цього океанічний планктон, оскільки він не наділений надійними захисними механізмами від УФ-опромінення на відміну від ґрунтових рослин. Зростає вміст озону в тропосфері, що через високу активність озону полегшує утворення фотохімічного смогу.

Отже, озоновий шар слугує захисним екраном для всіх видів життя на Землі, і в першу чергу її білкових форм.

У 1930 році англійський геофізик і астроном Сидні Чепмен запропонував схему фотолізу молекулярного кисню з утворенням озону, а також схему руйнування озонового шару, з врахуванням того факту, що молекула O_3 має високу хімічну реакційну здатність по відношенню до багатьох неорганічних та органічних речовин. Отже, теорія Чепмена передбачає перетворення, які проілюстровані наступними реакціями і схематичним зображеннями на рис. 1.3:

1. Реакції синтезу озону відбуваються на висоті понад 30 км при довжині випромінювання $\lambda < 242$ нм (реакції 1.1 – 1.2).



2. Реакції руйнування озону (реакції 1.3 – 1.13).

- зворотна реакція розкладання під дією ультрафіолетового випромінювання і денного (видимого діапазону спектра) світла:



- реакція за участю нітроген оксидів:



- реакція за участю сполук гідрогену:



- реакція за участю алканів, хлор-, фтор-, бром- алканів (фреони):

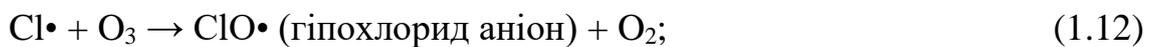


Рис. 1.3. Схематичне зображення руйнування озонового шару Землі

З вище наведених реакцій видно, що процес відбувається за ланцюжковим механізмом, що свідчить про вразливість озонового шару і безумовну небезпеку цих процесів для нього (рис. 1.4).

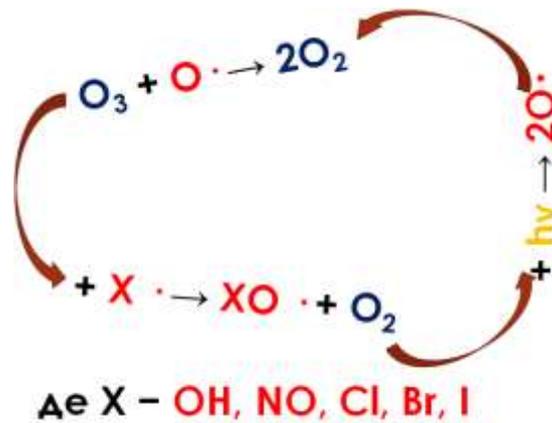


Рис. 1.4. Схема ланцюжкової реакції руйнування озону

Так, один атом хлору може знищити сотні тисяч молекул озону. Виробництво фреонів (галогеноалканів: CFH_3 , CF_3Cl , CF_3Br тощо) значно посприяло швидкому руйнуванню озонового шару. До того ж, молекули фреонів є доволі стійкими, мають обмежену розчинність у воді. Одним з найбільш поширених і широкоживаних промислових фреонів є трихлортрифлуоретан ($C_2F_3Cl_3$).

Спостереження за озоновим шаром в стратосфері протягом тривалого часу показали, що вміст озону пов'язаний з інтенсивністю сонячної активності саме у полярних зонах. За відсутністю сонячного опромінювання під час полярної ночі призупиняється синтез озону і його кількість поступово зменшується внаслідок розкладу. До того ж, наявність стратосферного полярного вихору не дає можливості потрапляння (перемішування) мас повітря із сусідніх секторів атмосфери. Молекули фреонів десорбуються і накопичуються у стратосфері у стратосферних полярних хмарах (під час полярної ночі), що складаються з води та гідратованої нітратної кислоти у замороженому стані ($HNO_3 \cdot 3H_2O$) [4]. Там також повільно відбуваються реакції перетворення стабільних сполук HCl , $ClONO_2$ в нестабільні сполуки Cl_2 і $HOCl$. Під час потепління – появою прямого ультрафіолетового випромінювання навесні (закінчення полярної ночі) відбувається руйнування стратосферного вихору. Також збільшення тривалості світлового дня сприяє синтезу озону з одного боку, а з іншого – десорбції і активуванню хлор-, бром-

і флуорвмісних сполук та ініціюванню ланцюжкової реакції руйнування озону, прикладом якої можуть бути наступні реакції (реакції 1.14 –1.16):



Таким чином в полярних зонах починається утворення весняної озонної діри (рис. 1.5).

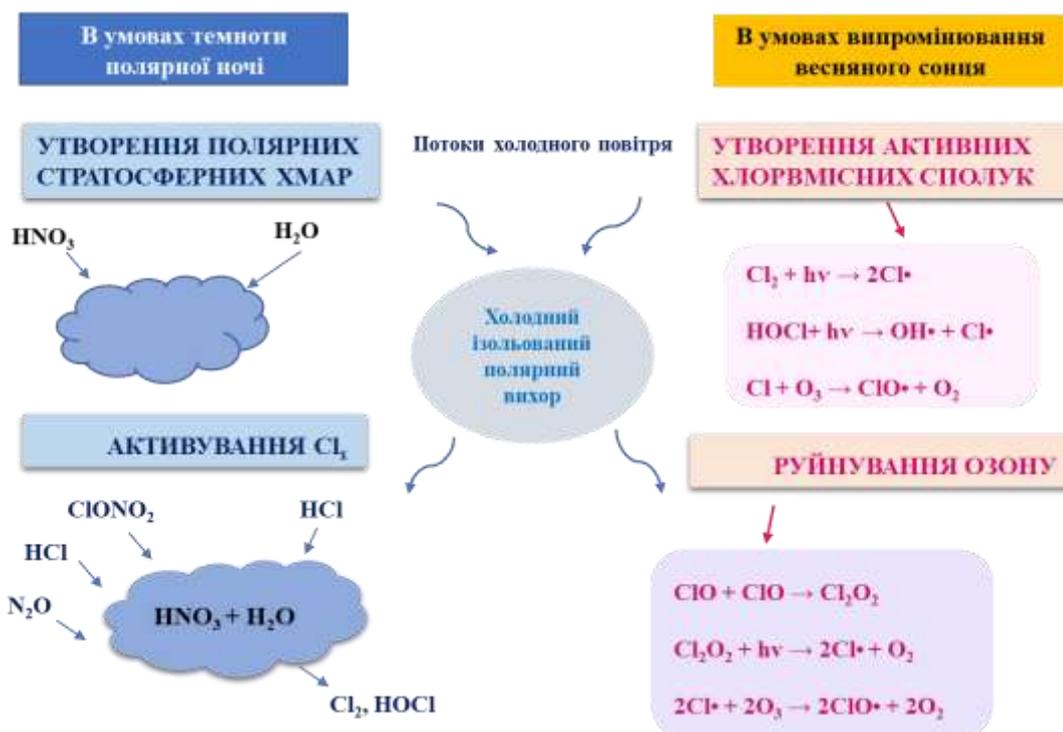


Рис. 1.5. Схема весняного руйнування озонного шару та шкідливої дії стратосферних хмар

Під кінець 1980-х років по закінченню полярної ночі вміст озону знизився на 30 %, а в наступному десятиріччі – майже удвічі.

Занепокоєність вчених світу шкідливим впливом фреонів реалізувалась у вигляді Веденській конвенції (1985 р.) і Монреальського протоколу (1987 р.), які заборонили виробництво озоннебезпечних речовин, завдяки чому за останні 25 років кількість галеноалканів в атмосфері зменшилася на 15 % і ситуація почала виправлятися [5].

До руйнівної дії озонового шару додаються шкідливі викиди виробництва нітратних добрив і нітрогенвмісних сполук, спалювання авіаційного палива літаками, запуск ракет, ядерні та нейтронні вибухи тощо. Один запуск системи «Спейс Шаттл» (114 тони) викидає в атмосферу 7 тони оксидів нітрогену і руйнує 10 млн тони озону.

Прагнення людства використовувати все більше природних, а не штучних видів палива також призводить до утворення небезпечних викидів. Так, при спалюванні біомаси (деревини, соломи, інших природних продуктів) в атмосферу викидається метилхлорид (CH_3Cl), який також має активні антиозонові властивості.

1.1.2 Проблема «парникового ефекту»

Виходячи з того, що техногенне та антропогенне навантаження на довкілля зростає з кожним днем, викиди шкідливих газів в атмосферу постійно збільшуються. Серед них і, так звані, «парникові гази», що здатні утримувати теплове інфрачервоне випромінювання від нагрітої поверхні Землі (геотермальне тепло) у її приповерхневому шарі. Утримування теплової енергії призводить до збільшення температури атмосфери, створює так званий «парниковий ефект». Тривожне зростання середньої температури поверхні Землі було помічено ученими з початку ХХ століття, воно склало $0,74 \pm 0,18$ °С. Однак, основна частина температурних аномалій, пов'язаних з підвищенням температури, фіксується саме у приповерхневих водах Світового океану (вимірювання температури ведеться на глибині до 2000 м). Частота температурних аномалій такого роду на континенті є набагато меншою (рис. 1.6).

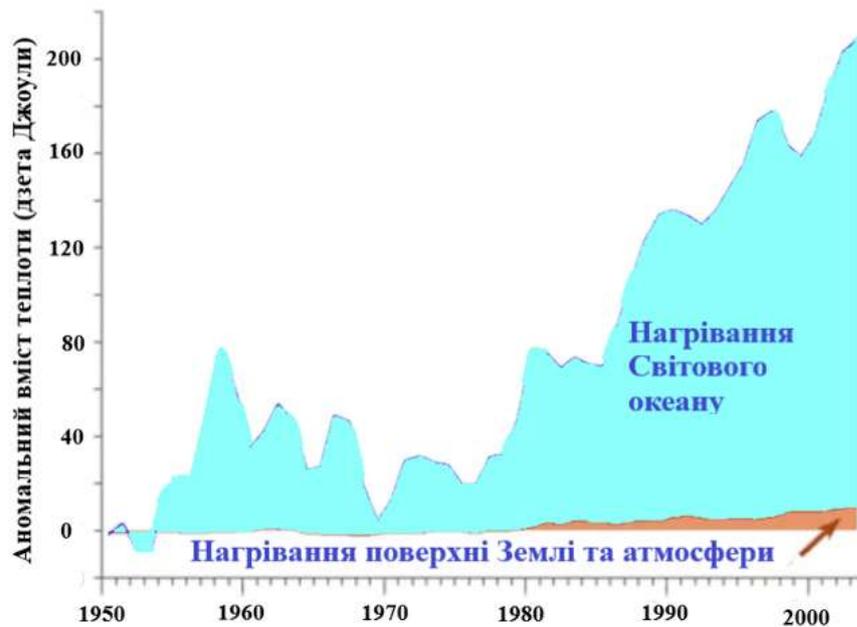


Рис. 1.6. Статистика виникнення температурних аномалій в Світовому океані, на поверхні Землі та у нижніх шарах атмосфери

Слід зазначити, що для Землі є характерним природній «парниковий ефект», без якого середня температура її поверхні була би (-18) °С. Але підвищений вміст шкідливих викидів у атмосферному повітрі значною мірою прискорює нагрівання приповерхневого шару Землі атмосфери, що може призвести до глобальної зміни клімату. Так, навіть термін «парниковий ефект» дуже часто замінюють в науковій та популярній літературі на «глобальне потепління».

Учені довго пов'язували глобальне потепління із підвищенням сонячної активності, але останні дослідження показали, що сонячна активність не має суттєвого впливу на виникнення температурних аномалій. Більш того, за останні 20 років помічено зниження надходження сонячного випромінювання до Земної біосфери (рис. 1.7)



Рис. 1.7. Зміна глобальної температури атмосфери та кількість сонячної енергії, яка надійшла до верхньої межі атмосфери

З огляду на серйозність наслідків глобального потепління, слід зупинитися на них детальніше:

- *кліматичні зміни*: виникнення та почастищення випадків аномальних явищ, таких як повені, урагани, тайфуни, перерозподіл об'єму щорічних атмосферних опадів на суходолі (райони з малим річним рівнем опадів стануть ще сухішими, а райони з достатньою кількістю опадів – будуть страждати від повенів).

- *Підвищення рівня Світового океану*: при стабільному темпі збільшення рівня (1,8 мм/рік) з 1961 року до 2003 року, швидкість зростання рівня Світового океану з 1993 року до 2003 року зазнала прискорення до позначки 3,1 мм/рік. Такі зміни прогнозовано можуть вивести рівень Світового океану продовж XXI століття на відмітку, що буде вищою на 18 – 60 см. Однак, слід зазначити, що таке збільшення водних мас, в першу чергу (на 75 %), зумовлено ефектом їх теплового розширення, у порівнянні з таненням льодовиків.

- *Зниження рН води Світового океану*: підкислення води за остання 300 років відбулося на значення – 0,1 (на теперішній час рН складає 8,1). Таке

зниження рН вказує на збільшення вмісту H^+ у водному середовищі океанів та морів майже на 35 %, що може призвести до порушення процесів кальцифікації (біохімічний процес, у якому кварц заміщується кальцитом). У наслідок цього будуть зазнавати пошкоджень скелети коралових поліпів та різновиди молюсків.

- *Порушення апвелінгу*: апвелінг – рух (підйом) холодних глибинних шарів води у верхні шари Світового океану, що забезпечує надходження до гори біогенних поживних речовин, які необхідні для життєдіяльності водних організмів ($H_2PO_4^{4-}$, PO_4^{3-} , $HSiO_3^{3-}$, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , SiO_3^{2-} , Fe^{3+} , Fe^{2+}). Наслідком також може бути нагрівання приполярних водних мас, що може прискорити танення льодовиків.

- *Зменшення вмісту кисню у Світовому океані та вивільнення «парникових газів» з нього*: дефіцит кисню у воді утворюється за рахунок зменшення його розчинності з підвищенням температури. Аналогічно кисню (фізична розчинність всіх газів знижується з підвищенням температури розчину) зменшується і розчинність карбон (IV) оксиду та метану у водних масах океану та морів, які вивільнюються та збагачують собою атмосферу.

Стан світової кліматичної системи є невід'ємною частиною життєзабезпечення й всього живого на землі. Через техногенне та антропогенне навантаження, екосистеми починають відчувати шкідливі наслідки, в тому числі в напрямі поширення бактеріального розмноження і зараження, підвищеного виживання збудників таких небезпечних захворювань, як малярія [6].

Ланцюг причинно-наслідкових подій, що спричиняє таку згубну дію є доволі складним, але може бути описаний наступними етапами: загальне потепління призводить до зміни температури, кількості осадів, вологості → як наслідок змінюється топографія місцевості і рослинний покрив ґрунту → як наслідок змінюються умови розмноження і виживання паразитів і переносників-збудників захворювань (комах) → як наслідок підвищується рівень захворюваності та смертності людей і тварин.

У деяких групах населення [7, 8] проводили дослідження температурно-зумовленої кількості смертності та захворюваності. Відомо, що високі температури здатні викликати такі клінічні синдроми як теплові удари, теплове запаморочення, непритомність і теплові судоми. Багато захворювань виявляють себе активніше під час підвищення температури повітря та слугують причиною смертності через загострення серцево-судинних та респіраторних захворювань.

Основний внесок (до 64 %) у затриманні інфрачервоного випромінювання від нагрітої земної поверхні відіграє карбон(IV) оксид (вуглекислий газ – CO_2), на долю метану (CH_4) приходить до 19 % утримання випромінювання, решта поглинається водяною парою (H_2O), Нітроген оксидами (в основному N_2O), озоном (O_3), карбон (II) оксидом (CO) і хлорфторвугеводами (фреонами).

Карбон (IV) оксид.

Молекула карбон(IV) оксиду є стійкою та існує у атмосфері близько 2 – 4 років. Доволі тривалий час концентрацію CO_2 в атмосфері вважали сталою, але після досліджень американського вченого-кліматолога Чарльза Кілінга у 1958 році, який першим знайшов зв'язок між кількістю споживаного викопного палива та вмістом CO_2 в атмосфері, почали слідкувати за приростом цього «парникового» газу в довкіллі. Дослідження з 2009 року свідчать про збільшення вмісту CO_2 на 0,0002% на рік. І досі карбон (IV) оксид частіше відносять саме до «парникових газів» та задушливих газів ніж до газів, що належать до групи високотоксичних речовин. ГДК (CO_2) у повітрі робочої зони складає 8000 мг/м^3 . За умови збільшення вмісту CO_2 у приміщенні понад 10 % людина втрачає свідомість, а якщо вміст сягає 20 % – натупає загибель. Випадки масової загибелі людей та тварин мали місце під час лімнологічних катастроф («лімно» – греч. озеро), прикладом яких слугує катастрофа 1986 року в районі озера Ніос (Камерун), внаслідок якої загинуло 1700 осіб та 3500 голів худоби (рис. 1.8.).



Рис. 1.8. Шкідливі наслідки для флори та фауни після лімнологічної катастрофи на озері Ніос (Камерун) [9]

До основних природних та антропогенних джерел потрапляння CO_2 в атмосферу на сьогоднішній день відносять нижченаведені об'єкти.

Природні джерела.

- активна вулканічна діяльність (сумарно 8 Гт Карбону/рік);
- продукти дихання та мікробної мінералізації залишків органічного генезису (оцінюється умовно);
- природні лісові пожежі.

Антропогенні джерела.

- використання (згоряння) викопного палива (6,3 Гт Карбону/рік);
- вирубка лісів, в процесі якої знищують рослини, які є потужними споживачами карбон(IV) оксиду і джерелами кисню, спалювання сільськогосподарських відходів (1,7 Гт Карбону/рік);
- руйнуванні гумусу ґрунтів (інтенсивну дію спричиняє зберігання ґрунтів під «чорним паром»);
- осушення болотистій місцевості;
- енергетична промисловість (спалювання вугілля, газу, нафти);

- вихлопні гази транспортної мережі.

Приблизно 42 % вивільненого в атмосферу карбон (IV) оксиду розчиняється у Світовому океані, близько 56 % CO₂ використовується у процесах фотосинтезу (в основному у тропічних лісах і завдяки фітопланктону океану у верхньому 200-метровому шарі води). Але близько 2 % CO₂ залишається в атмосфері, що складає біля 4 Гт Карбону.

Метан забезпечує приблизно 19 % утримання інфрачервоного випромінювання. Дві третини його утворюється у процесі діяльності людини. Процес утворення метану у природньому середовищі відбувається в анаеробних умовах – болота, рисові посадки, звалища, як результат життєдіяльності термітів, у сільськогосподарському секторі – гниття на зрощувальних полях та виділення домашньої худоби. Біля 20 % сумарного обсягу викидів CH₄ складають продукти згоряння паливних агентів, здобич природнього газу та його емісія з вугільних шахт на поверхню, здобич і переробка нафти [10].

Доля оксидів нітрогену у сумарному «парниковому ефекті», складає біля 6%. Основними джерелами антропогенних викидів оксидів нітрогену є розкладання органічних залишків, перегною, мінеральних добрив, спалення біомаси, а також газові викиди виробництв, продуктами яких є нітрогенвмісні сполуки. Потенціал оксидів нітрогену в забезпеченні «парникового ефекту» в 290 разів більший ніж у карбон (IV) оксиду, але порівняно незначна концентрація оксидів нітрогену у повітрі зменшує його шкідливу парникову дію.

Хлор-, фтор-, бром- алкани мають потужну здатність до затримання теплового випромінювання і значну тривалість життя в атмосфері. Внесок галогеноалканів у глобальне потепління складає біля 7 %. Згідно міжнародних угод, їх виробництво у світі постійно скорочується, що дає надію на повне виключення цих токсичних речовин із озоноруйнівного циклу в стратосфері зменшення парникового ефекту на Землі.

Озон належить до «парникових газів», який знаходиться як в тропосфері, так і в стратосфері. Завдяки нерівномірному розподілу озону в атмосфері (маса O_3 у тропосфері складає менш ніж 10 % від маси стратосферного озону) і здатності озону взаємодіяти з короткохвильовим та довгохвильовим випромінюванням не дає можливості точного оцінювання ролі O_3 у «парниковому ефекті».

Слід відмітити, що крім згаданих причин виникнення «парникових газів», також і збільшення чисельності населення, зростання попиту на продукти харчування, одягу, помешкання викликає синхронне прискорення росту промисловості та, як наслідок, все більш інтенсивну емісію в атмосферу шкідливих газових викидів, в тому числі і «парникових газів». Зокрема агрохімічні засоби і добрива містять нітрогенвмісні сполуки, які через розкладання виділяють оксиди нітрогену, а спалювання побутового сміття утворює небезпечні для дихання сполуки, більшість з яких є «парниковими газами».

Як зазначено вище, за останні 100 років температура на Землі стала вищою приблизно на $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Згідно міжнародних угод ліміт підвищення температури – $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, це та межа, яку перевищувати небезпечно [11]. Тому, з метою зниження об'ємів CO_2 , що потрапляє в атмосферу, в 1997 році розроблено і впроваджено міжнародну угоду – Кіотський протокол, в якому йшлося про суворе обмеження викидів «парникових газів». Кіотський протокол був ратифікований 191-ією країною та був спрямований на стабілізацію вмісту «парникових газів» в атмосфері на рівні, що забезпечує безпеку кліматичній системі Землі, що передбачало скорочення викидів CO_2 у період 2008 – 2012 років до рівня 1990 року. На жаль протокол не був реалізований на практиці через відмову США, на які припадає 25 % всіх світових викидів CO_2 , ратифікувати документ. США поклали на себе окреме зобов'язання про скорочення викидів CO_2 на 7 %. Паризька угода, яка прийшла на зміну Кіотському протоколу, була ратифікована всіма країнами

і визначила умови скорочення викидів CO₂ в атмосферу з початку 2020 року. Було оприлюднено оцінювання викидів CO₂ більшості країн світу [12].

Враховуючи вищенаведені факти стає зрозумілим, що необхідність вирішення глобальної проблеми потепління на Землі спонукає науковців вдаватися до пошуків нових, ефективних способів скорочення кількості викидів парникових газів і, в першу чергу – CO₂:

- скорочення видобутку природних корисних копалин з метою отримання паливних ресурсів, натомість активне запровадження альтернативних джерел енергії, таких як сонячні батареї, вітряки, гідроелектростанції тощо;

- розвиток наукових підходів до створення нових прогресивних методів фільтрування, концентрування, рекуперації, знешкодження і утилізації токсичних газових відходів (мембранні, каталітичні, адсорбційні, біологічні способи тощо);

- суттєве скорочення знищення зелених насаджень планети і створення державної програми озеленіння населених пунктів;

- ініціювання громадського обговорення екологічних проблем і можливих шляхів їх вирішення з метою зміни законів та ступеню відповідальності на рівні підприємств за порушення екологічної безпеки.

1.1.3 Проблема «кислотних дощів»

«Кислотними дощами» називають кислотні осаді (сніг, дощ, град), що утворюються завдяки взаємодії в основному відомих кислотних оксидів (SO₂, NO₂) і меншою мірою CO₂, Cl₂ і HF з атмосферною вологою з утворенням слабких розчинів відповідних кислот. Більша частина сульфур оксидів та нітроген оксидів потрапляє у повітря з електростанцій, транспортних мереж, нафтопереробних заводів, а також завдяки природним явищам – виверження вулканів, грозові розряди, процеси бродіння органічних

останків. Хімічна промисловість є і залишається потужним постачальником кислотоутворюючих поллютантів у атмосферу.

Уперше термін «кислотний дощ» з'явився у 1872 році в публікації шотландського хіміка Роберта Сміта – «Повітря і дощ: початок хімічної кліматології» як характеристика збільшеної кислотності атмосферних опадів під час смогу у Манчестері. Проблема «кислотних дощів» давно перестала бути локальною проблемою, що стосується окремо взятого підприємства, міста, регіону і, навіть, країни. Задля умовного зменшення концентрації поллютантів у повітрі території виробництва і збільшення коефіцієнту їх розсіювання промислові підприємства будують надвисокі труби для викиду газів замість того, щоб застосовувати ефективні очисні споруди для знешкодження токсикантів. Вихлопна труба висотою 100 м здатна забезпечувати ефективне розсіювання поллютантів в радіусі 20 км навколо, а 250-ти метрова труба розсіює газ-забруднювачі в радіусі 75 км. Так, для прикладу, Екібастуська ГРЕС-2 (Казахстан) має вихлопну трубу висотою 420 м (рис. 1.9).

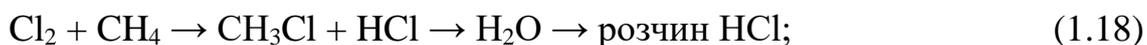


Рис. 1.9. Вихлопна труба висотою 420 м на Екібастуській ГРЕС-2 (Казахстан)

З огляду на такі факти, в більшості розвинутих країн ввели обмеження щодо застосування на виробництвах промислових споруд з надвисокими вихлопними трубами [13].

До складу «кислотних дощів» в основному входять слабкі розчини нітратної та сульфатної кислот, що можна продемонструвати наступними реакціями: $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ (сульфітна кислота) + O_2 (O_3) $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ (сульфатна кислота); $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$ (нітратна кислота) + HNO_2 (нітритна кислота).

Схеми утворення карбонатної, хлоридної та плавикової кислот можна представити наступними схемами (реакції 1.17 –1.19):



У межах норми рН атмосферних осадів складає 5,6, а рН осадів на рівні 5,2 і менше вже вважаються кислотними. Найменші показники рН дощових опадів були зареєстровані у Сполучених штатах Америки (США) в 1982 році – 2,83 і у 1974 році в Європі – 2,4.

«Кислотні осадки» є гострою глобальною екологічною проблемою та мають невиправні шкідливі наслідки.

Шкідливий вплив «кислотних дощів» на ґрунти та рослини: підкислення ґрунтового середовища сприяє значно швидшому вилугуванню хімічних елементів, що зазвичай зв'язані із часточками ґрунту, а саме алюмінію та мангану, які переходять в іонну форму та швидко всмоктуються рослинами. Це підвищує ризик їх накопичення у кормових та плодово-ягідних культурах. Кислотність ґрунтового середовища також є важливим для сприятливого існування ґрунтових мікроорганізмів, які необхідні для процесів нормальної мікробної мінералізації органічних речовин. Через вплив кислотних опадів ґрунти поблизу промислових підприємств стають практично стерильними з точки зору можливості вирощування в них рослин. Небезпечним для рослин є також прямий контакт з осадами, що мають низький рН, під час

безпосереднього контакту кислі розчини вимивають кальцій з листя, іони магнію з хлорофілових молекул, тобто відбувається інтоксикація рослин (рис. 1.10). Особливо чутливими до «кислотних дощів» є голонасінні рослини (хвойні кущі та дерева).



Рис.1.10. Наслідки шкідливого впливу «кислотних дощів» на рослини

Шкідливий вплив «кислотних дощів» на водні екосистеми: потрапляння до водойм кислотних осадів призводить до загибелі цілих екосистем – планктону, риб, донних бактерій, земноводних, сухопутних тварин, які входять по харчових ланцюжків, пов'язаних з цими водоймами. Отруєння водойм тягне за собою деградацію фауни, флори екосистеми, комах, грибів, а також сільського господарства. Через взаємодію кислот з гірськими породами і мінералами з останніх вивільнюються важкі метали, такі як алюміній, меркурій, свинець, які потрапляють у поверхневі та ґрунтові води. Однією з причин ацидофікації Світового океану, поряд з відомим фактом потрапляння карбон(IV) оксиду в океани та моря з атмосфери, учені вважають збільшення кислотних осадів.

Шкідливий вплив «кислотних дощів» на людину та тварин: вживання людиною та тваринами сільськогосподарської продукції, яка була вирощена на ділянках, потерпілих від «кислотних дощів», є вкрай небезпечним через підвищений вміст в них важких металів, зокрема алюмінію, який здатен викликати хворобу Альцгеймера. Наявність в атмосфері аерозолів сульфатної

кислоти є однією з причин утворення у великих містах смогу, що може призводити до людських жертв. Кислотні опади спричиняють руйнування металевих та кам'яних конструкцій, пам'ятників архітектури.

1.1.4 Проблема утворення смогу

Смог (від англійського *smoky fog* – димовий туман) – аерозоль, що складається з диму, туману і пилу, якій є одним з розповсюджених видів забруднення повітря у великих містах та промислових центрах.

Узагальнено розрізняють два види смогу, класифікуючи їх з урахуванням кліматичних умов та характерних для них місць виникнення: так звані «літній» *Лос-Анжелеський (фотохімічний) смог* та «зимовий» *Лондонський смог*.

Серед двох видів смогу окремо виділяють *фотохімічний смог* – *каліфорнійський або Лос-Анжелеський («літній»)*, за назвою міста, де уперше смог був ідентифікований і описаний. Причиною утворення Лос-Анжелеського фотохімічного смогу (або ще його іноді називають «білим смогом») слугує наявність у атмосфері наступних речовин: NO, NO₂, O₃, летких органічних сполук (фотооксидантів), розчинників, бензину, які є основними чинниками фотосинтезу і генерують утворення вторинних забруднювачів під дією сонячного світла. Такими забрудниками є пероксиацетилнітрати (ПАН), формальдегід та озон. Саме завдяки озону колір смогу набуває сиво-блакитного відтінку (рис. 1.11а).

Зосередження у Лос-Анжелесі великої кількості автотранспорту та наявності гірських хребтів навколо міста створює сприятливі умови для термальної (температурної) інверсії (потоки «теплого» повітря рухаються над шаром «холодного» повітря і утримають «холодне» повітря разом з поллютантами над поверхнею землі), що також пов'язано з ефектом охолодження повітря від землі у вечірні часи та «стіканням» важкого «холодного» повітря по схилах гір у долину. Таким чином, таке розташування

повітряних шарів не дозволяє шкідливим речовинам підійматися і розсіюватися у верхні шари тропосфери.

Відомі випадки, коли фотохімічний смог викликав катастрофи великого масштабу та загибель людей. Так у Нью-Йорку в 1953 році загинуло 170 – 260 осіб, в 1963 р. – 200 осіб, в 1966 р. – 168 осіб [14].

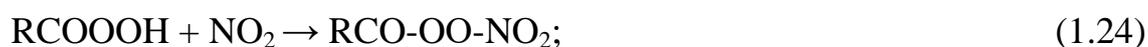
Механізм виникнення такого явища є доволі складним і не зовсім вивченим процесом. Причинами виникнення смогу слугує викиди транспортної мережі в процесі спалювання рідкого палива, теплоенергетика, хімічна промисловість, що є характерним для великих мегаполісів (міста Південно-Східної Азії, Мехіко, Делі, Пекін). Фотохімічний смог є частим явищем й для великих українських промислових міст таких як Дніпро, Донецьк, Запоріжжя.

Відомо, що в умовах безвітряної погоди та під дією сонячної радіації відбуваються окисно-відновні хімічні реакції утворення активних оксигенвмісних частинок, у тому числі NO^\cdot і NO_2^\cdot .

Нітроген (II) оксид є побічним продуктом згоряння вуглеводневого палива за високої температури (реакція 1.20):



Один з можливих варіантів ланцюгового утворення активних оксигенвмісних сполук і синтезу пероксиацетилнітратів шляхом фотохімічних реакцій представлено схемами [15], згідно яких під дією сонячного світла нітроген (IV) оксид піддається фотодисоціації і провокує наступні реакції (реакції 1.21 – 1.26):



Озон утворюється як побічний продукт:



ПАН ($\text{CH}_3\text{COOONO}_2$) вперше зареєстрували в Лос-Анджелесе, він є одним з основних компонентом фотохімічного смогу і є високотоксичною сполукою, що викликає подразнення очей та дихальних шляхів.

Каскадні реакції окиснення органічних сполук призводять також до формування інших компонентів «фотогенного фону» атмосфери [16], а саме:

- вуглеводнів ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$);
- карбонільних сполук ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$);
- спиртів ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$);
- складних етерів ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{CH}_3$);
- кислот ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{COOH}$).

Шкідливий вплив фотохімічного смогу на живий організм добре відомий. Наявність в атмосфері фотохімічного аерозолю викликає подразнення очей, сухість та подразнення слизової дихальних шляхів, алергію, загально токсичну дію, зниження імунітету і серцеві хвороби. Фотохімічний смог небезпечно впливає на рослини, особливо на виноград, злакові та бобові культури.

Більш вивченим є *Лондонський смог («зимовий»)* – поєднання звичайного туману і домішок диму та газових відходів (продуктів згоряння твердого та рідкого палива), якій, зазвичай, виникає в умовах 100% вологості повітря, температури – $0\text{ }^\circ\text{C}$ та відсутності вітру [17].

Найбільш відомою подією, після якої «зимовий» смог почав згадуватись, стала катастрофа у 1952 році, під час якої декілька тижнів в атмосфері Лондона висів густий смог, що за підтвердженими даними спричинив загибель понад 8000 мешканців міста (рис. 1.11б).

«Зимовий» Лондонський смог утворюється, коли такі забруднювачі повітря, як сульфур (IV) оксид (SO_2), карбон (II) оксид (CO), дрібні частинки пилу, сажі, золи у холодному і вологому повітрі, що нерухомо стоїть над містом або великим промисловим об'єктом, сорбуються на поверхні краплинок туману.

Найчастіше Лондонський смог утворюється взимку у великих промислових центрах за несприятливих погодних умов: відсутності вітру і температурної інверсії, яка проявляється у підвищенні температури повітря з висотою (в шарі від 300 м до 400 м) замість звичайного зниження. Найбільш забрудненими в цьому випадку є великі міста з потужною промисловістю і вугільним опаленням.

Згоряння вуглеводневого палива в умовах надлишку кисню у реакційному середовищі представлено схемами (реакції 1.27 – 1.30):



Згоряння вуглеводневого палива в умовах нестачі кисню:



Механізми утворення сульфур оксидів полягає в спалюванні (окисненні) залізної руди:



Смог типу Лондонського характерний й для Маріуполя, Одеси та інших приморських міст з високою вологістю повітря.



а)

б)

а) «літній» фотохімічний смог у Лос-Анжелесі; б) «зимовий» смог у Лондоні;

Рис. 1.11. Смог

Тож, з огляду на сумні факти техногенного і антропогенного впливів на довкілля, сьогодні можна впевнено стверджувати про пряму загрозу для

планети недбалого ставлення до шкідливих викидів у навколишнє середовище і про невісні потенційні наслідки зміни кліматичної системи Землі. Для запобігання тотального забруднення природи з катастрофічними наслідками слід, в першу чергу, приділити особливу увагу вихованню свідомого ставлення у всіх і кожного до бережливого використання природних ресурсів, до суворої відповідальності щодо злочинного отруєння повітря, водних ресурсів і ґрунтів. Розробка абсолютно нових підходів щодо планування, впровадження сучасних технологій у промисловості та детального вивчення можливості створення замкнутих виробничих циклів, використання принципів і методів «зелених синтезів», інноваційних способів утилізації та переробки шкідливих відходів постає актуальною задачею перед усіма – від органів влади країни до перехожого громадянина. Здоров'я нашої планети є нашою спільною турботою і кропіткою працею.

1.1.5 Класифікація промислових відходів

Промислові відходи загалом можна поділити на:

- *матеріальні* (використовують як вторинну сировину): механічні, фізичні, хімічні, біологічні;
- *енергетичні* (відходи, які нечасто використовують як вторинну сировину): теплові викиди, шум, вібрація, ультразвук, електромагнітне поле, а також світлове та іонізуюче випромінювання.

Матеріальні забруднення:

- викиди в атмосферу:
- газоподібні і пароподібні, рідкі, тверді, змішанні;
- стічні води:
- умовно чисті (оборотні), забрудненні;

Тверді відходи:

- нетоксичні (вимагають спеціальних методів зберігання, утилізації та переробки);

- токсичні (вимагають обов'язкового знешкодження).

Енергетичні забруднення:

- УФ- та видиме випромінювання;
- електромагнітні поля;
- вібрація та акустичні шуми;
- іонізуюче випромінювання радіоактивних речовин;
- теплове випромінювання.

Зокрема, матеріальні відходи хімічної промисловості класифікуються за схемою (рис. 1.12).



Рис. 1.12. Класифікація твердих та газоподібних хімічних відходів

Стисла характеристика відходів.

Піритні огарки – відходи виробництва сульфатної кислоти (H_2SO_4) з піриту (FeS_2). У піриті міститься: сірка (53,5 %), залізо (46,5 %), пісок, глина, карбонати, сульфідні кольорових металів, сполуки арсену, селену, аргентуму

та золота. Під час випалу піриту утворюється сульфур (IV) оксид, який спрямовується на виробництво сульфатної кислоти, а решта твердої фази переробленої руди складає піритні огарки.

Фосфогіпс – відходи, що утворюються як побічний продукт виробництва екстракційної фосфатної кислоти (ЕФК) дигідратним способом є дигідратом кальцію сульфату ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс)). У фосфогіпсі містяться продукти неповного розкладання фосфорної сировини, залишки фосфорної кислоти та флуориди. Склад: CaSO_4 – не менше ніж 80 %, волога – не більше ніж 16 %, у сумарному перерахунку на P_2O_5 та флуор – не більше ніж 2 %.

Тверді залишки – будь-які невикористані в хімічній або термічній реакції компоненти сировини, прикладом яких може слугувати не розкладений фосфорит або апатит у виробництві ЕФК.

Виробничий пил та аерозолі – відходи промислових виробництв у вигляді тонкодисперсних твердих частинок, що знаходяться в повітрі у завислому стані. Твердий пил та аерозоль з твердих частинок утворюється під час обробки твердих тіл, а аерозолі утворюються як результат конденсації парів рідини за умови диспергування її та потрапляння в зону охолодження у повітрі. За ознакою дисперсності виробничий пил та аерозолі поділяються на макрочасточки більше 10 мкм, мікроскопічні часточки розміром від 0,25 до 10 мкм та ультрамікроскопічні часточки розміром менше 0,25 мкм. Часточки, що розміром менше ніж 0,25 мкм, знаходяться постійно в завислому стані у броунівському русі.

Біологічні тверді відходи (мул) – відходи органічних речовин, що є складовою активного мулу (біомаси), який утворюється під час біологічного очищення води (очищення за допомогою мікроорганізмів, які використовують органічні та неорганічні забруднення як живильний субстрат). Мул складається з темно-коричневих пластивців, розмір яких сягає до сотен мікрометрів (70 % – живі мікроорганізми, 30 % – тверді неорганічні частинки).

Відходи видобутку та переробки сировини – будь-які супутні відходи переробки або видобутку сировини (шлами, шлаки, відвали, лом тощо).

Дим – стійка до руйнування тонкодисперсна система, що містить дрібні тверді завислі у повітрі частинки. Дим є аерозолем з частинками від 10^{-7} до 10^{-5} м, які можуть бути центрами конденсації вологи, в результаті чого в атмосфері виникає туман.

Викидні гази – хімічні сполуки, які є цільовими продуктами або побічними продуктами будь-якого промислового виробництва, що через недостатнє або відсутнє очищення потрапляє у атмосферу (NO_x , SO_2 , SO_3 , CO , CO_2 , CS_2 , NH_3 , RSH тощо).

Газоподібні теплові потоки – газові викиди, що мають підвищену температуру і підвищують температуру довкілля.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Надайте роз'яснення наступних термінів: «техногенний вплив», «антропогенний вплив».
2. Опишіть одиниці виміру, що використовуються для вимірювання озонового шару.
3. Сформулюйте основні висновки Веденської конвенції (1985 р.) і Монреальського протоколу (1987 р.) щодо проблеми руйнування озонового шару.
4. Наведіть шкідливі наслідки «парникового ефекту» для здоров'я людини.
5. Наведіть відомі класи небезпеки шкідливих речовин.
6. Надайте визначення «фонові концентрації токсиканта» в атмосфері?
7. Надайте характеристику вимогам щодо нормування поллютантів у атмосфері?
8. Охарактеризуйте будову газової оболонки Землі.
9. Охарактеризуйте процеси, що зумовлюють утворення смогу. Які види смогу Вам відомі?

РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ АТМОСФЕРИ ВІД ГАЗОВИХ ВИКИДІВ

2.1 Технологічні методи очищення повітря від нітроген оксидів (NO_x)

Нітроген оксиди (N₂O, NO, NO₂, (N₂O₄), N₂O₃, N₂O₅) є газами, що чинять токсичну дію на людину, тварин та на довкілля у цілому і є небезпечними токсикантами 2, 3, 4 класу небезпеки (за виключенням N₂O). Через вдихання нітроген оксидів в першу чергу уражаються дихальні шляхи та легені, що викликає сильні подразнення слизових оболонок. Потрапляння нітроген оксидів в організм здатне змінити склад крові, суттєво знизити вміст гемоглобіну в ній та викликати наркотичне отруєння.

Потужними небезпечними антропогенними джерелами викидів в атмосферу нітроген оксидів є теплоенергетичні підприємства (спалювання викопного палива – 24 млн тони/рік; спалювання біомаси – від 3 до 13 млн тони/рік), металургійні підприємства, автомобільний транспорт, хімічні заводи з виробництва нітрогенвмісних добрив та відходи тваринництва – від 5 до 7 млн тони/рік тощо [18]. Слід зазначити, що на відходи сільського господарства, викиди автомобільного транспорту та використання викопного палива припадає 77 % всіх викидів нітроген оксидів, причому, зростання їх об'єму забезпечуються також за рахунок окиснення молекулярного азоту за будь-яких термічних процесів, наприклад, за температури горіння у дизельних двигунах (800 – 1000 °C) [19]. Окиснення відбувається згідно схеми: NO → NO₂ → N₂O₄ → N₂O₅. Нітроген (IV) оксид полімеризується з утворенням сполуки – N₂O₄ (димер NO₂), за температури понад 21,15 °C N₂O₄ розкладається на NO₂.

Природними джерелами потрапляння нітроген оксидів в атмосферу є денітрифікуюча активність мікроорганізмів ґрунту, які здатні руйнувати нітрати та донні відкладення водойм (морів, океанів, озер тощо) до NO та N₂O,

що вивільнює в середньому від 5 до 20 млн тони/рік токсичних нітроген оксидів в атмосферу [20].

Не менш потужним джерелом природного забруднення атмосфери нітроген оксидами є електричні розряди у повітрі під час грози – блискавки (від 2 до 20 млн тони/рік). Один розряд за приблизними розрахунками у середньому генерує 7 кг нітроген оксидів [21, 22].

Існуючі методи очищення від NO_x поділяються на так звані «сухі» та «мокрі» методи. Класифікацію методів утилізації газових викидів NO_x наведено на рис. 2.1.

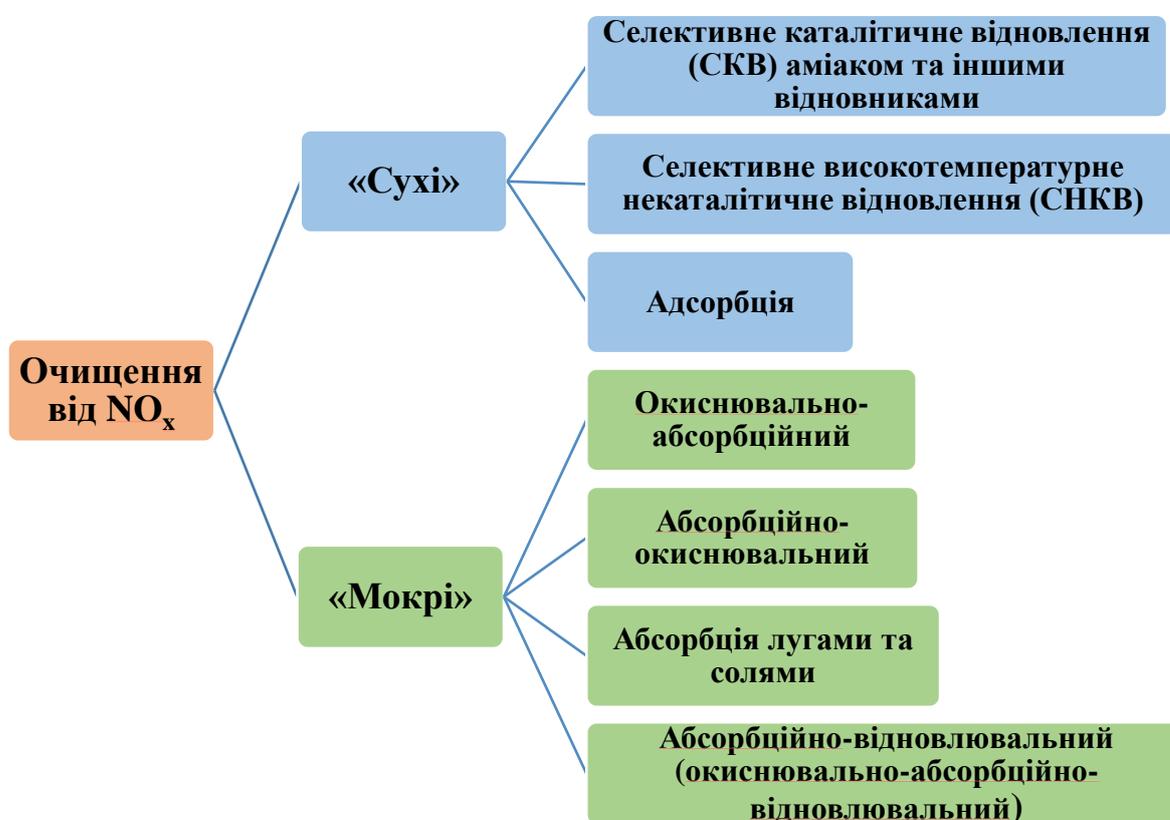


Рис. 2.1 Способи очищення повітря від NO_x

До «сухих» методів відносять методи, що засновані на гетерогенних каталітичних реакціях, або на термічному розкладі, або відновленні аміаком. Методи призначені для селективного очищення газових викидів від нітроген оксидів з утворенням молекулярного азоту.

До «мокрих» методів відносять процеси, що включають регенерацію абсорбенту (абсорбент повертається в цикл) та працюють без регенерації абсорбенту (одноразове використання абсорбенту).

2.1.1 «Сухі» методи очищення від NO_x

2.1.1.1 Селективне каталітичне відновлювання (СКВ)

Одним з широковживаних способів денітрифікації газів [23] є каталітичний спосіб, який ґрунтується на процесі відновлення оксидів нітрогену відновлювальними агентами: CO, NH₃, CH₄, H₂, вуглеводнями, коксовим газом (суміш H₂, CH₄, CO, CO₂), коксом. Каталізаторами процесу слугують системи з використанням металів платинової підгрупи, оксидів металів та металів змінної валентності тощо. Найчастіше це – Ru, Pt, Pd, Rh, V, Fe, W, Mn, Ce, Co, Ni, Sn, Zn, Zr, Cu, Mo, MnO₂, ZrO₂, Bi₂O₃, Al₂O₃, V₂O₅, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Co₂O₃, NiO, WO₃, Ag₂O, SiO₂, PbO.

У процесі відновлення нітроген оксидів метаном як каталізатор використовують паладієвий каталізатор (2 % Pd/носій Al₂O₃) з температурою запалювання від 390 °C до 480 °C. Цей метод вимагає суттєвого надлишку CH₄, частина якого вступає в реакцію з киснем з утворенням CO₂. Для зниження вмісту карбон (IV) оксиду в продуктах застосовують процедуру попереднього випалювання кисню природним газом. Як каталізатори процесу відновлення метаном використовують також оксид-манган-паладієві контакти, які працюють за температури від 370 °C до 400 °C (реакції 2.1 – 2.2):



Раціональним є спосіб денітрифікації, що передбачає використання як відновника карбон (II) оксиду. Метод дозволяє одночасно знешкоджувати дві токсичні речовини (вихлопні гази двигунів внутрішнього згорання, спалювання органічних видів палива). Як каталізатори в таких процесах використовують мідно-хромові шпинелі, активне вугілля. Температура

процесу знаходиться в діапазоні від 150 °С до 200 °С, схему процесу можна представити реакціями (реакції 2.3 – 2.4):



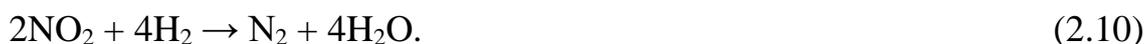
Каталітичні методи застосовують для послідовного очищення вихлопних газів автомобілів від NO_x та CO – відновлювання нітроген оксидів і доокиснювання продуктів неповного згоряння палива. Один за одним розташовують відновлювальний (мідно-ніколевий сплав – 70 % Ni та 30 % Cu ; глинозем, модифікований платиною) і окиснювальний каталізatori (мідні, хромові, платинові, ніколеві каталізatori). Відновлення можна представити схемою (реакції 2.5 – 2.6):



Окиснення перебігає за схемою (реакції 2.7 – 2.8):



На відміну від доволі токсичного карбон (II) оксиду – водень не потребує особливих умов безпеки, процес перебігає за температури від 150 °С до 200 °С на Pd -вмісних каталізаторах (реакції 2.9 – 2.10):



Відновлення аміаком є селективним і не залежить від наявності кисню у газової суміші на відміну від решти відновників (реакції 2.11 – 2.15):



Поряд з газоподібним аміаком використовують також аміачну воду, яку розбризкують у потоці гарячого газу, рідкий аміак і навіть сірководень.

Селективне каталітичне відновлювання (СКВ) використовується для очищення від NO_x у присутності кисню, сульфур (IV) оксиду в реакційному середовищі. Як згадано вище, відновником виступає аміак або сірководень. Кількість відновника корегується концентрацією нітроген оксидів, для очищення гарячих димових газів аміак вводять з надлишком по відношенню до вмісту NO_x задля одночасного зв'язування сульфур (IV) оксиду в сульфат або сульфід амонію. Раціональна температура цих процесів знаходиться у діапазоні від $200\text{ }^\circ\text{C}$ до $400\text{ }^\circ\text{C}$. Так, максимальна конверсія NO на каталізаторі $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ спостерігається за температури $300\text{ }^\circ\text{C}$, а на каталізаторі $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ за температури $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Температура активації («запалювання») каталізаторів залежить від природи газу-відновника і складає: $370 - 480\text{ }^\circ\text{C}$ для метану; $350\text{ }^\circ\text{C}$ для пропану і бутану; $150 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ для водню та карбон (II) оксиду; $200 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ для аміаку. Тиск високотемпературного каталітичного відновлення нітрозних газів з використанням метану складає $0,73\text{ МПа}$, а для низькотемпературного відновлення амоніаком – $0,35\text{ МПа}$.

Основним для каталітичного відновлення аміаком є каталізатор V_2O_5 , нанесений на активний оксид алюмінію, вміст V_2O_5 складає до 10% . Пентоксид ванадію проявляє високу активність за відносно низьких температур (менше ніж $400\text{ }^\circ\text{C}$) та стійкість до отруєння сульфур оксидами.

Недоліками каталітичних методів є можливість отруєння каталізаторів сполуками сульфуру, закупорювання пор каталізаторів пилом і золою димових газів. Каталітичний спосіб застосовується лише для низькоконцентрованих газів (до $0,5\%$ об. NO_x) і вмістом кисню до 5% .

Для усунення малих домішок нітроген оксидів і з метою одержання чистого азоту використовують термокatalітичний метод. Наприклад, для знешкодження газоповітряної суміші процесу бітумізації труб, як каталізатор процесу використовують гранули оксиду алюмінію, з нанесеними на них паладієм або платиною ($0,1 - 0,5\%$).

2.1.1.2 Термічне розкладання (селективне високотемпературне некаталітичне відновлення (СВНВ))

Утилізація шкідливих газів методом термічного розкладання проводиться у високотемпературному режимі ($T \approx 850 \text{ }^\circ\text{C} - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). За умови застосування цього методу враховується склад газу (наявність фосфору, галогенів, сірки) через можливості утворення продуктів реакції, що за своєю токсичністю перевищують токсичність компонентів вихідної газової суміші. Приймається також до уваги, що газові полютанти можуть утворювати з киснем вибухонебезпечні суміші і, внаслідок цього, в таких процесах суворо контролюється вміст горючих речовин в реакційному середовищі, який не повинен перевищувати 25 % нижньої межі вибуху. Для запобігання вибуху газова суміш розбавляється повітрям. Слід враховувати також утворення під час горіння летких смол, гарячого пилу тощо, які здатні конденсуватися і забивати фільтрувальні матеріали. На процес розкладання впливає температура, інтенсивність перемішування та час перебування реактантів в зоні реакції. Тому, суттєве значення для втілення процесу термічного розкладання речовин є стадія підготовки газів, а саме підігрів вихідної суміші та забезпечення режиму перемішування газів. Термічне відновлення рекомендується використовувати для очищення газових сумішей з високим вмістом кисню (понад 5%). За низьких концентрацій NO_x , характерних для димових викидів електростанцій, ступінь очищення гомогенного відновлювання не перевищує 55 %. До збільшення ступеню відновлювання у газовій фазі приводить також і збільшення концентрації відновника, але це є економічно не вигідним.

Метод термічного розкладання NO відбувається за реакцією 2.16:



Для підвищення ступеню розкладання використовується спосіб термічного розкладання у присутності відновників, які зсувають рівновагу реакції в бік утворення N_2 та O_2 через швидке зв'язування O_2 , що виділяється.

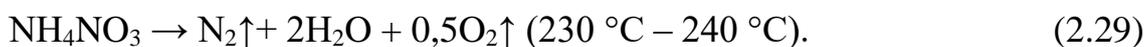
Як сполуки, що здатні реагувати з киснем, використовують рідкі, газоподібні та тверді відновники: CH_4 , H_2 , CO , NH_3 , пари гасу, бензин, кокс, графіт, вугілля, піридин, карбамід, вуглеводні (реакції 2.17 – 2.25):



Некаталітичне розкладання гетерогенними та гомогенними відновниками. Враховуючи енергоємність термічного методу розроблено метод селективного високотемпературного (некаталітичного) відновлення нітроген оксидів і суть цього способу полягає в тому, що до нітрозних газів додають газоподібний NH_3 у кількості, еквівалентній (чітко стехіометричній) кількості нітроген оксидів разом з водяною парою. У присутності водяної пари за температури $30\text{ }^\circ\text{C}$ – $40\text{ }^\circ\text{C}$ в газовій фазі починають перебігати наступні реакції (реакції 2.26 – 2.27):



На відміну від термічного розкладання оксидів нітрогену, розкладання продуктів реакцій 2.26, 2.27 (продуктів взаємодії оксидів нітрогену з амоніаком – нітратів, нітритів) є менш енергоємним. Далі газ, що містить аерозолі, розкладаються у камерах за значно нижчих температур (реакції 2.28 – 2.29):



2.1.1.3 Адсорбційні методи

Адсорбційні методи ґрунтуються на здатності твердих пористих матеріалів вибірково сорбувати (хемосорбувати) компоненти газової суміші та використовують найчастіше для вилучення поллютантів з їх малим вмістом у суміші, а також поллютантів, що мають практичну цінність і можуть бути рекуперовані у виробничий цикл. За методами вилучення, природи поллютанта та типу подальшої його утилізації розділяють наступні способи проведення адсорбційного очищення:

- проведення на першому етапі адсорбції токсичної або цінної речовини адсорбентом з подальшою десорбцією та уловленням її на другому етапі для повторного використання (згідно такого способу уловлюють сірковуглець та різні розчинники);

- проведення на першому етапі адсорбції токсичної речовини адсорбентом з подальшим каталітичним її допалюванням (спосіб застосовується для очищення викидних газів лакофарбових, харчових та фармацевтичних виробництв, у яких концентрація поллютантів є невисокою або суміш викидних газів є багатоконпонентною);

- проведення на першому етапі адсорбції токсичної речовини адсорбентом з подальшим похованням або спалюванням разом з адсорбованим токсикантом (спосіб застосовується у разі використання низьковартісного адсорбенту).

Десорбція проводиться шляхом нагрівання адсорбентів, під дією вакууму (вакуумування), продуванням інертними газами, методом витиснення адсорбату речовиною, яка адсорбується більш легко, наприклад водяною парою.

Адсорбційні методи поширено реалізуються у адсоберах не тільки для знешкодження оксидів нітрогену, а й для інших газових поллютантів.

Адсорбери поділяють за конструкційними особливостями на: адсорбери з нерухомим шаром адсорбенту, з рухомим шаром адсорбенту, з киплячим

шаром, з віброкиплячим шаром. Як адсорбенти використовують пористі матеріали синтетичного та природного походження:

1. Активне вугілля (АВ). АВ є нейтральним до полярних і неполярних молекул адсорбату через що його селективність є невисокою, але АУ є стійкий до дії вологи. За високих температур і наявності процесу окиснення вугілля виникає небезпека його самовозгоряння, вугілля також має невисоку механічну стійкість.

2. Оксидні адсорбенти (ОА) є набагато більш селективними по відношенню до полярних молекул через свою власну полярність (перерозподіл поверхневого електричного заряду), однак ефективність ОА у присутності вологи знижується:

- силікагелі ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$);
- алюмогелі ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$);
- цеоліти (алюмосилікати, що містять оксиди лужних та лужно-земельних металів).

Цеоліти мають регулярну структуру пор, розміри яких співрозмірні з розмірами молекул-адсорбату. Через це цеоліти називають – «молекулярні сита». Загальна формула – $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, де Me – катіон лужного чи лужно-земельного металу, а n – валентність лужного чи лужно-земельного металу.

3. Іоніти (синтетичні високомолекулярні органічні сполуки).

До недоліків адсорбційних методів треба віднести малі концентрації оксидів нітрогену в газовій суміші, що йде на адсорбційне очищення (0,02 % – 0,5 % об.).

Останнім часом популярності набули волокнисті сорбційні матеріали. Вони володіють високою ємністю, термічною і хімічною стійкістю, однорідною структурою що забезпечує коефіцієнт масопередачі в 10 – 100 разів більший, ніж інші сорбенти. До того ж, за однакової об'ємної ємності волокнисті сорбційні матеріали займають набагато менший об'єм і мають меншу масу (в 15 – 100 разів), що дозволяє зменшити розмір

сорбційних апаратів. Гідравлічний супротив шару такого матеріалу не перевищує 100 Па.

За принципом дії у часі адсорбери поділяють на безперервні та періодичної дії.

Недоліками адсорберів з нерухомим шаром адсорбенту є великий гідравлічний опір, періодичність роботи адсорберу, складність процесу регенерації адсорбенту, громіздкість апаратури. Тому, часто використовують адсорбери з рухомим шаром сорбенту суміщають в собі всі стадії процесу (адсорбції, регенерації, сушіння, охолодження), чим забезпечують безперервність процесу.

Під час використання адсорберів з киплячим шаром зменшується гідравлічний опір шару сорбенту, збільшується площа контакту реагентів і зростає його ефективність. Недоліком є те, що для киплячого шару необхідний однорідний гранулометричний склад адсорбенту та підвищена швидкість подачі газової суміші, що може бути не оптимальною для процесу фізичної адсорбції. Цей недолік ліквідується у апаратах – адсорберах з віброкиплячим шаром сорбенту, де перемішування досягається за рахунок впливу на шар адсорбенту низькочастотних коливань.

Отже, інтенсифікація процесів, що перебігає в адсорберах залежить від створення оптимального гідроаеродинамічного режиму, якому відповідає високий ступінь очищення при низькому гідроаеродинамічному опорі. Швидкість руху газової суміші можна збільшувати тільки за умови використання адсорбентів с великим розміром пор. За умови використання цеолітів швидкість газу обмежується до 0,1 м/с – 0,5 м/с, для киплячого шару до 1,5 м/с – 2,0 м/с, для віброкиплячого до 0,5 м/с – 1,0 м/с. Значно підвищує ступінь вилучення поллютантів впровадження нових типів, селективних адсорбентів нового покоління.

2.1.2 «Мокрі» методи очищення від NO_x

Простим і доступним є метод «мокрого» абсорбційного очищення, який на відміну від «сухих» методів набагато меншою мірою залежить від коливань вихідної концентрації поллютантів і не вимагає використання високих температур.

Суть рідкофазних абсорбційних методів полягає у здатності газового компонента розчинятися у воді (абсорбція). Абсорбційні методи поділяють на фізичні та хімічні (хемосорбція). Фізична абсорбція відбувається тоді, коли парціальний тиск розчиненої речовини над розчином є більшим ніж його рівноважний тиск в газовій фазі. Спосіб хемосорбції базується на явищі поглинання газів рідкими або твердими речовинами з утворенням хімічних сполук. Більшість реакцій, що використовуються в процесах хемосорбції є екзотермічними та зворотними, тому при нагріванні абсорбенту, хімічна сполука, що утворилася піддається розкладу з виділенням вихідних компонентів. Процес хемосорбції практично не залежить від тиску, тому є більш вигідним за малих значень вмісту поллютантів. Абсорбційні методи утилізації шкідливих газів поширено реалізуються у абсорберах не тільки для знешкодження нітроген оксидів, а й для багатьох газових поллютантів. У Додатку Б приділено увагу перевагам та недолікам абсорбції нітроген оксидів водою, а також всіх описаних у підручнику способів очищення газових викидів.

2.1.2.1 Окиснювально-абсорбційні методи

Оскільки NO практично не є розчинним у воді, то доцільно використовувати попереднє окиснення NO в газовій фазі безпосередньо перед стадією абсорбції. Окиснювальними агентами можуть бути: O_2 , O_3 , Cl_2 , ClO_2 , Cl_2O , повітря, пара HNO_3 тощо. Тобто, хімічна суть окиснювально-абсорбційних методів полягає у послідовному окисненні NO до

NO₂ та N₂O₃ і поглинанні утворених нітроген оксидів рідинними поглиначами. Відомо, що швидкість гомогенного окиснення оксидів нітрогену є невисокою, у промисловості використовують метод гомогенного окиснення NO в газовій фазі киснем, але це пов'язано з великою витратою O₂, оскільки тільки 1 % кисню вступає в реакцію з NO, а решта викидається в атмосферу. Отже швидкість гомогенного окиснення нітроген (II) оксиду є невисокою, найповільнішою і лімітуючою. Рівновага процесу окиснення NO до NO₂ зміщується в бік утворення продуктів за умови зменшення температури, підвищенні тиску, збільшення концентрацій реагентів, а саме збагачення повітря киснем. У промисловості з метою повного окиснення NO до NO₂ процес проводять за температури від 30 °С до 50 °С і тиску від 0,7 МПа до 1,1 МПа. З підвищенням температури рівновага процесу окиснення посувається вліво, тому гарячі викидні нітрозні гази охолоджують в котлах-рекуператорах з використанням тепла у виробництві за потреби.

Отже процес гомогенного окиснення NO потребує багато часу, підвищеного тиску і великих розмірів апаратів [24].

2.1.2.2 Абсорбційно-окиснювальні методи

Як зазначено вище, через дуже погану розчинність NO у воді, метод абсорбції використовують для поглинання нітрозних газів, як правило, за наявності співвідношення: $\frac{NO_2}{NO} \cdot 100 \% \geq 50 \%$. Отже, для покращення ступеню поглинання нітроген оксидів водою слід підвищувати вміст NO₂ в реакційній суміші, що також досягається додаванням в абсорбент (воду) окисників: KBrO₃, KMnO₄, H₂O₂, (NH₄)₂Cr₂O₇, NaClO тощо.

Під час поглинання NO₂ водою відбувається реакція з утворенням нітратної та нітритної кислот (реакція 2.30):



З метою покращення процесу нітроген оксиди окиснюють розведеним розчином гідроген пероксиду з отриманням нітратної та нітритної кислот (реакції 2.31 – 2.33):

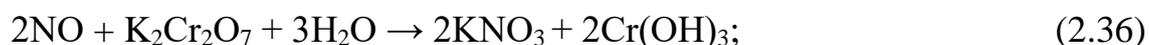


Сама нітритна кислота під дією гідроген пероксиду також легко окиснюється до нітратної кислоти (реакція 2.34):



Швидкість абсорбції збільшується з підвищенням тиску (0,1 МПа), зниженням температури (≈ 40 °С) і використанням збагачених за вмістом нітроген (IV) оксидів викидних газів.

Окиснення рідкими окиснювачами (калій перманганатом, калій дихроматом, озоном) можна представити наступними схемами (реакції 2.35 – 2.37):



Швидкість окиснення NO з використанням рідких окиснювачів збільшується у 2 – 3 рази, але при цьому зростає вартість процесу.

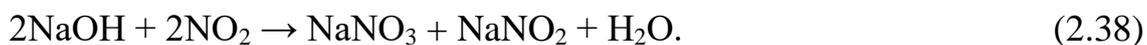
Натомість прискорити реакцію окиснення можна за рахунок використання каталізаторів. Так, за низьких температур є активними каталізатори адсорбційного типу (активне вугілля, цеоліти тощо), які за температури 50 – 80 °С і вмісті NO $\approx 1,5$ % прискорюють процесу 35 – 65 рази. У діапазоні високих температур (360 °С) активність виявляють каталізатори на основі кобальту та нікелю, з додаванням оксидів цирконію, мангану, аргентуму.

Слід зазначити, що методи абсорбції для найбільш повного поглинання оксидів газів передбачають невисоку лінійну швидкість (до 6 м/с), що в умовах реальних газових викидів не виконується, оскільки реальна

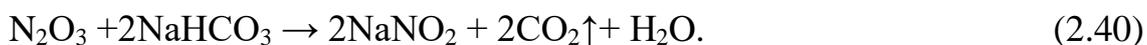
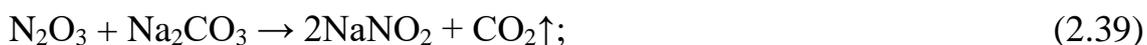
швидкість є набагато вищою. До недоліків відносять невисоку абсорбційну здатність нітроген оксидів, особливо NO, що є лімітуючою стадією процесу і потребує великих витрат води. З додаванням гідроген пероксиду збільшується ступінь вилучення NO_x, але й збільшується вартість способу та експлуатаційні витрати.

2.1.2.3 Абсорбція лугами та солями

Для підвищення ступеню очищення повітря від NO_x як поглиначі використовують розчини лугів. У загальному вигляді процес лужного методу нейтралізації нітроген оксидів можна представити реакцією 2.38:



Нітроген (III) оксид ефективно поглинається розчинами не тільки лугів, але і солей (кальцинована сода, натрію гідрокарбонат) (реакції 2.39 – 2.40):



Порівняльна характеристика активності лужних розчинів як поглиначів N₂O₃ представлена наступним рядом: KOH > NaOH > Ca(OH)₂ > Na₂CO₃ > K₂CO₃ > Ba(OH)₂ > NaHCO₃ > KHCO₃ > MgCO₃ > BaCO₃ > CaCO₃ > Mg(OH)₂.

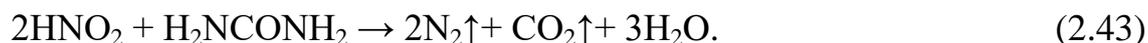
У процесах абсорбції розчинами лугів і солей суттєву роль відіграє масообмін і тому, підвищенню ефективності поглинання оксидів нітрогену сприяє вибір належної конструкції абсорбційного апарату: труби Вентурі, пінні та тарільчасті абсорбери, скрубери.

2.1.2.4 Абсорбційно-відновлювальні методи очищення (окиснювально-абсорбційно-відновлювальні)

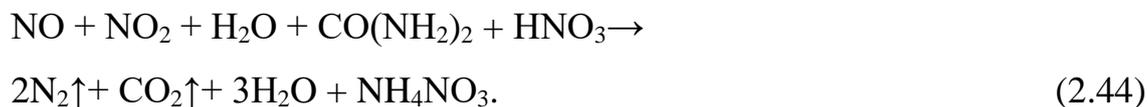
Використання абсорбційно-відновлювальних методів передбачає використання карбаміду (CO(NH₂)₂), амонію гідроксиду (NH₄OH), амонію карбонату ((NH₄)₂CO₃), сульфамілової кислоти (H₃NSO₃), гідроксіламіну (NH₂OH), солей феруму (II) тощо.

Використання розчину карбаміду для очищення газових викидів оксидів нітрогену зумовлено його низькою вартістю та можливістю очищення суміші газів з нестабільним складом нітроген оксидів та наявністю в суміші інших речовин (сульфур (IV) оксиду, пилю, гідроген хлориду).

Стадія абсорбції та відновлення описується наступними схемами (реакції 2.41 – 2.43):



Сумарну реакцію, за якою відбувається процес очищення можна представити реакцією:



Максимальний ступінь очищення відповідає концентрації розчину карбаміду 8 – 12 % і температурі 48 – 92 °С.

Слід зазначити, що з підвищенням температури погіршується абсорбція оксидів нітроген оксидів та підсилюється гідроліз карбаміду з виділенням як продукту – аміаку (реакція 2.45):



Здатність карбаміду розкладатися на аміак та карбон (IV) оксид використовується в системах SCR (Selective Catalytic Reduction). На етапі руху газової суміші, що містить нітроген оксиди, у напрямку до каталізатора відновлення вприскують розчин карбаміду, який розкладається під дією високої температури. Аміак, що утворюється при цьому, слугує відновником каталітичного процесу.

Використовується карбамід у вигляді порошку, гранул або активної фази, що нанесена на пористі носії або сформована разом з носієм. За умови використання карбаміду як відновника ступінь очищення від NO_x може сягати 99 %.

За аналогічною схемою реагують нітроген оксиди з розчином аміачної води. При цьому утворюється нітрит амонію, який є нестійкою сполукою і розкладається з утворенням води та молекулярного азоту. Метод аміачного очищення є ефективним для знешкодження димових викидів за рахунок того, що процес поглинання відбувається водночас і у рідині, і у газовій фазі парою аміаку з утворенням туману аерозолі амонію нітриту. Сумарно процес можна представити реакцією 2.46:



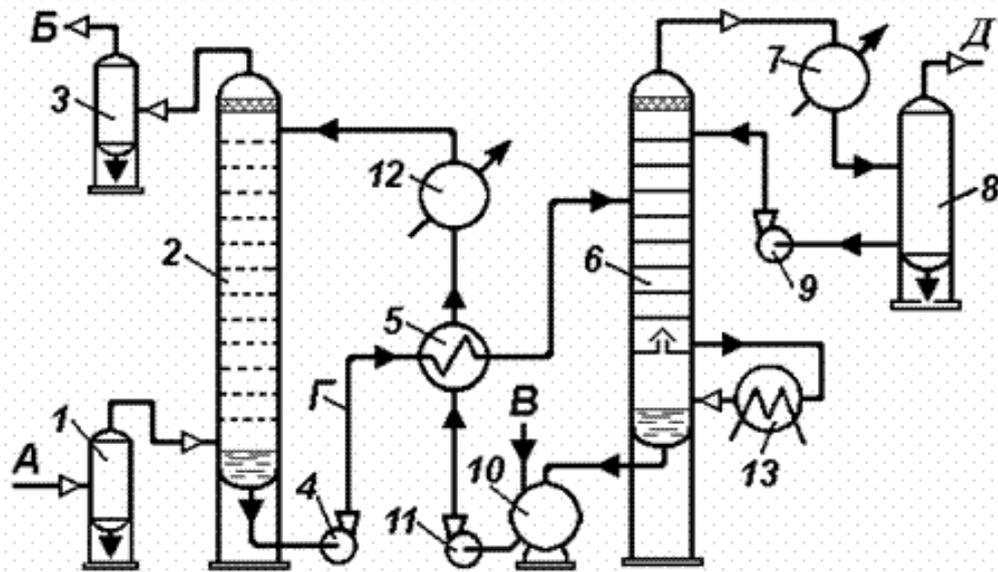
Окиснювально-абсорбційно-відновлювальний метод використовується для оптимізації процесу відновлення карбамідом нітритної і нітратної кислот. Для цього нітроген (II) оксид додатково окиснюють у газовій фазі перед стадією абсорбційного поглинання розчином карбаміду до співвідношення $\text{NO}/\text{NO}_2 = 1$. За таких умов ступінь відновлення NO_2 розчином карбаміду зростає від 4 % до 60 %.

Використання лугів потребує великих капітальних витрат (вартість реактантів, антикорозійне обладнання). Ступінь вилучення не дуже високий, але з використанням дво- та тристадійних схем абсорбції вдається досягнути санітарні норми очищення. Отримані розчини солей потребують подальшої переробки, також в процесі утворюється карбон (IV) оксид, що викидається в атмосферу і потребує додаткового очищення.

У загальному сенсі найбільш часто використовують: насадкові; барботажні; розпилювальні абсорбери.

Процес абсорбції проводять у апаратах – абсорберах, стандартна схема вузла абсорбції зображено на рис. 2.2.

Зі схеми видно, що вихідна газова суміш під тиском подається у сепаратор 1, де від неї відділяються механічні частинки і краплі рідини, далі потік газової суміші спрямовується у нижню частину абсорбера 2. Під час проходження через контактні елементи абсорбера, газова суміш контактує зі стікаючим зверху абсорбентом (розчин лугу), відбувається процес поглинання газу абсорбентом.



А – вихідна газова суміш; Б – очищена газова суміш; В – свіжий абсорбент;
 Г – насичений абсорбат; Д – абсорбат; 1, 3, 8 – сепаратор; 2 – абсорбер;
 4, 9, 11 – відцентровий насос; 5 – теплообмінник; 6 – десорбційно-випарна колона;
 7, 12 – теплообмінник-холодильник; 10 – збірник абсорбента; 13 – кип’ятильник.

Рис. 2.2. Принципова технологічна схема абсорбційно-десорбційної установки

Очищене повітря виводиться з верхньої частини абсорбера через сепаратор 3 на подальше використання, а насичений солями абсорбент виводить з нижньої частини абсорбера та насосом 4 подається через теплообмінник 5 у середню частину десорбційно-випарної колони 6, де контактує з парами, що піднімаються з нижньої частини колони і захоплюють поглинену речовину – абсорбат. Парогазова суміш із верхньої частини десорбера подається в холодильник-конденсатор 7, де пари води конденсуються, а конденсат подають на зрошення десорбера. Абсорбат направляє на подальшу переробку, а регенований абсорбент спрямовується на зрошення абсорбера 2.

2.1.3 Регенеративні методи очищення

Регенеративні методи [25] поглинання нітроген оксидів становляться можливими завдяки використанню таких абсорбентів як розчини комплексних сполук (ферум (II) хелатів), в тому числі з метою одночасного поглинання нітроген оксидів і сульфур оксидів. Наявність цих оксидів дуже часто спостерігається у промисловості при спалюванні сульфурвмісних видів палива, таких як вугілля і мазут.

Спосіб базується на здатності сполуки Fe(II)-EDTA утворювати нітрозильні сполуки з NO з подальшою регенерацією їх натрій сульфідом. Загальна схем процесу виглядає наступним чином (реакції 2.47 – 2.48):



За наявності у реакційному середовищі SO₂ відбувається одночасне його поглинання содою з утворенням додаткового сульфїту за реакцією 2.49:



Введення додаткових стадій відокремлення розчинів натрій сульфїту і натрій сульфату та обробки їх розчином вапняного молока дозволяє отримувати гіпс як побічний товарний продукт за реакцією 2.50:



Оцінювання методів знешкодження/утилізації нітроген оксидів показує наявність недоліків та переваг у кожному випадку. Основні стислі характеристики переваг та недоліків наведених методів, що використовуються в технологіях, зведено у Додатку Б (Таблиця Б1).

2.2 Технологічні методи очищення повітря від SO_x

Сульфур (IV) оксид (SO₂) – безбарвний газ з різким характерним запахом сірки. SO₂, відноситься до третього класу небезпеки і згубно впливає на рослини, погіршуючи процес фотосинтезу і пошкоджуючи листя. Сульфур (IV) оксид є дуже небезпечним для здоров'я людини, він знижує рівень гемоглобіну крові, провокує захворювання очей. SO₂ легко окиснюється у повітрі до SO₃ і утворює з вологою H₂SO₄, яка випадає у вигляді осадів. У виробництві очищення викидних газів від сульфур (IV) оксиду значною мірою ускладнюється через їх високу температуру і присутність у газі пилу. Джерелом потрапляння сульфур оксидів в атмосферу є теплоенергетика (спалювання мазути, вугілля тощо), хімічна та металургійна промисловості.

Інженерні методи очищення від SO_x поділяються на так звані «мокрі» та «сухі» методи (рис.2.3).



Рис. 2.3. Класифікація методів очищення від сульфур (IV) оксиду

До «мокрих» методів відносяться процеси, що передбачають регенерацію абсорбенту (абсорбент циркулює по колу) та без регенерації абсорбенту (абсорбент використовується одноразово). Нерегенераційні способи: абсорбційні, абсорбційно-окиснювальні.

Регенераційні способи очищення: абсорбційно-окиснювальні (некаталітичні) та абсорбційно-десорбційні (некаталітичні).

До «сухих» методів належать адсорбційно-термічні, адсорбційні, гетеро-каталітичні.

2.2.1 «Мокрі» методи очищення від SO_x

2.2.1.1 Нерегенераційні абсорбційні методи очищення

Пряма абсорбція SO₂ водою ускладнюється низькою розчинністю газу, що вимагає таких інженерних рішень: великих об'ємів води, обладнання великих розмірів та значних енерговитрат при десорбції/регенерації [25, 26].

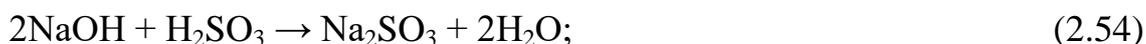
Тож, частіше, коли говорять про абсорбційні методи очищення, то описують використання абсорбентів лужної природи, які здатні вступати з сульфур оксидами в реакцію нейтралізації з утворенням солей і такі методи іноді зустрічаються в літературі під назвою – «нейтралізаційні методи». Ці методи поділяють на содовий, метод подвійного лужного очищення, вапняний (вапняковий):

- *содовий метод* передбачає використання розчинів солей натрію, метод дозволяє зв'язувати сульфур (IV) оксид за його підвищених концентрацій у викидних газах і перебігає згідно наступних реакцій (реакції 2.51 – 2.53):



- у способі *подвійного лужного очищення* використовується як абсорбент розчин натрій гідроксиду (0,1 М). Утворені натрій сульфіти, бісульфіти та сульфати на наступній стадії піддаються обробці розчином кальцій гідроксиду

(береться в ~ 50% надлишку), в результаті отримується суміш сухих солей кальцію або гіпс (за умови додаткової обробки осаду). Першу стадію описують наступні схеми (реакції 2.54 – 2.56):



Співвідношення H_2SO_4 до H_2SO_3 у розчині залежить від вмісту кисню в процесі спалювання палива і за умови його надлишку в газовій суміші концентрація H_2SO_4 зростає.

На другій стадії додається розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (реакції 2.57 – 2.59):



- достатньо популярними є *вапняний (вапняковий) методи*, у яких як абсорбенти використовують вапняну ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$) або вапнякову суспензії (CaCO_3).

Переваги вапняної суспензії полягають в її високій реакційній активності, можливості використання абсорберів невеликих розмірів, у невисоких капітальних витратах процесу, в зменшенні маси твердих осадів кальцію сульфідів/сульфатів та у невеликих витратах на воду для приготування суспензій. Перевагою використання вапнякової суспензії є низка вартість вапняку, його доступність, невисока енергоємність процесу.

Вапняний метод (у діапазоні рН 4 – 7, температура біля 100 °С) можна описати наступними схемами (реакції 2.60 – 2.61):



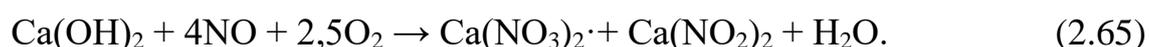
За умови надлишку SO_2 відбувається утворення кальцій бісульфіту за реакцією 2.62:



Після стадії абсорбції суспензію обробляють повітрям в спеціальних апаратах, кисень повітря окиснює сульфїт в сульфат за реакцією 2.63:



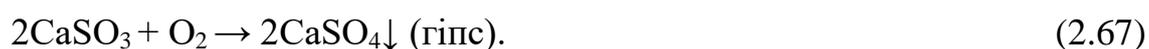
За наявності у газовій суміші домішок CO_2 і NO перебігають наступні побічні реакції 2.64 та 2.65:



Ваняковий метод має побічний продукт – CO_2 (реакція 2.66), що, безсумнівно, слід віднести до недоліків методу:



За умови додаткового окиснення також утворюється гіпс (реакції 2.67 – 2.68):



За наявності у вапняку домішок MgO утворюється побічний продукт у вигляді магній сульфїту за реакцією 2.69:



Суспензія подрібненого вапняку спрямовується протитечією до газу (рН 6,0 – 6,2), ступінь очищення досягає 85 %. Шлам після сушіння можна використовувати в дорожньому будівництві. Недоліком вапняних і вапнякових методів є утворення осадів, заростання систем відкладенням гіпсу, корозія апаратури.

2.2.1.2 Нерегенераційні абсорбційно-окиснювальні методи очищення

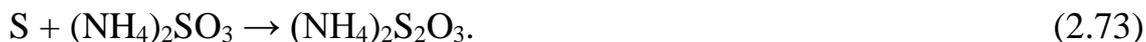
Аміачні методи є широкоживаними і можуть слугувати основою до нерегенераційних і регенераційних способів. Аміачна вода, яка виконує роль абсорбента, є сильним лугом з сильною спорідненістю до сульфур (IV) оксиду. Не дивлячись на цей факт, для процесу хемосорбції SO_2 обирають скрубери з

відносно великим співвідношенням рідина/газ через необхідність зменшувати парціальний тиск аміаку над зрошувальною рідиною. Аміачні методи дозволяють абсорбувати нітроген оксиди і сульфур оксиди одночасно, а кінцевим продуктом регенераційного аміачного способу є амоній сульфат, який використовується як добриво.

Аміачні методи очищення засновані на здатності поглинання сульфур (IV) оксиду розчинами аміачної води (5 – 28 %, 25 – 35 °С) з утворенням розчинів амоній сульфіту, бісульфіту і сульфату (реакції 2.70 – 2.72):



За умови наявності парів сірки у димових газових викидах за реакцією 2.73 утворюється амоній тіосульфат:



За підвищених температур можливі побічна реакція 2.74:



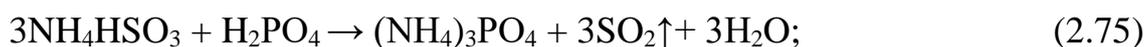
Таким чином у розчині під час поглинання SO_2 можуть бути присутніми амоній сульфати, тіосульфати і вільна сірка, що знижує абсорбційну здатність розчинів.

2.2.1.3 Регенераційні абсорбційно-окиснювальні (некаталітичні) методи очищення

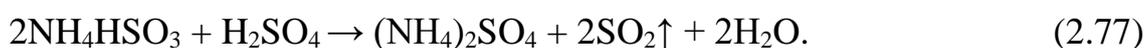
На наступних стадіях аміачного методу амоній сульфіти та бісульфіти можна піддавати розкладанню. За природою розкладачів амоній сульфітів і бісульфітів та методами самого процесу регенерації вони поділяються на: кислотні, аміачно-циклічні, аміачно-автоклавні.

- *Кислотні методи* передбачають застосування як розкладачів – сульфатної, нітратної та ортофосфорної кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) з отриманням відповідних солей амонію.

Найчастіше у виробництві використовують аміачно-фосфорнокислий та аміачно-нітратнокислий способи через те, що в результаті одержують нітроген-фосфорні добрива згідно реакцій 2.75 та 2.76:



Амоній сульфат має у своєму складі низький вміст нітрогену і неприйнятний для використання у великих кількостях сульфат-іон, що здатен підкислювати ґрунт, тому цей метод (реакція 2.77) є найменш вигідним:



Усі способи кислотного розкладання супроводжуються утворенням SO_2 (15 – 30 % об.), який після сушіння використовують як товарний продукт чи сировину (зріджений SO_2 , сульфатна кислота).

Аміачний метод також ускладнюється необхідністю додаткового очищення викидних газів після стадії абсорбції через присутність в них туману H_2SO_4 , що призводить до утворення аерозолу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, який погано уловлюється в абсорберах і електрофільтрах.

Зменшення вартості аміачних методів можна реалізувати тільки за рахунок одержання товарних продуктів у вигляді добрив, особливо з огляду на те, що аміак є дефіцитним і вартісним прекурсором.

- *Аміачно-циклічні методи* відбуваються за допомогою термічного розкладання (реакції 2.78 – 2.79) амоній бісульфіту водяною парою (90 °C):



Перевагою цього методу є відсутність твердих осадів в продуктах реакції, що спрощує апаратне оформлення процесу. У той же час, присутність в продуктах аміаку вимагає більш точного автоматизованого контролю виробництва. Амоній сульфат направляється в процес рециклу.

У вищенаведених способах регенераційного розкладання (кислотному і аміачно-циклічному) не досягається повне розкладання суміші амоній сульфїту та бісульфїту, які накопичуються у поглинаючому розчині, а також не виводиться з циклу тіосульфат, що також накопичується у розчині.

За умови використання *аміачно-автоклавної методу* розкладання (реакції 2.80 – 2.81) досягається розкладання солей амонію до елементарної сірки і амоній сульфату ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C} - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,5\text{ МПа}$). Процес описується наступними схемами:

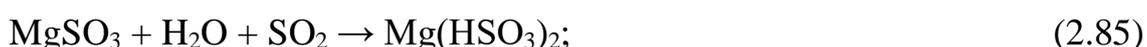


Слід наголосити, що елементарна сірка є цінним товарним продуктом.

2.2.1.4 Абсорбційно-десорбційні (некаталітичні) методи очищення

Магnezитовий і цинковий методи очищення. Суть *магnezитового методу* полягає в том, що газ, який містить SO_2 обробляють поглинальною суспензією з магній оксидом з подальшим утворенням магній сульфїту (як складові поглинальної суспензії також використовуються оксиди цинку, барію, купрум). Надалі абсорбент (поглинальна суспензія), який містить магній сульфїт, змішують з карбонвмісною речовиною (вугільний пил тощо), отриману суміш нагрівають до $200 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в регенераційному апараті, де вивільнюється SO_2 . Сульфур (IV) оксид йде на переробку в сульфатну кислоту, а магній оксид повертається в процес.

Більш вживаним є спосіб за участю як абсорбенту – суспензії $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$. Процес є доволі складним (реакції 2.82 – 2.86), його перебіг розглядається в літературі за наступним механізмом:





Магній сульфіти відділяють, сушать і піддають термічному розкладанню з виділенням SO_2 згідно реакції 2.87, а магній оксиди повертаються в процес на стадію абсорбції:



Як поглинач використовують також суспензію цинк (II) оксиду (реакція 2.88), що поглинає SO_2 згідно реакції:



Цинк сульфід відділяють у гідроциклонах, сушать і піддають термічному розкладанню (реакція 2.89) за температури 350°C за реакцією:

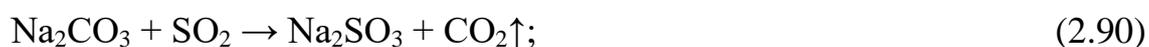


Сульфур (IV) оксид йде на подальшу переробку, а ZnO знов повертають на стадію абсорбції.

Зазвичай використовують порожнисті розбризкуючі абсорбери з високою пропускнуою спроможністю по газу.

Сульфід-бісульфідні методи очищення. Спосіб з використанням натрій сульфідів і бісульфідів є найбільш розповсюдженим методом. Виробниче відділення очищення димових газів складається з двох основних етапів: абсорбційного і регенераційного.

Процес, що відбувається у абсорбційному цеху, передбачає поглинання SO_2 в абсорбційній колоні розчином соди (Na_2CO_3) з утворенням сульфід-бісульфідного розчину (реакції 2.90 – 2.91):



За умови присутності кисню відбувається побічна реакція утворення натрій сульфату (реакція 2.92):



На етапі регенерації відпрацьований сульфід-бісульфідний абсорбент потрапляє в апарат обробки парою. Утворений сульфур (IV) оксид

є прекурсором для утилізації сульфуру у вигляді елементарної сірки або сульфатної кислоти згідно реакції 2.93:



Розчин сульфату натрію може бути використаний як прекурсор для електролітичного отримання натрій гідроксиду та сульфатної кислоти.

2.2.2 «Сухі» методи очищення від SO_x

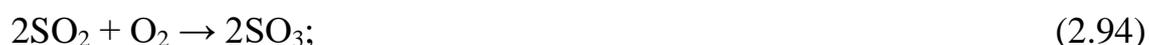
2.2.2.1 Адсорбційно-термічні методи очищення

Принцип методу полягає в тонкому розпиленні суспензії високоактивного компонента (Mn_2O_3 , MnO_2 , CaO , CaCO_3) у потоці гарячої газової суміші (150 – 180 °C), яку необхідно очищувати.

У випадку застосування CaO , CaCO_3 у потоці гарячого газу відбувається випаровування вологи з суспензії абсорбенту, частина води залишається в продукті у вигляді кристалогідрату кальцій сульфатів і сульфітів. Утворюються сухі солі, які затримуються в рукавних фільтрах та електрофільтрах.

Фізико-хімічні основи використання манган оксидів полягають у застосуванні гранульованого або порошкоподібного поглинача, який містить Mn_2O_3 , MnO_2 . Принцип приготування порошоків манган оксидів полягає у додаванні аміачної води до солі Mn (II) з одержанням Mn (II) гідроксиду з подальшим його окисненням до Mn (III) і Mn (IV) гідроксидів. Отримані манган гідроксиди висушують та готують їх у вигляді гранул або порошоків.

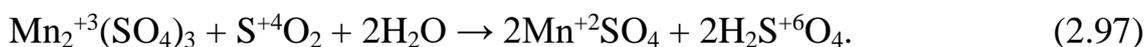
Сульфур (IV) оксид і кисень з газової фази дифундують з водяною парою в пори манган (III, IV) оксидів, з утворенням SO_3 . Далі сульфур (VI) оксид вступає у взаємодію з водою з утворенням сульфатної кислоти (реакції 2.94 – 2.95):



На поверхні пор поглиначів сульфатна кислота взаємодіє з манган оксидами з утворенням манган (III) сульфату за реакцією 2.96:



У подальших стадіях процесу відбувається окисно-відновна реакція між манган (III) сульфатом і сульфур (IV) оксидом згідно реакції 2.97:



Манган (IV) оксид також безпосередньо реагує з SO_2 згідно реакції 2.98:



У порах сорбенту накопичується MnSO_4 , яких потім піддається регенерації. Для цього сорбент змішують з водою, вимиваючи манган (II) сульфат з пор сорбенту, а отриманий розведений розчин манган (II) сульфату обробляють лужним розчином та повітрям (реакції 2.99 – 2.101):



Манган гідроксиди піддають прожарюванню (реакція 2.102) і повертають у виробничий цикл у вигляді манган оксидів:



У розчині міститься частково амоній сульфат, який концентрується до товарного продукту.

У виробництві розроблено спосіб уловлення SO_2 з використанням подрібненого вапняку та активованого вугілля, що дозволяє вилучати також із газової суміші супутні домішки: HCl , HF , меркурій, діоксини. Суспензія вапна, водяної пари та активованого вугілля подаються в реактор розпилювальної сухої сорбції за температури $120 - 150^\circ\text{C}$, де відбуваються стадії утворення $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , CaF_2 , а також перебігає процес адсорбції діоксинів та сполук меркурію (HgCl_2) на активованому вугіллі. Продукти реакції після реактора затримуються на тканинних фільтрах.

Перевагами процесу є використання дешевого вапна, можливість застосування технології для очищення газових викидів після спалювання сміття, низькі капітальні та експлуатаційні витрати.

2.2.2.2 Адсорбційні методи очищення

Основними характеристиками адсорбентів процесу десульфурізації гарячих газових викидів є їх механічна, термічна, хімічна міцність, доступність, низька вартість. Як адсорбенти використовують вугілля, кокс, цеоліти, оксиди металів, модифіковані активними компонентами природні матеріали (вермікуліт, перліт тощо).

Існує метод заснований на адсорбції SO_2 поверхнею активованого коксу з гарячого газу і окисненні сульфур (IV) оксиду до сульфур (VI) оксиду киснем повітря. Далі SO_3 взаємодіє з водяною парою з утворенням сульфатної кислоти. Регенерація коксу, якій містить сульфатну кислоту, відбувається шляхом, в першому варіанті, вимиванням водою кислоти, при цьому отримується розбавлена H_2SO_4 . Другий варіант регенерації забезпечується методом термічної обробки під час якого насичений сульфатною кислотою активований кокс контактує з гарячим піском. Під впливом високої температури ($450\text{ }^\circ\text{C}$) на поверхні адсорбенту відбувається розкладання сульфатної кислоти на воду та SO_3 , сульфур (VI) оксид підлягає утилізації.

Недоліками використання адсорбентів є висока вартість коксу, його відносно швидке зношування і застосування високих температур.

Спосіб десульфурізації газових викидів з використанням оксидів металів базується на ефекті хемосорбції SO_2 на поверхні оксидів металів, утворення сульфідів відповідних металів з подальшою стадією їх розкладення за температури $200 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ або стадією спалювання сульфідів з вугіллям і парою з утворенням оксиду металу та сірководню.

Як приклад такого процесу може слугувати використання адсорбенту – алюміній (III) оксиду, модифікованого купрум (II) оксидом ($3,7 - 4,1\text{ \%}$ в

перерахунку на купрум). Реакція 2.103 демонструє процеси, що відбуваються на поверхні такого адсорбенту:



Регенерація відпрацьованого сорбенту проводиться на стадії відновлення у присутності метану (300 – 400 °С) згідно реакції 2.104:



Металева мідь може бути використана для подальшого окиснення і нанесення на носій – алюміній оксид, для приготування нової порції хемосорбенту.

2.2.2.3 Гетеро-каталітичні методи очищення

Каталітичні методи полягають у попередньому додатковому окисненні сульфур (IV) оксиду до сульфур (VI) оксиду та подальшій їх переробці у товарні продукти (H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) згідно реакцій 2.105 та 2.106:



Як каталізатори процесу використовують метали платинової групи і більш дешеві ванадієві каталізатори, що готуються методом нанесення V_2O_5 на пористі носії (Al_2O_3 , природні глини, кераміку). Технологія дає змогу очищувати гарячі газові викиди. Температура каталітичного очищення складає 430 – 450 °С.

Через невисокий вміст SO_2 у газовій суміші, що йде на каталітичне окиснення, відсоток SO_3 в продуктах реакції також є невисоким, що заважає одержувати товарну сульфатну кислоту. Тому процес каталітичного спалювання низькоконцентрованого SO_2 вдало комбінують з процесом одержання концентрованої сульфатної кислоти. З цією метою здійснюють спалювання елементарної сірки і додаванням отриманого SO_2 до основного потоку газу. Такі заходи не тільки суттєво підвищують затрати на проведення

процесу, але і дозволяють здійснити економічно доцільне одержання товарного продукту – сульфатної кислоти (H_2SO_4).

2.3 Інноваційні способи денітрифікації та десульфуризації газових викидів

2.3.1 Зниження викидів нітроген оксидів шляхом регулювання процесу горіння палива

Існуючі способи щодо зменшення вмісту нітрогенвмісних та сульфурвмісних речовин у газових викидах передбачають також й використання конструкційних особливостей обладнання технологічної схеми.

1) Раціональним рішенням щодо зниження вмісту нітроген оксидів в газових викидах може бути рециркуляція частини димових газів в зону горіння. Рециркуляція димових газів діє за рахунок вводу роздільного газового потоку, що гальмує змішування реагентів; розбавляє реакційну суміш, що штучно зменшує кількість кисню, необхідного для процесу окиснення; знижує температуру газової реакційної суміші за рахунок меншої температури рециркуляційного газу.

2) Спалювання з малим надлишком кисню. Найбільша ефективність спалювання досягається за надлишку кисню з коефіцієнтом від 1,0 до 1,05. Натомість, нестача кисню призводить до зростання викидів канцерогенних речовин, твердих частинок і карбон(II) оксиду, що шкодить довкіллю.

3) Спалювання палива в двоступеневому режимі. За умови спалювання паливно-повітряної суміші у початковій ділянці факелу (температура в діапазоні від 600 °С до 1300 °С) утворюються радикали (реакції 2.107 – 2.108), які є продуктами його термічного розкладу у результаті аномально швидких реакцій молекулярного азоту з вуглеводнями, що містяться у паливі:



Такі нітроген оксиди називають паливними. Але найбільш питомих вихід NO_x під час спалювання палива приходить на область «ядра» факела за температури більш ніж 1800 К за рахунок прямого окиснення нітрогену атомарним киснем. Такий NO_x називають термічним.

Тому, практикують двоступеневе спалювання палива, яке передбачає організацію процесу горіння в різних зонах. У першу зону разом з паливом подається повітря у кількості меншій стехіометричної (коефіцієнт від 0,75 до 0,85). Решту необхідної за балансом кількості кисню вводять в топкову камеру далі по довжині факела. Таким чином, на першому етапі в першій зоні горіння (перший ступінь) здійснюється окиснення палива за умови нестачі окисника, що сприяє зменшенню утворення паливних нітроген оксидів та зниження температури в зоні горіння. У цій зоні створюються умови для відновлення нітроген оксидів (реакції 2.109 – 2.111) за умови контакту з розпеченим вуглицем або з проміжними продуктами крекінгу:



Тож, в результаті відновлення згідно реакцій (2.109 – 2.111) на першому ступені скорочується вихід NO_x . Через зниження температури на другому ступені спалювання палива, навіть за умови надлишку кисню, не відбувається утворення термічних нітроген оксидів.

4) Подача присадок в зону горіння. Введення різних речовин разом з паливом або подача їх в інші частини печі спалювання дозволяє знижувати концентрацію викидних NO_x набагато ефективніше ніж за рахунок попереднього очищення палива (менше на 15 – 30 % NO_x и сажі на 40 – 60 %.). Як присадочні матеріали використовують метал-органічні речовини, мурашину та щавлеву кислоти, водний розчин MgCl_2 .

Ефективним способом є додавання в мазут диспергованого алюмосилікату («Кремаліт-І»). Швидке випаровування краплин мазути супроводжується мікровибуховою дією за рахунок закипаючої всередині краплин води, що розриває мазутну оболонку і, таким чином, процес горіння зазнає прискорення та інтенсифікується [27].

2.3.2 Зниження викидів оксидів нітрогену шляхом озонних методів

Озонні методи використовують для утилізації з димових газів NO_x і SO_2 , а також для дезодорації газових викидів від органічних пахучих речовин.

Принципи дії озону для знешкодження NO_x і SO_2 можна поділити за наступними категоріями їх впливу на процес:

- введення озону в реакційне середовище, що прискорює процес окиснення NO до NO_2 і SO_2 до SO_3 ;

- після утворення SO_2 і SO_3 в димові гази введення аміаку, після чого відділення суміш утворених комплексних добрив (амоній сульфату та амоній нітрату).

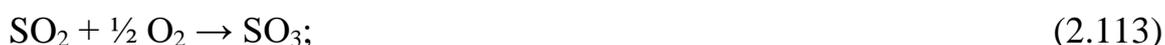
Час контакту газової суміші з озоном складає від 0,4 до 0,9 с (ступінь очищення від NO_x – до 80 %, від SO_2 – 90 %).

2.3.3 Зниження викидів нітроген оксидів з використанням плазмохімічних методів

Плазмохімічні методи базуються на пропусканні високовольтного розряду через повітряне середовище з поллютантами. Частіш за все використовують коронні та стримерні розряди(рис. 2.4).

Низькотемпературна плазма має потенціал іонізації атома менше ніж 10 еВ, що відповідає температурі біля 10^5 К. Повітря, що пропускають через низькотемпературну плазму, піддається бобмардуванню електронами та іонами, в результаті чого у газовому середовищі утворюються атомарний кисень, озон, гідроксил іони та інші радикали.

Схему ланцюжкових перетворень процесу окиснення можна представити наступними реакціями 2.112 – 2.119:





а) – коронний розряд



б) – стримерний розряд

Рис. 2.4. Різновиди високовольтних розрядів у плазмохімічному методі



Саме ці утворені активні частинки вступають в реакцію зі всіма поллютантами у газовій суміші.

Використання плазмохімічного методу часто поєднують з каталітичною стадією, такий метод має назву – плазмокаталітичний. Установки цього методу мають два ступеня: перший етап – плазмохімічний (зазвичай озонатор); другий етап – каталітичний реактор.

Газоподібні забруднювачі проходять через зону високовольтного розряду і взаємодіють з продуктами електросинтезу (реакції 2.112 – 2.119), внаслідок чого руйнуються до карбон (IV) оксиду та води у кращому випадку або надалі спрямовуються на доочищення до каталітичного реактора. Озон, що синтезується на першій стадії, потрапляючи в зону каталізатора,

розкладається на активний атомарний кисень та молекулярний кисень. Таким чином, решта полютантів, що не була розкладена на етапі плазмохімічного очищення, піддається дії цього активного атомарного кисену та переходять в продукти глибокого окиснення. Перевагою такого послідовного використання двох етапів процесу є можливість перебігу каталітичних процесів за температур нижчих (від 40 °С до 100 °С) ніж температур, що використовуються під час термокаталітичних процесів.

До недоліків методу можна віднести необхідність попереднього очищення газових потоків від пилу до концентрації 3 – 5 мг/м³.

2.3.4 Зниження викидів нітроген оксидів з використанням бактеріологічного методу

Процес базується на поступовому відновленні нітратів до елементарного азоту [28], який можна легко та безпечно викидати в атмосферу (рис. 2.5). Існує два способи застосування мікроорганізмів для утилізації викидів нітроген оксидів. Розрізняють асиміляційну нітратредукцію та дисасиміляційну нітратредукцію.

Якщо процес проводити у мікробіологічному середовищі, то може відбуватися біосинтез, під час якого перебігає відновлення нітратів до нітрогенвмісних кліткових компонентів і такий процес називається асиміляційною нітратредукцією.



Рис. 2.5. Схема нітратредукції у мікробіологічному середовищі

Тобто, мікроорганізми сприймають нітрати як своєрідне добриво для синтезу поживних речовин. Якщо використовуються інші види бактерій, то відбувається процес катаболізму, під час якого нітрати відіграють роль окисників органічних молекул замість молекулярного кисню, що забезпечує мікроорганізми необхідною енергією. Такий процес називається дисасиміляційною нітратредукцією або денітрифікацією. У такому випадку перебігає відновлення нітратів до N₂. Дисасиміляційна нітратредукція перебігає в анаеробних (без доступу кисню) умовах і є процесом дихання мікроорганізмів (та зване нітратне дихання). Тобто нітрати та проміжні продукти їх відновлення використовуються бактеріями замість кисню для дихання в ході метаболізму з виділенням енергії за рахунок того, що нітрати в анаеробних умовах є акцепторами електронів, які потрапляють від органічних молекул в процесі окиснення. У випадках, коли донорами електронів становляться органічнісполуки, денітрифікація здійснюється за допомогою хемоорганогетеротрофами, а якщо донорами електронів є неорганічні сполуки – хемолітотрофами.

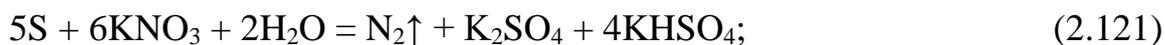
Початковий етап відновлення нітратів під час денітрифікації каталізується ферментом нітратредуктазою лише в анаеробних умовах.

За умови використання у денітрифікації хемоорганогетеротрофів органічні речовини повністю окиснюються до CO₂, N₂ та H₂O згідно реакції 2.120:



Здатність до нітратного дихання є у багатьох типів бактерій. На першому кроці – відновлення нітратів до нітритів реалізується за допомогою прокаріотів і еукаріотів (водорості, гриби, дрожжі), але повне відновлення нітратів до елементарного азоту можуть здійснювати лише прокаріоти (*Pseudomonas*, *Bacillus*). До хемолітотрофів денітрифікації відносяться *Thiobacillus denitrificans*, *Thiomicrospira denitrificans*, *Paracoccus denitrificans*, у тому числі й сульфуроокиснювальні бактерії, такі як: *Thiobacillus denitrificans* і *Thiomicrospira denitrificans*, які здатні до розмноження в анаеробних умовах

за умови використання елементарної сірки або тіосульфатів (реакції 2.121 та 2.122) як джерела енергії для своєї життєдіяльності:



Відповідно до діапазону активності бактерій *Thiobacillus* в залежності від кислотності середовища їх поділяють на тих, що добре ростуть у нейтральному і лужному середовищі (*T.thioparus*, *T.denitrificans*, *T.novellus*) та ацидофільні бактерії, оптимальна кислотність середовища для яких є від 2 до 5 (*T.thiooxidans*, *T.ferrooxidans*, *T.intermedius*).

Перевагами процесів мікробіологічного очищення є невисока температура (10 – 45 °С), можливість проводити окиснення за атмосферним тиском, можливість перебігу процесу в широкому діапазоні рН і досягнення необхідної селективності завдяки вибірковості дії різних видів бактерій.

Практично денітрифікація проводиться в анаеробних денітрифікаторах, куди завантажують плаваючу насадку для іммобілізації денітрифікуючих бактерій та створення бар'єру на межі поверхні води і повітря.

2.4 Технологічні методи очищення повітря від H_2S , CS_2 , RSH

Гідроген сульфід або сірководень за старою назвою (H_2S) – безбарвний газ із запахом «тухлих яєць», сильна отрута нервово-паралітичної дії, що під час вдихання людиною викликає судоми, набряк легень і зупинку дихання. Особливість небезпеки H_2S полягає у його здатності через дуже короткий термін часу пригнічувати нюхове сприйняття людини, завдяки чому вона перестає розрізняти токсичні запахи і отруєння настає для неї раптово.

Гідроген сульфід, що міститься у викидних газах шкідливо впливає на промислові комунікаційні та вихлопні системи. Гази, що містять H_2S є дуже корозійно-активними через утворення нерозчинних сульфідів металів. Крім того, гідроген сульфід пригнічує розвиток рослин і також є отрутою для каталізаторів. Гідроген сульфід є вибухонебезпечною речовиною, діапазон небезпечної концентрації якого знаходиться в діапазоні від 4 % до 45 %.

Основними техногенними джерелами забруднення атмосфери гідроген сульфідом є металургійні, аграрні та хімічні виробництва (виробництво сульфатної кислоти, сірки, сульфурвмісних добрив), підприємства органічного синтезу, теплоенергетика. Гідроген сульфід міститься як домішка в природному газі, а також в металургійних коксохімічних газах.

Гідроген сульфід утилізується з газів у вигляді елементарної сірки або концентрованого газу, який каталітичним способом переробляють у сульфатну кислоту та сірку. Більш доцільно H_2S переробляти в елементарну сірку, яка є дефіцитним продуктом.

CS_2 – карбон (IV) сульфід або сірковуглець за старою назвою, летка рідина, органічний розчинник, вибухонебезпечний, горить, має неприємний запах.

CH_3SH (загальна формула: RSH) – меркаптани, мають характерний запах. Етилмеркаптан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) додається до природного газу як індикатор витіку газу для посилення сприйняття запаху природного газу людиною.

Основними методами очищення газу від H_2S (CS_2 , RSH) є «мокрі» методи очищення – абсорбційні, адсорбційно-абсорбційні, біологічні та «сухі» методи очищення, що включають каталітичні, адсорбційні та адсорбційно-окиснювальні (рис. 2.6).

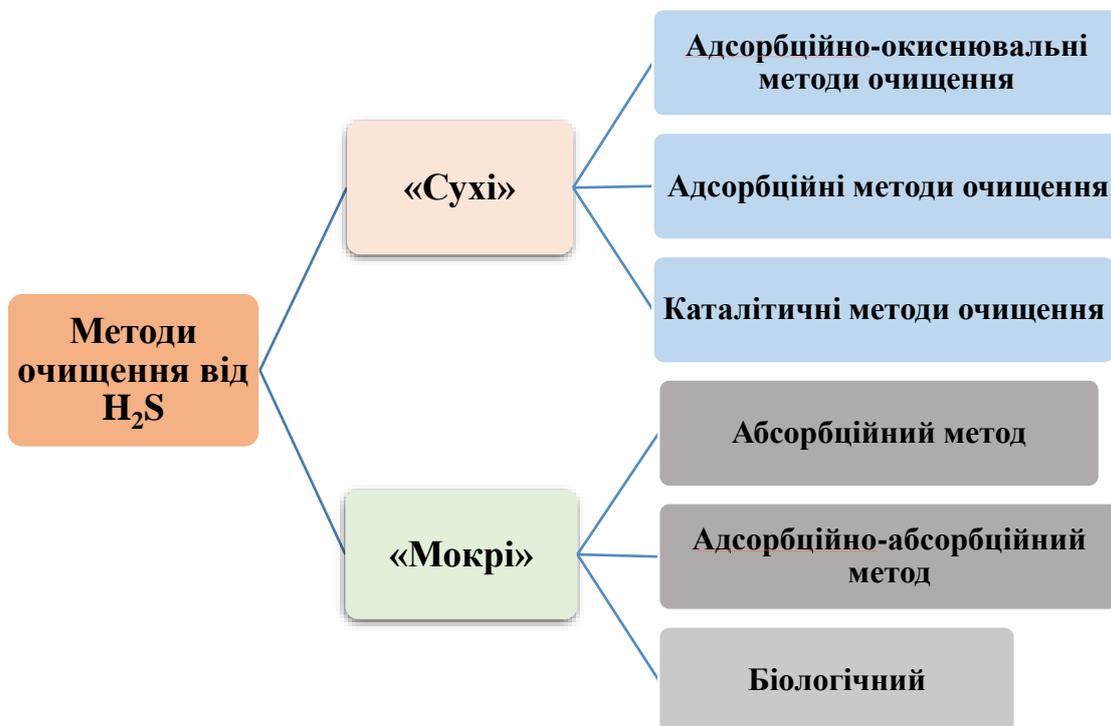


Рис. 2.6. Класифікація методів очищення від гідроген сульфїду

2.4.1 «Мокрі» методи очищення від H_2S , CS_2 , RSH

2.4.1.1 Абсорбційні методи очищення

В основі абсорбційних методів поглинання гідроген сульфїду найбільш розповсюдженими є хемосорбційні методи. Серед них більш поширеними абсорбційними методами є методи поглинання розчинами етаноламїнів, арсен-лужні способи та залїзо-содовий метод.

Моноетаноламїновий (МЕА) метод очищення. У виробництві використовують зазвичай абсорбційні розчини моноетаноламїну (МЕА: $NH_2CH_2CH_2OH$), діетаноламїну (ДЕА: $NH(CH_2CH_2OH)_2$), триетаноламїн (ТЕА: $N(CH_2CH_2OH)_3$). Етаноламїни – рїдини, що є важчими за воду і за умови

тиску – 0,1 МПа температури кипіння складають: для МЕА – 172 °С, для ДЕА – 268 °С, для ТЕА – 277 °С.

Процес проводять за підвищеного тиску (від 2 МПа до 7 МПа) і за температури 20 – 40 °С. Використання розчинів моноетаноламіну (концентрація як правило становить від 18 % до 20 %) в процесі хемосорбції гідроген сульфїду (реакції 2.123 – 2.125) є низьковартїсним і доступним. Поглинаючи розчини моноетаноламіну є хїмічно стабільними і легко піддаються регенерації:



Моноетаноламін як хемосорбент забезпечує «тонке» очищення газових викидів не тільки від H_2S , але і від CO_2 згідно реакції 2.126:



МЕА і ДЕА, на відміну від третинних етаноламінів, вступають з CO_2 безпосередню у взаємодію з утворенням карбому за реакцією 2.127:



Недолїком використання МЕА є його висока реакційна здатність по відношенню до органічних сполук сульфору.

За наявності в газовій суміші одночасно домішок кисню і гідроген сульфїду відбувається утворення сполук, що важко піддаються регенерації – тіосульфату етаноламіну (реакція 2.128):



Присутність CS_2 викликає утворення складного сульфїду за реакцією 2.129:



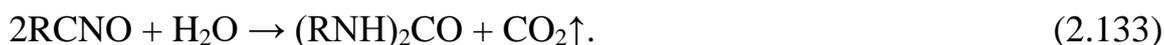
Складний сульфїд розкладається кип'ятінням лише на 45 – 50 % з утворенням гірчичного масла і МЕА згідно реакції 2.130:



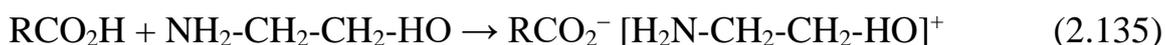
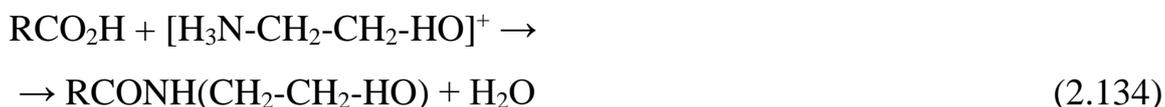
Реакція MEA з COS (карбонілсульфід або карбон сульфуроксид (сіркооксид)) перебігає з утворенням сполуки відповідно реакції 2.131, що важко розкладається:



Регенерація етаноламінів відбувається за допомогою кип'ятіння згідно реакціям 2.132 та 2.133, при цьому лише 40 % MEA повертається у процес:



Крім того, за умови потрапляння у розчин моноетаноламіну органічних кислот і ароматичних вуглеводнів, в абсорбері утворюються малорозчинні аміді карбонових кислот та амінові мила відповідно реакцій 2.134 та 2.135:



Аміді карбонових кислот випадають в осад в зоні охолодження насичених абсорбційних розчинів і провокують утворення твердих відкладень на внутрішній поверхні теплообмінників та слугують причиною піноутворення в абсорбері.

Таким чином, можна підсумувати недоліки застосування моноетаноламінового методу очищення газових викидів від H_2S :

- утворення побічних продуктів процесу (амінові мила, аміді карбонових кислот, сульфіді);
- неселективне поглинання H_2S у присутності CO_2 ;
- піноутворення за умови присутності у абсорбційному розчині органічних кислот;
- прискорення корозії апаратури.

Діетаноламіновий (ДЕА) метод очищення. Діетаноламіновому методу не притаманні деякі недоліки моноетаноламінового методу. Наявність у абсорбенті сполук CS_2 та COS не викликає утворення речовин, що важко піддаються регенерації. Сполуки, що утворюються з CS_2 та COS легко

гідролізуються за підвищеної температури з виділенням H_2S і CO_2 в газову фазу. У залежності від складу газових викидів застосовують різні концентрації ДЕА (20 – 35 %). Розчин ДЕА хімічно стабільний і значно меншою мірою викликає піноутворення. Але як недолік слід відмітити меншу реакційну активність ДЕА, що призводить до збільшеної витрати абсорбенту.

Регенерація поглинаючих розчинів здійснюється дією водяної пари з одночасним підігрівом у десорберах до температури 110 – 190 °С. Продуктами процесу десорбції є регенований розчин МЕА або ДЕА, якій повертається у цикл, і суміш гідроген сульфідів та карбону(IV) оксиду.

Для видалення CS_2 (карбон (IV) сульфід) і COS (карбон (IV) сульфуроксиду) використовують в основному ДЕА, тому що він утворює сполуки з цими поллютантами, які легко гідролізують до H_2S і CO_2 .

Ефективність видалення меркаптанів залежить від їх молярної маси: метилмеркаптан (CH_3SH) етаноламінами хемосорбується на 35 – 45 %, етилмеркаптан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) – на 10 – 15 %, пропилмеркаптани ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$) видалається на 0,1 %.

Арсен-лужні (миш'яково-лужні) методи очищення. Арсен-лужні методи поділяють на арсен-содовий та арсен-аміачний залежно від того абсорбенту який використовують в процесі. Приготування арсен-содового абсорбенту проводять розчиненням арсен (III) оксиду в розчині натрій гідрокарбонату (реакції 2.136 – 2.138). Для приготування арсен-аміачного розчину арсен (III) оксид змішують з розчином аміачної води.



Абсорбція перебігає шляхом заміщення одного атома кисню в молекулі складної солі натрію на атом сульфуру відповідно реакції 2.139:



Під час регенераційної десорбції відбувається зворотнє заміщення атома сульфуру на атом кисню з осадженням елементарної сірки згідно реакції 2.140:



Сірка є цінним продуктом, який відокремлюють від розчину абсорбенту і повертають його на цикл абсорбції. Узагальнено принцип процесу полягає в подачі газової суміші до абсорбера, де перебігає процес абсорбції (реакція 2.140). Надалі насичений водень сульфідом абсорбційний розчин перекачують через теплообмінник, у якому він нагрівається до 40 °С, і спрямовують на регенерацію. Регенерацію проводять за допомогою барботування стисненого повітря в розчин, яке окиснює сульфур до елементарної сірки (реакція 2.141). Сірка спливає на поверхню та направляється до вакуум-фільтру для відокремлення. Інтенсивність абсорбції залежить від концентрації арсену у поглинальному розчині та від рН розчину. Збільшення вмісту арсену з 15 г/дм³ до 25 г/дм³ підвищує ступінь абсорбції H₂S з 81 % до 97 %. Оптимальне значення рН 7,9.

Лужно-гідрокіноновий метод очищення. Як поглинальний абсорбційний розчин в лужно-гідрокіноновому способі використовують лужний розчин гідрокінону (рис. 2.7).

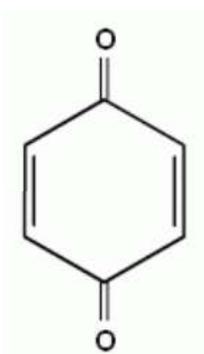


Рис. 2.7. Структурна формула хінону

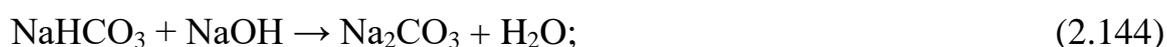
Спочатку відбувається утворення натрій гідросульфідіду згідно реакції 2.141:



Подальший процес окиснення натрій гідросульфїду перебігає за схемою відповідно реакцій 2.142 та 2.143:



Гідрохінон, що утворюється за реакцією 2.143, слугує каталізатором процесу, тому чим вище є концентрація хінону в розчині, тим ефективніше перебігає абсорбція. Як продукти реакції утворюються елементарна сірка та натрій тіосульфат. Регенерація гідрохінон-лужного поглинача відбувається згідно реакцій 2.144 та 2.145:



Утворення в абсорбційному розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaHCO_3 викликає зменшення його поглинальної здатності внаслідок зменшення значення рН і концентрації Na_2CO_3 , для запобігання чого до розчину додають свіжі порції розчину натрій гідрокарбонату та гідрохінону. Для підтримки значення рН на рівні 9-ти у розчин додають надлишок розчину NaOH .

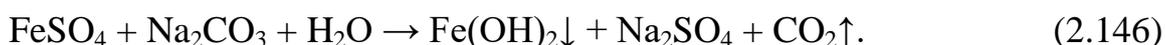
Абсорбцію гідроген сульфїду проводять у форсуночному абсорбері зрошуваного типу. Регенерація поглинача відбувається шляхом барботажу через нього стисненого повітря для окиснення гідрохінона до хінона з подальшим флотаційним вилученням елементарної сірки та її відділенням на вакуум-фільтр. Отриману сірку піддають плавленню в автоклаві. Метод дозволяє очищувати викиди з початковим вмістом гідроген сульфїду від $0,185 \text{ г/м}^3$ до $0,02 \text{ г/м}^3$ [29].

Для вилучення гідроген сульфїду з газових викидів використовують також фізичну абсорбцію, засновану на ефекті розчинення компонентів в рідинному поглиначі. Як поглиначі використовують такі речовини як метанол, N-метилпірролідон, пропіленкарбонат, диметилловий етер поліетеленгліколю. Фізична абсорбція дозволяє крім гідроген сульфїду і карбон(IV) оксиду поглинати карбон (IV) сульфїд (CS_2), карбон (IV) сульфуроксид (COS), меркаптани (RSH). За наявності високих парціальних

тисків перелічених газів і для грубого очищення газів економічно доцільним видається використання методу фізичної абсорбції.

2.4.1.2 Адсорбційно-абсорбційні методи

У залізо-содовому методі (реакція 2.147) використовується поглинальна суспензія, що в своєму складі має завись $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Суспензію готують змішуванням 10 %-го розчину Na_2CO_3 з 18 %-ним розчином FeSO_4 .



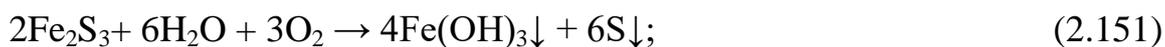
Ферум (II) гідроксид додатково окиснюють пропусканням повітря через шар суспензії згідно реакції 2.147:



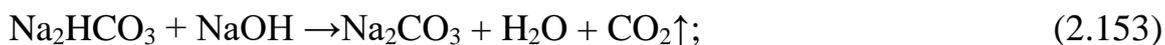
Очищення викидних газів від H_2S описують наступні реакції:



Регенерацію поглинальної суспензії проводять за допомогою продування повітрям з метою окиснення сульфідів до елементарної сірки відповідно реакціям 2.151 та 2.152:



Сірку відділяють флотаційним способом, але отримати сірку високого ступеню чистоти не вдається через наявність домішок феруму (III) гідроксиду в флотаційному шламі. Також за перебігу побічних реакцій 2.153 та 2.154 утворюються тіосульфати та карбон (IV) оксид:



Таким чином, близько 70 % H_2S переходить у елементарну сірку, а 30 % окиснюється до $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Недоліком способу також є зменшення активності ферум (III) гідроксиду завдяки утворенню його аморфної фази.

2.4.2 «Сухі» методи очищення від H_2S , CS_2 , RSH

2.4.2.1 Каталітичні методи очищення

Середній склад сульфурвмісних газів коливається в широкому діапазоні в залежності від процесу, у якому вони утворюються. У нафтодобувній промисловості вміст гідроген сульфїду є високим і може сягати 25 – 30 %, а у багатьох хімічних виробництвах, у тому числі й на стадіях регенерації етаноламінових поглинальних розчинів, так звані «кислі гази» складаються з 1 – 2 % H_2S до 1 % SO_2 , домішок COS , CS_2 , парової и крапельної сірки, водню, оксидів карбону, водяної пари, азоту. Тому, методи очищення сульфурвмісних газів поділяють на два основних напрями:

- пряма конверсія гідроген сульфїду та сульфур (IV) оксиду в елементарну сірку (метод Клауса) (рис. 2.8, 2.9);

- каталітичне гідрування (відновлення) сульфурвмісних окисних сполук (S , SO_2 , COS , CS_2) до гідроген сульфїду з подальшою його переробкою, яка є більш простішою [30].



Рис. 2.8. Переробка методом Клауса

Метод Клауса (Карл Фридрих Клаус, 1883 рік). Суть каталітичних методів утилізації H_2S полягає в реалізації його окиснення до елементарної сірки на поверхні каталізатора згідно наступної реакції:



Процес окиснення проводять у дві стадії: термічного окиснення та каталітичного окиснення (рис. 2.9). Термічна стадія окиснення перебігає зі стехіометричною кількістю кисню в полум'яній печі за температур 900 – 1350 °С. За таких умов частина H_2S окиснюється до SO_2 (реакція 2.156) і суміш H_2S та SO_2 спрямовується на каталітичну стадію окиснення в контактний апарат (каталізатор – боксит або активний алюміній оксид), де за температури 220 – 280 °С відбувається реакція:



Як правило каталітичний процес також проводять у два або три етапи через те, що в результаті реакції окиснення суттєво підвищується температура газової суміші. Тому, після кожного каталітичного реактора газу спрямовують на охолодження до 140 – 160 °С під час якого виводять утворену рідку елементарну сірку у відстійник «сіркову яму». Далі знов підігрівають реакційну газову суміш до 250 °С і направляють її на другу стадію каталізу.

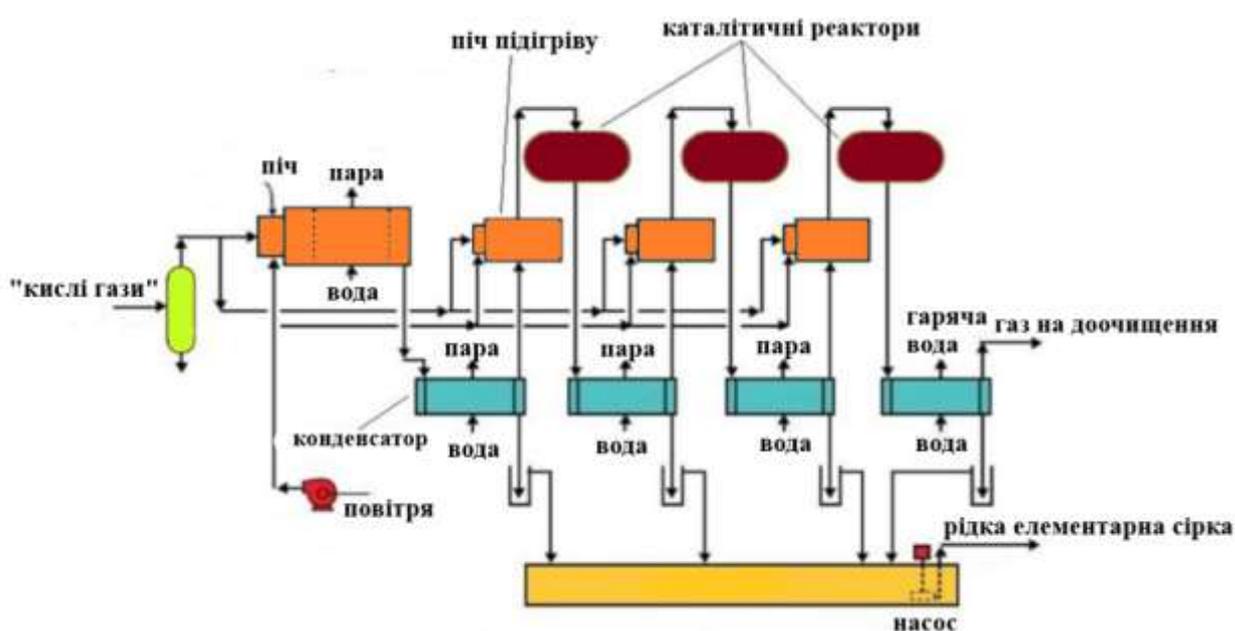


Рис 2.9. Схема установки очищення газів від гідроген сульфїду методом Клауса

Якщо вміст гідроген сульфід у вихідному газі є меншим ніж 30 %, переробка його проводиться без термічної стадії окиснення. Для цього третину вихідного газу окремо окиснюють до SO_2 , потім її додають до решти газової суміші, яка спрямовується у два, послідовно розташованих, каталітичні реактори. Теплота реакції окиснення в процесі використовується для отримання водяної пари.

Метод прямого каталітичного окиснення. Процес, зазвичай, проводять в контактних апаратах з віброкиплячим шаром каталізатору за температури 220 – 250 °С. Як каталізатор використовують магній-хромові, титан-ванадій-алюмінієві та інші системи.

За допомогою стадії каталітичного окиснення можливо одержувати сірки до 30 кг/год.

Нижче наведено діюча схема (процес Catasulf німецької компанії BASF) прямого окиснення сірководню (5 – 15 %) в трубчастому реакторі 1 (рис. 2.10). У труби завантажують високоефективний каталізатор (суміш оксидів алюмінію, нікелю та ванадію), а в міжтрубчастий простір спрямовують охолоджувальний агент (рідкий кремнійвмісний теплоносій), які рекуперує теплоту в теплообміннику 2.

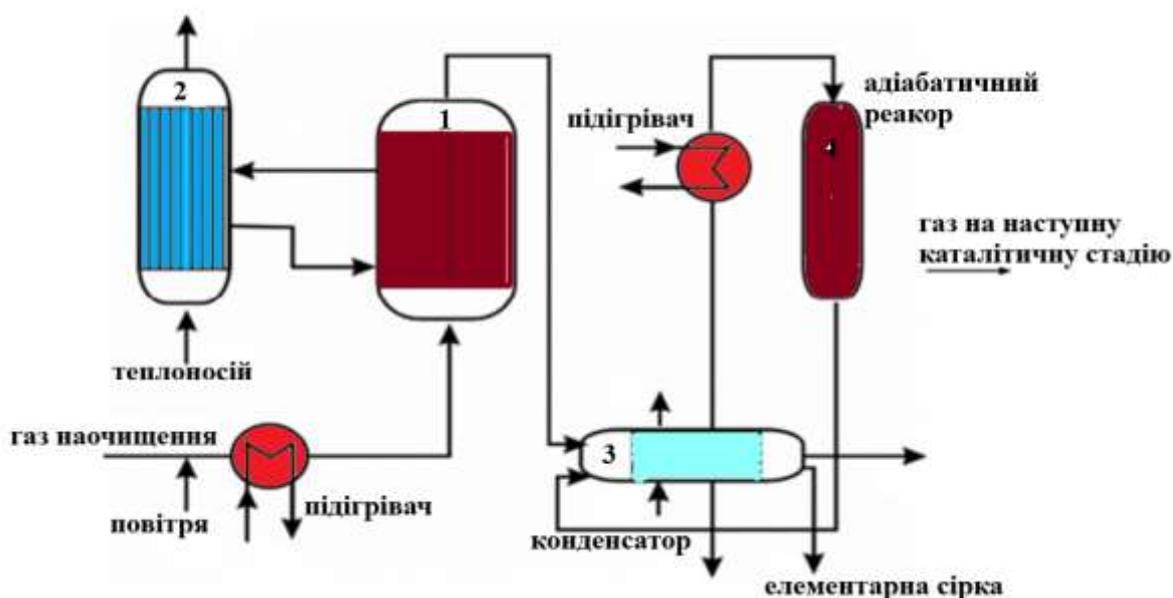


Рис. 2.10. Схема прямого каталітичного окиснення H_2S

Гази, що виходять з каталітичного реактора охолоджуються в конденсаторі 3 до температури випадіння сірки і потрапляють в адіабатичний реактор 4, де відбувається подальша взаємодія H_2S і SO_2 . Відокремлення сірки на другому ступеню відбувається в другому, послідовно розташованому конденсаторі. Вилучення вільної сірки після першого ступеню складає 94 %, після другого – до 97,5 %. Збільшенням послідовно розташованих конденсаторів можливо досягнути ступеню вилучення до 99,99 % сірки.

2.4.2.2 Адсорбційні методи очищення

Адсорбційні методи полягають у використанні цеолітів як адсорбентів. Цеоліти мають високу адсорбційну здатність в інтервалі температур від 25 °C до 150 °C та вмісті сульфурвмісних сполук менше ніж 2 % у перерахунку на сульфур, також їм властива селективність по відношенню до гідроген сульфід, навіть у присутності CO_2 . Цеоліти розділяють на: NaA, CaA та NaX форми. NaA – селективний до CS_2 , CO_2 , NH_3 , етану, етилену, метану; CaA – адсорбує вуглеводні, H_2S , меркаптани. Під час регенерації цеолітів в процесі десорбції паро-газову фазу спрямовують в сепаратор, де відбувається відділення конденсату (волога і рідкі вуглеводні). Газову фазу направляють на подальшу переробку до елементарної сірки. Цей метод дозволяє отримувати сірку, як товарний продукт.

Цеоліти типу NaX є селективними до H_2S , але у присутності кисню перебігає реакція утворення елементарної сірки, яка дезактивує цеоліт.

Регенерація вугілля відбувається різними методами:

- обробкою насичених сульфур (IV) оксидом цеолітів, у якому цеоліт виступає каталізатором перетворення суміші H_2S і SO_2 у продукти – воду та елементарну сірку;
- десорбцією водяною парою завдяки продуванню нею цеоліту;

- продування очищеними від гідроген сульфїду газами за температури 300 °C – 350 °C з подальшим промиванням газів водою і поверненням їх на наступну стадїю.

Активними адсорбентами для процесу вилучення гїдроген сульфїду з газових викидїв є також сорбенти на основї залїзо-манганової руди. Наявнїсть високої концентрацїї в них ферум оксидїв і манган оксидїв (10 – 23 % MnO, 25 – 28 % Fe₂O₃, 3 – 5 % Al₂O₃, 1 – 2,5 % MgO) сприяє хемосорбцїї H₂S з утворенням сульфїдїв. Метод є нерегенерацїйним, його використовують для утилізацїї гїдроген сульфїду і меркаптанїв з низькою концентрацїєю їх в газовїй сумїші, тому заміну адсорбенту в апаратах роблять 1 – 2 рази на рїк. Відпрацьований сорбент відправляють на переробку як прекурсор для виготовлення манганового концентрату, а очищений газ є сировиною для газогенераторних установок. Можливїсть направляти відходи адсорбенту і очищений газ на переробку та у виробничий цикл роблять цей метод екологїчно безпечним.

Цинковий метод. Поглинач на основї активної форми ZnO формують у виглядї таблеток, процес проводять за температури 400 – 450 °C. Процес перебїгає згїдно наступних реакцїй:



Відпрацьований поглинач (ZnO) можна регенерувати, але зазвичай із досягненням ступеню насичення його вивантажують і замінюють свїжим. З огляду на невисокий (найбїльший вміст гїдроген сульфїду у виробництвї коксування вугїлля 15 – 20 г/м³) вміст гїдроген сульфїду у викидах завантаження вистачає на 2 – 3 роки.

Для збїльшення ступеню вилучення сульфурвмісних органїчних сполук їх попередньо пїддають каталїтичному гїдруванню за температури 370°C і пїдвищеного тиску згїдно реакцїї:

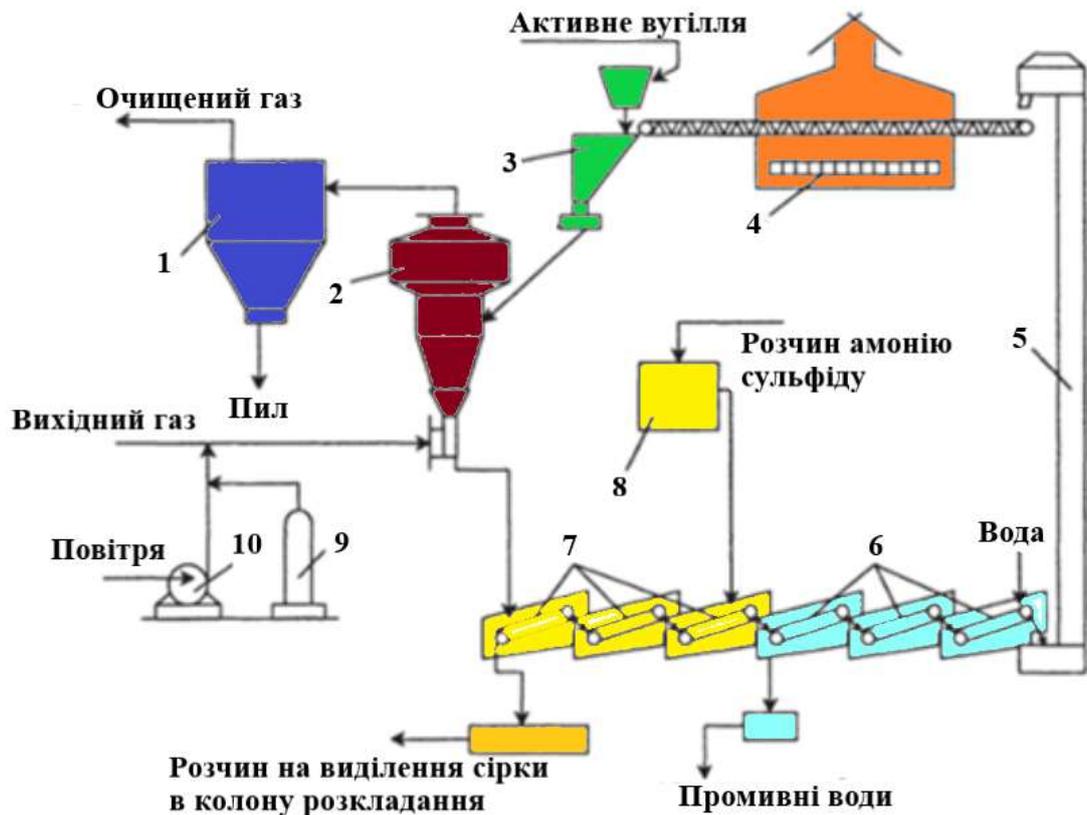


а потїм проводять очищення газу від гїдроген сульфїду.

2.4.2.3 Адсорбційно-окиснювальні методи очищення

Для здійснення процесу адсорбційно-окиснювального методу як сорбенти використовують активоване вугілля (рис.2.11). Суть методу полягає в сорбції H_2S в порах вугілля з подальшим окисненням гідроген сульфідом киснем повітря до елементарної сірки, де активоване вугілля виступає також як каталізатор процесу окиснення H_2S .

Регенерація вугілля здійснюється шляхом відмивання сірки водним розчином $(NH_4)_2S$ з утворенням полісульфіду за наступною реакцією:



- 1 – циклон-пилловловлювач; 2 – адсорбер із псевдозрідженим шаром вугілля; 3 – бункер;
4 – сушильна камера; 5 – вертикальний транспортер; 6 – відділення промивання вугілля;
7 – відділення екстрагування елементарної сірки; 8 – бак; 9 – балон; 10 – повітродувка.

Рис. 2.11. Схема очищення газу від гідроген сульфідом у псевдозрідженому шарі активованого вугілля

Після чого відпрацьований поглинальний розчин обробляють гострою парою (120 °C; 0,2 МПа) і внаслідок розкладання полісульфіду виділяють елементарну сірку за реакцією 2.161:



Складність використання активованого вугілля полягає в присутності побічної реакції з утворенням H_2SO_4 :



Екзотермічний ефект реакції призводить до розігріву вугілля, через що виникає небезпека возгорання. Для запобігання такого явища сульфатну кислоту нейтралізують аміаком і потім вимивають з вугілля одержані амонійні солі водою, що описується наступною реакцією:



Паралельно відбувається реакція:



Цей метод передбачає очищення газів з високим вмістом гідроген сульфідом ($10 - 12 \text{ г/м}^3$), а також забезпечує високий ступінь очищення, можливість автоматизації процесу і проведення процесу в безперервному режимі. Недоліком методу є механічна нестійкість вугілля, внаслідок чого воно піддається стиранню, що скорочує термін його роботи.

2.5 Інноваційні способи очищення газових викидів від H_2S , CS_2 , RSH

2.5.1 Зниження викидів H_2S шляхом використання третинних амінів

Для уникнення існуючих недоліків абсорбційного методу етаноламінами ведеться пошук інших активних абсорбентів, так в промисловості також використовуються розчини: метілдиетаноламіну (МДЕА: $(HOC_2H_4)_2CH_3N$). МДЕА є третинним аміном і, у порівнянні МЕА, який є первинним аміном, спричиняє набагато меншу корозійну дію, що надає можливість використовувати в процесі більш концентровані розчини МДЕА (30 – 50 %). Виходячи з цього, підвищується ступінь насичення поглинального розчину МДЕА до 0,8 моль/моль на відміну від поглинальної ємності МЕА, яка складає 0,3 – 0,35 моль/моль. Таким чином, кількість циркуляційного розчину МДЕА зменшується, внаслідок чого зменшується і витрата енергії на його циркуляцію та регенерацію у середньому в 1,5 рази.

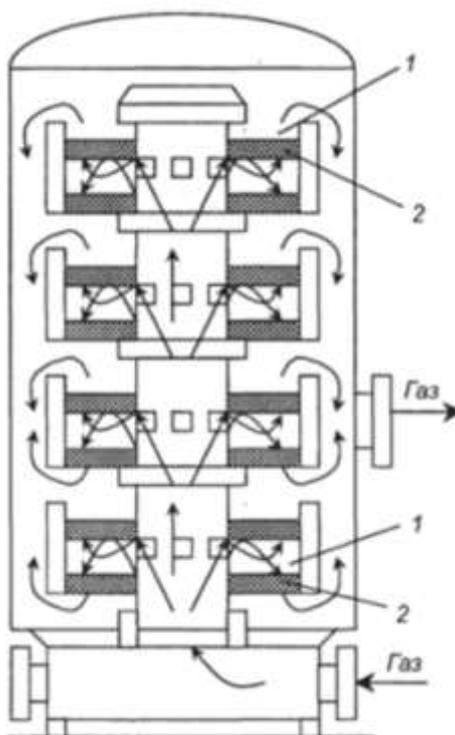
Економія енерговитрат на 30 – 40 % відбувається також через меншу теплоту десорбції гідроген сульфід у розчину МДЕА у порівнянні з розчином МЕА. Більш ефективне застосування МДЕА зумовлено його меншою деструкцією в процесі регенерації та меншою здатністю до піноутворення.

Помітно менша корозійна здатність МДЕА спрощує планові ремонти обладнання і подовжує термін його ефективної роботи.

Завдяки тому, що температура кипіння МДЕА сягає $247\text{ }^\circ\text{C}$, що значно вище температури кипіння МЕА ($170\text{ }^\circ\text{C}$), винос парів цього аміну під час регенерації значно знижується, що забезпечує значну економію матеріальних ресурсів процесу [31].

Останнім часом приділяють багато уваги екологічності сорбентів, тому частіше використовують природні матеріали, такі як болотяна руда і відходи виробництва глинозему – червоні шлами, що містять до 45 – 48 % Fe_2O_3 . Червоний шлам використовують без попередньої підготовки, в той час як болотну руду піддають подрібненню до розміру часток від 6 мм до 8 мм, потім змішують з тирсою у співвідношенні 1:1 і додають невелику кількість

гашеного вапна для створення високого рН. Після додавання 30 – 50 % води в адсорбері (рис 2.12.) проводять процес поглинання гідроген сульфідом за температури 30 °С та атмосферного тиску. Процес триває в шарі поглинача до накопичення в ньому 40 – 50 % сірки, рекуперацію якої, зазвичай, проводять методом випалу. Можуть використовувати також екстракцію елементарної сірки карбон (II) сульфідом або тетрачлоретіленом з подальшим її вилученням методом кристалізації або відгонки розчинника.



1 – шар сорбенту; 2 – опорна решітка.

Рис. 2.12. Адсорбер сухого очищення газів гідроксидом заліза

Для висококонцентрованих газів (20 – 25 г/м³) спочатку проводять очищення за допомогою абсорбції, метод з використанням ферумвмісних руд застосовують як доочищення від Н₂S, що забезпечує залишкову концентрацію гідроген сульфідом до 0,02 г/м³ [32].

2.5.2 Біологічне очищення від H₂S

Сульфурбактерії, які ще називають тіобактеріями, являють собою різnorodну групу прокаріотів, що діють як окисники по відношенню до гідроген сульфїду. Тїобактерїї отримують енергїю для синтезу органїчних речовин за рахунок окиснення H₂S, а також їнших сполук, що мають сульфур у негативному або нульовому ступенї окиснення (сульфїди, полїсульфїди, тїосульфати, полїтїонати, елементарна сїрка) згїдно наступної:



Продуктами життєдїяльностї тїобактерїї може бути елементарна сїрка (у випадку неповного окиснення) та сульфати. Тїобактерїї роду Chromatiaceae та Ectothiorhodospiraceae (рис. 2.13) здатнї накопичувати вільну сїрку клїтинах або поза ними.

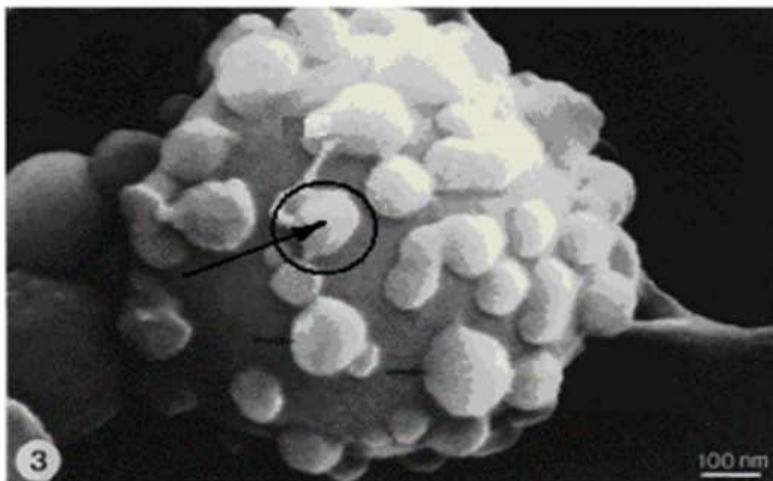


Рис. 2.13. Фотографїя сульфурбактерїї Thiobacillus з демонстрацїєю утворення вільної сїрки на її поверхнї (вказано стрїлкою)

Тїобактерїї роду Chromatiaceae та Ectothiorhodospiraceae також здатнї окиснювати сїрку (реакцїя 2.166) до сульфатїв в умовах нестачї H₂S:



2.6 Технологічні методи очищення повітря від CO

Карбон (II) оксид (CO) – високотоксичний газ без кольору та запаху (Додаток А). Отруйна дія карбон (II) оксиду базується на його здатності утворювати з гемоглобіном крові карбоксигемоглобін, який блокує кисневий обмін в організмі.

Джерела забруднення атмосфери CO – газифікація рідкого та твердого палива, коксохімічні та металургійні, виробництва, виробництво чавуну та сталі, лісові пожежі тощо. Розчинність CO у різних розчинниках невелика, CO не є солеутворюючим оксидом, тому методи очищення в основному засновані на окисненні карбон (II) оксиду в карбон (IV) оксид або відновленні до метану.

Методи знешкодження карбон (II) оксиду поділяють на: «сухі» окиснювальні (некаталітичне та каталітичне допалювання) і відновлювальні (каталітичне метанування) та «мокрі» (мідно-аміачні) [33].

2.6.1 Окиснювальні некаталітичні та каталітичні методи очищення

Термічне некаталітичне окиснення CO киснем повітря здійснюється за температури 900 – 1000 °C згідно реакції:



Процес відбувається із змішуванням CO, повітря та паливного газу (зазвичай метану) в газоході, підпалюванні за допомогою запалювального пристрою і спалювання суміші в камері. Температура газу на виході становить 1100 – 1200 °C, яку раціонально використовують в теплообмінниках, де тепло рекуперується і температура газу зменшується до 200 – 300 °C.

Каталітичне спалювання реалізується тоді, коли некаталітичне спалювання є неможливим – у сховищах, у підводних човнах, на космічних човнах, у фортифікаційних спорудах тощо. Після попереднього підігріву до 200 – 300 °C і очищення газ з повітрям направляється на шар каталізатору

на основі Ni або Pt, де відбувається спалювання за температури 350 – 400 °С. Часто використовують каталізатор на основі MnO₂ – гопкаліт, що містить також у складі до 30 % оксиду міді (50 % MnO₂, 30 % CuO, 15 % Co₂O₃, 5 % Ag₂O). Каталітичною отрутою для гопкаліту є водяна пара, тому газ і повітря попередньо осушують. Температура процесу – 250 °С.

2.6.2 Відновлювальний метод очищення (метанування)

Метод відновлення використовується для сумішей з низькою концентрацією CO і CO₂ (≈ 0,1 %). У виробництві видалення цих газів здійснюється для попереднього очищення водню, який використовується для газової суміші процесу каталітичного синтезу аміаку, оскільки вони є каталітичною отрутою в цьому процесі. Застосовують промисловий каталізатор, який містить 76 % – 78 % NiO та 20 % – 22 % Al₂O₃. Процес проводиться за тиском 1,9 МПа – 2,7 МПа за температури 300 °С – 375 °С відповідно реакціям:



Карбон (II) оксид може взаємодіяти з водяною парою згідно реакції 2.170, цей метод називається конверсією, відбувається у присутності цинк-хромово-мідних каталізаторів за температури 200 – 300 °С:

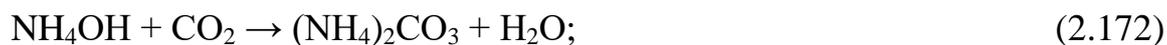


2.6.3 Мідно-аміачний метод очищення

Мідно-аміачний метод базується на здатності CO утворювати комплексні сполуки з аміаком одновалентного купруму. Процес проводять за низьких температур (10 – 25 °С) відповідно реакції:



Якщо у розчині присутній CO_2 , то за рахунок слабколужного середовища відбувається його зв'язування за реакціями:



Запобіганню випадінню у осад металевої міді в системі перешкоджають іони двохвалентного купрум, наявність яких посуває реакція у лівий бік згідно реакції:



Задля створення у розчині 20 % Cu^{2+} в систему вводять повітря, яке постійне окиснює купрум до двовалентного стану. Температурний режим хемосорбції CO в противотечійному абсорбері підтримується на рівні 0°C при високому тиску (32 МПа).

Регенерація відпрацьованого мідно-аміачного розчину (реакція 2.175) відбувається за допомогою нагрівання до температури 80°C , після чого він повертається в абсорбер, а десорбований карбон (II) оксид направляється на переробку:



2.7. Технологічні методи очищення від CO₂

Карбон (IV) оксид – газ невисокої токсичності (Додаток А), але зі збільшенням його вмісту в повітрі понад 3 % у людини виникають проблеми із диханням, воно починає прискорюватись, підвищується артеріальний тиск, з'являється головний біль, що може привести до втрати свідомості. Тому не бажано, щоб вміст CO₂ у приміщеннях перевищував 0,6 – 0,7 %. Техногенні викиди CO₂ призводять до підсилення так званого «парникового ефекту», тому утилізація і переробка карбон (IV) оксиду останнім часом набуває особливої актуальності.

Карбон (IV) оксид є кислотним оксидом, який обмежено розчиняється у воді, але за знижених температур і підвищеному тиску добре розчиняється у спирті і ацетоні. Добре взаємодіє з лугами, лужними солями, органічними сполуками, що містять гідроксильні групи (етаноламінами).

Методи очищення від карбон (IV) оксиду поділяються на: абсорбційні (водою, лугами, солями, органічними розчинниками); електрохімічні; адсорбційні методи.

2.7.1 Абсорбційні методи очищення

Метод абсорбції карбон (IV) оксиду водою є доступним, простим і дешевим, але ефективність такого способу знаходиться в залежності від температури та тиску (табл. 2.1).

Абсорбція карбон (IV) оксиду водою, зазвичай, використовується як попереднє очищення газової суміші за температури до 15 °С і тиску до 3,0 МПа, ступінь очищення, яка досягається за таких умов, складає біля 75 %.

За невисокого вмісту CO₂ у газі рентабельним є метод очищення за допомогою розчинів лугів і солей, з отриманням готових продуктів – натрію і калію карбонатів, гідрокарбонатів.

Таблиця 2.1. Залежність розчинності CO₂ від температури та тиску

Температура, °С	0	10	20	30	40	50
Розчинність, CO ₂ , м ³ /м ³ (P = 101,325 кПа)	1,713	1,194	0,878	0,665	0,530	0,436
Тиск, МПа	0,5	1	1,5	2	3	-
Розчинність, CO ₂ , нм ³ /м ³	3,97	7,81	11,5	14,8	20,6	-

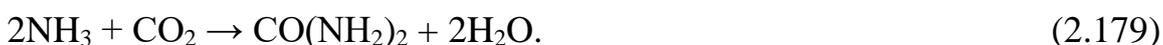
Поглинання карбон (IV) оксиду відбувається за наступними реакціями:



Під час використання як поглинач солі перевагу віддають поташі. Це зумовлено тим, розчинність K₂CO₃ (53,9 г) в системі K₂CO₃/KHCO₃/H₂O більша ніж розчинність Na₂CO₃ (33,2 г) в системі Na₂CO₃/NaHCO₃/H₂O. Також рушійна сила визначається різницею між парціальним тиском карбон (IV) оксиду в газовій суміші і пружністю CO₂ над розчином-поглиначем. Тому, враховуючи різницю між пружністю CO₂ над розчином Na₂CO₃ (11 мм. рт. ст.) і K₂CO₃ (4,6 мм. рт. ст.), становиться зрозуміло, що рушійна сила більша для поташного розчину.

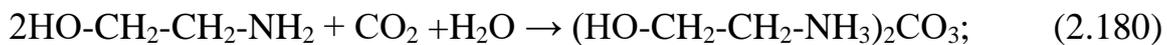
Отже, для оптимізації процесу абсорбції CO₂ процес проводять за підвищеного тиску (до 2,7 МПа) і температурі (65 – 100 °С) для покращення ступеню розчинності.

Карбон (IV) оксид активно використовується як реагент для отримання солей карбонатів, соди, поташі і карбаміду згідно реакції:



Використання як поглинач органічних розчинників має низку переваг. Етаноламіновий метод є невартісним і доступним, до того ж поглинаючи розчини етаноламіну легко піддаються регенерації. Присутність

гідроксильних груп в етаноламінах зумовлює їх лужні властивості та здатність взаємодіяти з CO_2 згідно реакцій 2.180 та 2.181. У технології виробничого циклу зазвичай використовують: моноетаноламін ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), діетаноламін ($\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$):



Етаноламіни добре розчинні у воді (концентрація сягає до 50 %), але виявляють агресивні корозійні властивості, тому зазвичай використовують концентрацію розчинів етаноламінів в промисловості від 15 % до 30 %.

Як органічні розчинники для CO_2 використовують метанол, ацетон. Особливістю методу фізичної абсорбції органічними розчинниками є необхідність використання високих тисків та низьких температур (біля -30°C).

Перевагами фізичної абсорбції CO_2 є невисокі витрати поглиначача через високу розчинність карбон (IV) оксиду за низьких температур і високих тисків, можливість використання звичайних марок сталей, для використання в неагресивних середовищах, оскільки метанол і ацетон не є корозійноздатними, можливість заощадження енергії на стадії регенерації поглиначача за рахунок підвищення температури розчину при зменшенні тиску.

Недоліком є складність схеми, що потребує точності монтажу і високої якості теплоізоляції.

2.7.2 Електрохімічний метод очищення

Метод розроблено для очищення повітря від CO_2 на атомних американських підводних човнах. Основним апаратом є електролізер, у якому відбувається електроліз 18 %-ного розчину натрій сульфату (рис. 2.14).

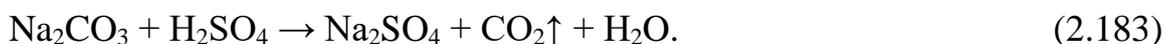
Розчин лугу, що утворюється в катодному просторі, використовується для зрошення абсорберу, де відбувається саме очищення повітря від CO_2 за реакцією:



$\text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	
<p>КАТОД</p> <p>2Na^+</p> <p>$\text{HON} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$</p> <p>$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$</p> <p>$\text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NaOH}$</p> <p>(у катодному просторі)</p>	<p>АНОД</p> <p>SO_4^{2-}</p> <p>$\text{HON} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$</p> <p>$2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$</p> <p>$2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>(у анодному просторі)</p>

Рис. 2.14. Схема електролізу сульфату натрію

Насичений розчин карбонату натрію направляється з абсорберу на регенерацію сульфатною кислотою (реакція 2.183), яка утворюється в анодному просторі електролізера:



Карбон (IV) оксид, що виділяється під час регенерації, і водень, який утворюється в катодному просторі, доцільно використовувати для синтезу метанолу (реакція 2.184), що може бути використаний в свою чергу як складова моторного палива:



Натрій сульфат знов подається в електролізер для розкладання, а киснем розбавляють повітря замкнутого об'єму.

2.7.3 Адсорбційні методи очищення

Адсорбційні методи поділяються на два типи: адсорбція без регенерації та із регенерацією адсорбентів.

Неорганічні хемосорбенти, що не піддаються регенерації: LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂. На своїх космічних бортах американські вчені використовують LiOH для очищення повітря через його високу реакційну здатність, але його висока вартість є недоліком і стримує широке використання літій гідроксиду як хемосорбенту. У сховищах використовують вапняний поглинач на основі Ca(OH)₂ (70 % – 76 %), NaOH (1,8 % – 4 %) і решта – вода.

У замкнутих циклах активно використовують пероксиди і надпероксиди лужних металів: Li₂O₂, K₂O₂, Na₂O₂, Na₂O₄, KO₂ (рис. 2.15).

Через гідроліз калій надпероксиду (реакція 2.185) утворюється кисень, якій збагачує атмосферу космічного човна:

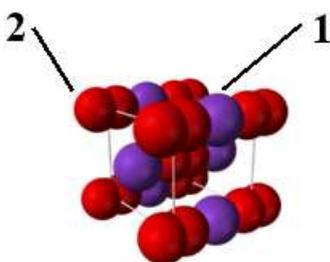


Рис. 2.15. Схема будови надпероксиду калію: 1 – іони калію, 2 – іони кисню

Калій гідроксид, що утворюється, може надалі використовуватися для поглинання карбон (IV) оксиду згідно реакції:



До твердих адсорбентів, що піддаються регенерації відноситься поташ, яка випускається у вигляді перфорованих блоків. Реакція перебігає наступним чином:



Регенерацію калій бікарбонату проводять за рахунок нагрівання.

Молекули CO₂ мають діаметр близько 3,1 Å, що дозволяє їм проникати у пори цеолітів і сорбуватися там. Регенерація проводиться нагрітим повітрям, цеоліти є механічно стійкими і ефективними.

2.8 Інноваційні технології очищення атмосфери від CO та CO₂

2.8.1 Переробка CO₂ у паливо та карбонвмісні цінні продукти

На початку жовтня 2018 року у маленькому італійському місті Трої, що знаходиться в регіоні Апулія провінції Фоджа, в тестовому режимі почала працювати фабрика, яка викачує з атмосфери вуглекислий газ і перетворює його у вуглецево-нейтральне паливо. Цей третій проєкт Швейцарської компанії Climeworks дозволяє вилучати з атмосфери 150 т карбон (IV) оксиду щорічно з подальшою переробкою CO₂ в метан і карбонове паливо. Перший свій завод з потужністю переробки 900 т CO₂ у рік Швейцарська компанія створила на своїй території у 2017 році [34].

Нова технологія, на думку науковців, дозволить не тільки врятувати світ від глобального потепління, але й створити нові робочі місця у вік автоматизації (рис. 2.16). Швейцарське підприємство в Цюріху продає видобутий з повітря CO₂ у прилеглі теплиці. Вентиляторні установки за таких підприємствах втягують CO₂ з повітря і по підземним трубопроводам подають у теплиці, при цьому вони фактично виконують функції зелених насаджень. Слід зазначити, що такий завод по утилізації вуглекислого газу займає набагато меншу площу, ніж лісові насадження, які зможуть переробляти кількість CO₂, що еквівалентна потужності заводу. З іншого боку, підприємства з переробки і утилізації CO₂ можуть бути застосовані в регіонах з несприятливими сільськогосподарськими умовами для висадки лісів.

Такі фабрики можуть бути побудовані у будь-якому місті, а з CO₂ можна також виготовляти пластик, паливо, гуму для підошв.

Сьогодні каліфорнійська компанія Newlight вже виробляє пластмаси AirCarbon з вуглецю, виловленого на полігонах і енергетичних підприємствах. За оцінками експертів, у майбутньому вона зможе організувати виробництво пластмас з CO₂, видобутого прямо з повітря.



Рис. 2.16. Виробництво органічного палива з CO₂ повітря

Стартап C2CNT пропонує [35] перетворювати парникові викиди у нановолокна, з яких можна створювати і велосипеди, і лопати для вітрових турбін. Інші компанії перетворюють виловлений вуглекислий газ у риб'ячий корм, бетон, а також в метанол для використання у медицині або парфумерній промисловості.

Сама ідея переробки CO₂ в товари, що зроблені з CO₂ повітря, з метою рятування здорового екологічного стану довкілля може стати чимось на кшталт «органічної» їжі «без ГМО» або косметичних засобів, що не тестуються на тваринах. Можна очікувати, що суспільний резонанс і попит на таку продукцію зробить індустрію переробки CO₂ у цінні товарні продукти конкурентно спроможною на ринку.

Наразі розробники створюють вуглецево-нейтральне паливо, яке зробить видобуток CO₂ з повітря максимально вигідним. Згідно з останніми дослідженнями, вилучення CO₂ зараз обходиться у близько \$100 за тонну, що поки дорожче за барель нафти. Але, наприклад авіакомпаніям карбон-нейтральне паливо обійдеться в ту ж суму, що і звичайне реактивне. Carbon Engineering пропонує окупити додаткові витрати за рахунок програми

кредитування вуглецевих екологічних проєктів або зменшення податку на викиди CO₂.

Кампанія «BOSCH» активно інвестує фінанси у переробку CO₂, основний лозунг компанії – нуль викидів CO₂ [36].

Для досягнення нульового рівня CO₂ компанія «BOSCH» планує підвищувати енергоефективність виробництва, збільшувати частку поновлюваних та екологічно чистих джерел енергії в своєму енергопостачанні, застосовувати екологічні методи нейтралізації неминучих викидів карбон оксидів. Компанія прагне стати лідером на зростаючому масовому ринку електромобілів. Але, за прогнозами компанії, в 2030 році приблизно 75 % нових легкових автомобілів і малотоннажних вантажівок все ще будуть оснащені двигунами внутрішнього згоряння. Наразі «BOSCH» продовжує інвестувати проєкти вдосконалення бензинових і дизельних двигунів. Але для подальшої розробки двигунів внутрішнього згоряння компанія також планує застосовувати штучний інтелект. Наприклад, «BOSCH» використовує штучний інтелект для прогностичного контролю очищення вихлопних газів на основі моделей поведінки водіїв, оскільки це може в подальшому знизити шкідливі викиди від згоряння палива в транспортній мережі. У 2018 році обсяг продажів підрозділів виробництв «BOSCH», які займаються очищенням вихлопних газів і датчиками вихлопних газів, склав €2,3 млрд. До 2025 року цей показник повинен досягти €3 млрд.

Сьогодні понад 5 тисяч інженерів компанії «BOSCH» працюють над технологією автономного водіння, що майже вдвічі більше, ніж два роки тому. До 2022 року «BOSCH» має намір інвестувати близько €4 млрд в системи автоматизації. Продажі радарних датчиків повинні вирости на 20 %, а продажі відео датчиків – на 30 %. У рамках переходу до концепції безаварійного руху транспорту «BOSCH» розвиває два напрямки. Перший – це системи допомоги водіям, які дозволять частково автоматизувати водіння у приватних автомобілях (2 та 3 рівні автоматизації). Другий – проєкт безпілотного

автотранспорту, реалізація якого розпочнеться з початку наступного десятиліття (рівні 4 та 5 автоматизації).

2.8.2 Новітні системи утилізації CO₂ у мегаполісі

Проблема забруднення повітря у великих індустріальних містах, містах, де зосереджено бізнес-центри, ділові офіси, великий і малий бізнеси, а також де із кожним роком зростає кількість населення, кидає виклик науковцям, які намагаються знайти шляхи розв'язування питання гострої нестачі чистого повітря. Наявність в повітрі міста викидів продуктів спалювання різних видів палива провокує утворення смогу. Одним з способів вирішення проблеми очищення повітря може стати будівництво очисних веж. У китайському місті Сиане (Xian) в провінції Шеньсі (Shaanxi) працює очисна вежа висотою 100 метрів, яка значно покращує якість повітря на площі понад 10 км². Принцип роботи полягає у використанні теплових станцій (працюють на сонячній енергії), у які потрапляє забруднене повітря. Далі повітря нагрівається і підіймається вгору, проходить скрізь декілька шарів очисних фільтрів і очищене повітря викидається у атмосферу міста. Планується створення очисної вежі висотою 500 метрів, діаметром 200 метрів [37].



а)



б)

Рис. 2.17. Очисні вентиляційні вежі у мегаполісах

Виробництво веж «Smog Free Tower» (рис. 2.17 а, б), створених за проєктом дизайнера з Данії – Даана Розегаарда також задовольнило владу Китаю щодо розміщення їх в містах, де у повітря потрапляє багато вугільних викидів [38]. «Smog Free Tower» – вежа висотою всього 8 метрів, яка гарно вписується в архітектурне оформлення будь-якого міста, але доволі потужна, фільтрує 30 000 м³ повітря на годину. Інженери заклали у конструкцію вежі оригінальне рішення щодо зменшення витрат на обслуговування цієї технології. Кожен метр кубічний забрудненого повітря, що потрапляє у вежу використовується для виробництва маленької сувенірної продукції для туристів. Очисна споруда працює за принципом «електростатичного пилосмоку», простір вежі, що розташований у верхній частині насичується позитивно зарядженими іонами, які передають свій заряд ультрадисперсним частинкам пилу. Надалі частинки захоплюються потоком повітря і потрапляють на негативно заряджену поверхню, де осаджуються. Зібраний таким чином пиловий осад ущільнюється до стану твердої речовини (99 % карбону) і пакується у прозору герметичну ємність з прозорого пластику. На виготовлення одного такого сувеніру необхідно очистити від пилу в середньому 1000 м³ забрудненого повітря.

«Зелені» та «розумні технології» впевнено увійшли в повсякденне життя людини. Не виключенням є намагання екологів створювати безпечні та ефективні технології утилізації, переробки шкідливих викидів. Одним з таких винаходів є фільтри повітря «CityTree» (рис. 2.18 а) німецької компанії Green City [39].



а)

б)

а) – фільтри повітря «CityTree»; б) – покрівельна плитка на даху, з нанесеним активним фотокаталітичним шаром.

Рис. 2.18. Застосування «зелених» технологій очищення повітря

Фільтр являє собою стінку розміром 3 м на 4 м, яка вкрита мохом. Різновиди моху особливі тим, що затримують набагато більше поллютантів, ніж інші рослини і завдяки цьому є чудовими очисниками повітря від пилу, CO₂, оксидів нітрогену, створюють естетичну атмосферу і затишні місця відпочинку для мешканців і гостей міста. Одна така стінка з моху рівноцінна 275 деревам за корисною дією (поглинає 240 т CO₂ за рік) Такі «живі» фільтри вже вдало «працюють» в Парижі, Брюсселі, Гонконгу, Берліні, Лондоні на сонячних батареях, а спеціально влаштований у конструкцію резервуар накопичує дощову воду для зволоження ґрунту. «CityTree» оздоблено WiFi-сенсорами, які контролюють вологість ґрунту, температуру та якість води для зволоження.

Сучасна тенденція застосування наукових досліджень з метою виготовлення новітніх матеріалів в будівництві знайшла втілення в розробці американських вчених, які розробили гранули, що здатні зменшувати кількість смогу в атмосфері [40, 41]. Ці гранули є будівельним матеріалом для створення покрівельної плитки для дахів будівель (рис.2.18 б). На поверхні гранул нанесений активний фотокаталітичний шар, що за умови потрапляння на них ультрафіолетового світла генерують речовини, що взаємодіють з поллютантами

з повітря та перетворюють їх на водорозчинні сполуки, що надалі змиваються дощовою водою.

Тож, «розумні» і «зелені» технології в поєднанні з естетичними дизайнерськими рішеннями можуть вдало використовуватись у розв'язуванні проблем забрудненості повітря у містах. Саме такі технології підштовхнули мексиканську кампанію Absolut Street Trees до використання національних традицій – розписування фресками будинків, для створення очисної технології повітря [42]. Художники розписують стіни будівель фарбою «Airlite», яка діє на сонячному світлі як суміш речовин, що сприяють фотосинтезу. Тобто поглинають CO₂, використовують його в процесі фотосинтезу і генерують кисень. Фарба зберігає свої корисні властивості протягом десяти років.

Тож, сучасні тенденції інтегрування інноваційних технологій у проекти, пов'язані з вирішенням екологічних проблем, набирають оберти і показують високу ефективність.

2.9 Технологічні методи очищення повітря від галогеновмісних сполук та меркурію

2.9.1 Технологічні методи очищення повітря від галогеновмісних сполук

Флуор (F_2) – високотоксичний газ, сильний окисник, що перевищує за окисних властивостей атомарний кисень та гідроген фторид. Флуор шкодить слизовим оболонкам, легеням, викликає опіки, що важко загоюються, а також викликає судоми. Флуор має властивість акумулюватися в організмі.

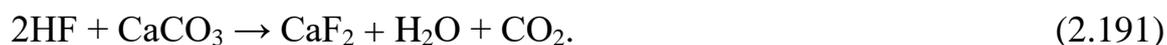
Йод (I_2) – тверда речовина у вигляді чорно-фіолетових кристалів, яка легко сублимує під час нагрівання. Пари йоду викликають ураження верхніх дихальних шляхів, що провокують сильні напади кашлю, опіки слизових оболонок, сильний головний біль і біль у грудному відділі.

Хлор (Cl_2) токсичний газ, що викликає подразнення дихальних шляхів, опіки легеневої тканини (через утворення гіпохлоритної та хлорводневої кислот), шкіри. За концентрації $100 - 200 \text{ мг/м}^3$ у повітрі вплив на організм впродовж однієї години викликає смерть через задуху.

Бром (Br_2) – рідина, яка є леткою за $60 \text{ }^\circ\text{C}$ і за ознаками впливу на організм нагадує хлор. За умови концентрації у повітрі навіть біля $0,001 \%$ об. у людини спостерігається запаморочення, подразнення слизових оболонок з кровотечами.

Оскільки вільний флуор є самим активним неметалом, він практично не присутній у газових викидах у вигляді F_2 , а швидко утворює сполуки з гідрогеном, силіцієм та киснем (F_2O).

Гідроген флуорид поглинається водою, лугами та вапняком відповідно наступним реакціям:

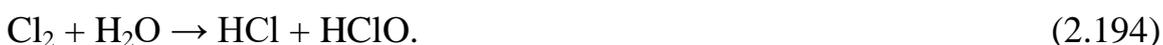


Силіцій чотирифлуорид з водою утворює силіційфтористу кислоту (реакція 2.192), яку вилучають за допомогою натрію хлориду, доданого у поглинач (реакція 2.193):



Сполука Na_2SiF_6 має інсектицидні властивості.

Відомо, що *хлор* добре розчиняється у воді (реакція 2.194), тому реакція його розчинення використовується для його вловлювання в абсорберах:



Хлор легко утворює з лугами солі – хлориди та гіпохлориди згідно реакції:



Оскільки можливими є реакції відновлення хлору, іноді використовують реакцію з натрій тіосульфатом для отримання натрій хлориду за реакцією:



Гідроген хлорид, який утворюється під час зв'язування хлору, також є добре розчинним у воді (реакція 2.197), що надає можливість методом абсорбції одержувати хлорводневу кислоту, за допомогою реакції з водними розчинами лугів відповідно отримувати хлориди за реакцією:

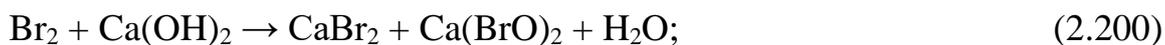


Одним з найбільш токсичних хлорвмісних сполук є фосген (COCl_2), який може бути синтезований у виробництві отруйних речовин або бути побічним продуктом, наприклад, під час пожежі. Для зв'язування фосгену використовують луги, наприклад аміак (реакція 2.199), внаслідок чого отримують карбамід та амоній хлорид:



Як адсорбент для поглинання хлорвмісних сполук зазвичай використовують активоване вугілля.

У принцип очищення повітря від парів *бromу* покладено реакції утворення гіпобромітів:



Також використовують метод вловлювання парів бромом за допомогою реакції бромовання залізних ошурків:



та реакції бромовання солей дво- і трьохвалентного феруму:



Виходячи з того, що температура плавлення *йоду* дорівнює 113,6 °С, тиск парів йоду над кристалічним йодом вже за температури 25 °С становить 41,2 Па, за температури 113,6 °С – 11,9 кПа. До того ж розчинність йоду у воді є невеликою, а саме 0,028 г в 100 г.

Для адсорбції парів йоду успішно використовують вологе активоване вугілля (АВ) або іоніти. Вугілля добре адсорбує за температури не вище ніж 45 °С, з підвищенням температури адсорбційна здатність АВ знижується. У цілому 1 дм³ АУ може адсорбувати до 120 г йоду, а регенерація вугілля, зазвичай, проводиться спиртом або органічними речовинами з метою екстракції йоду з пор вугілля.

2.9.2 Технологічні методи очищення повітря від парів ртуті

До природних джерел забруднення атмосфери ртуттю є вулкани.

Техногенне забруднення ртуттю забезпечується:

- спалювання вугілля на ТЕС (65 %, вміст ртуті у вугіллі сягає до 30 г/т);
- здобуток золота (11 %);
- металургія кольорових металів, металургія чавуна та сталі (8,2 %);
- виробництво цементу (6,4 %);
- утилізація сміття (3 %);

- виробництво соди (3 %);

- виробництво ртуті (1,1 %), що описується реакцією:



Катастрофа у 1956 році в Японському місті Мінамата (більш ніж 3000 жертв). Кампанія «Chisso» викинула у воду бухти Мінамата неорганічні сполуки ртуті, які за допомогою метаболізму донних мікроорганізмів були перетворені у метилртуть – небезпечний нейротоксин.

Очищення викидних газів від парів ртуті здійснюється «вологими» та «сухими» методами.

Кислотно-піролюзитний метод («вологий»). Поглиначем є суспензія подрібненого піролюзиту (MnO_2) у сульфатній кислоті (10 %). Процес відбувається відповідно реакціям:



Манган (III) вступає у окисно-відновлювальну реакцію з парами ртуті згідно реакції:



З розчину сульфату ртуті осаджують ртуть у вигляді сульфідів за реакцією:



Манган(II) сульфат переробляють у товарний продукт.

Хлорний метод («вологий»). Поглиначем є розчин хлорного ваняку (концентрація 0,1 – 0,5 %), при розкладанні якого утворюється хлор, оксид хлору та атомарний кисень, які слугують окиснювальними агентами згідно реакцій:





Як результат побічної реакції в хлорному методі утворюється нерозчинний меркурій хлорооксид:



«Сухий» піролюзитний метод. Сполука піролюзиту та меркурію, що отримується внаслідок реакції, є стабільною до 420 °С:



Регенерацію піролюзиту проводять за температури 450 – 500 °С. Недоліком цього методу є висока густина піролюзиту (2,2 – 2,5 кг/дм³), що ускладнює процес його регенерації.

Останнім часом все частіше використовують активоване вугілля. Активування вугілля проводять перманганатом калію, йодом, хлорним вапняком, що забезпечує високий рівень очищення і селективності.

У сучасному побуті енергозберігаючі (люмінесцентні) лампи майже повністю витіснили всім знайомі і традиційні лампи розжарювання. Енергозберігаючі лампи характеризуються набагато меншим енергоспоживанням та більш приємним світловим спектром. Натомість, у конструкції таких ламп присутній меркурій (3 – 25 мг Hg, залежно від розміру та типу лампи). Якщо оцінити кількість відпрацьованих ламп, що викидаються на сміттєзвалища, тоді щороку на сміттєві могильники потрапляє до 500 кг небезпечного меркурію, який за класифікацією безпеки є у 1-му класі токсичних відходів. Тож, для відпрацьованих люмінесцентних ламп необхідно організувати спеціальні особливі умови зберігання та утилізації. Відходи меркурію перед утилізацією, згідно з нормами, необхідно зберігати у закритих приміщеннях та у герметичних контейнерах, до яких обмежений вільний доступ. Утилізація меркурійвмісних відходів, що не відповідає нормам, може негативно вплинути здоров'я людини, викликати потрапляння меркурію

у воду, отруїти тим самим флору та фауну, а згодом опинитися у ґрунтових водах.

Мобільна установка для знешкодження ртутьмісних відходів (наприклад, люмінесцентних ламп) Д-1000, широко застосовується у виробництвах, що займаються екологізацією підприємств (рис. 2.19 а, б, в).



а



б



в

а – вид з боку кришки; *б* – розташування у коробі;

в – короб у закритому стані.

Рис. 2.19. Установка утилізації люмінесцентних ламп Д-1000

У пристрій утилізації люмінесцентних ламп завантажують подрібнюючу суміш (зазвичай щебінь фракції 100 – 150 мм), лампи, додають реагенти: каталізатор демеркуризації (2 кг/1000 ламп), демеркуризаційну іммобілізуючу суміш (2 кг/1000 ламп), лужний концентрат, (2 кг/1000 ламп) та технічну воду (2 дм³/1000 ламп). Завантажена маса відходів розмелюється за рахунок обертання рухомої частини апарата та змішується з реагентами. У результаті ртуть вступає в хімічну реакцію з утворенням осаду ртуть сульфід, що є нерозчинною і малотоксичною сполукою. Отриманий таким чином продукт можна відправляти на поховання до полігону IV класу небезпеки або

використовувати як наповнювач в лужному бетоні, який призначений для внутрішніх потреб підприємства.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Для яких з наведених у дужках поллютантів повітря (NO_x , H_2S , CO , CO_2) використовується методи відновлення, методи термічного розкладання, методи окиснення? Наведіть основну суть цих методів. Які інноваційні методи використовуються?

2. Які методи утилізації H_2S , CO_2 є регенераційними з точки зору можливості повертання в процес реагентів/активних матеріалів, за допомогою яких здійснюється метод? Які інноваційні методи використовуються?

3. Для яких з наведених у дужках поллютантів повітря (NO_x , SO_2 , H_2S , CO , CO_2) використовується методи з використанням лугів та солей? Наведіть основну суть цих методів.

4. Які методи утилізації SO_2 , H_2S дозволяють отримати як продукти утилізації – цінні, товарні продукти? Назвіть галузь використання цих товарних продуктів.

5. Які методи утилізації SO_2 , NO_x є регенераційними з точки зору можливості повертання в процес реагентів/активних матеріалів, за допомогою яких здійснюється метод? Які інноваційні методи використовуються?

6. Наведіть способи переробки/утилізації H_2S , які дозволяють одночасно отримувати цінні товарні продукти та повертати реагенти/активні матеріали (які використовуються для технології переробки H_2S) в цикл, тобто використовувати їх багаторазово. Які товарні продукти, що отримуються в процесі утилізації сульфурвмісних поллютантів є цінними товарними продуктами?

РОЗДІЛ 3. ПЕРЕРОБКА ТА УТИЛІЗАЦІЯ ТВЕРДИХ ТА ШЛАМОПОДІБНИХ ВІДХОДІВ

Тверді, як і шламоподібні, рідкі чи газоподібні відходи становлять суттєву проблему для всіх країн, адже їх кількість невпинно зростає. Внаслідок діяльності практично всіх секторів економіки утворюються певні відходи, які зазвичай розглядаються як неминучі побічні продукти економічної діяльності. Як правило, утворення відходів, пов'язане з недостатньою ефективністю технологічних процесів, низьким терміном служби товарів та екологічно обтяжливим характером споживання. Крім того, утворення відходів, як правило, призводить до втрати енергії і цінних матеріалів, які могли б бути використані як сировина для виробництва певного продукту. Це, в свою чергу, призводить до додаткових економічних та екологічних витрат для суспільства.

У таблиці 3.1 наведено основні види та джерела утворення промислових відходів відповідно до різних галузей промисловості.

Таблиця 3.1 – Основні види та джерела та утворення промислових відходів

Основні галузі промисловості	Основні процеси утворення відходів	Види промислових відходів
Гірничодобувна	Видобуток та збагачення корисних копалин	Розкривні породи, відходи збагачення, шлами
Металургійна	Плавлення металів, прокат, формування виробів	Шлаки, окалина, брухт металів, циклонний пил, формувальні суміші, шлами
Енергетична	Спалювання органічних речовин (вугілля, деревина, побутові елементи в ядерній енергетиці; хімічні процеси одержання енергії)	Шлаки, зола, радіоактивні відходи, хімічні відходи, обрізки труб, будівельне сміття
Метало-обробна промисловість та машинобудування	Виготовлення деталей, інструментів, арматури, обладнання, машин, суден, конструкцій, труб, верстатів та ін.	Металобрухт, циклонний пил, формувальні суміші, фарба, окалина
Хімічна та нафтохімічна	Численні процеси одержання численних речовин	Частинки близько 400 забруднюючих речовин,

	неорганічного та органічного складу	вуглеводні, нафта, бурові розчини
Виробництво будівельних матеріалів	Виробництво цементу, бетонів, цегли, щебню, піску, глини, пластмаси, дерев'яних виробів	Лом бетонів, брак цегли, будівельних виробів, цементний пил та ін.
Агропромисловий комплекс	Добриво із полів, випасання худоби	Пестициди, нітрати, комунальні відходи, відходи сільського господарства та тваринництва

3.1 Відходи видобутку та збагачення корисних копалин та їх переробка

Основна мета видобутку корисних копалин – забезпечення сировиною базових переробних галузей народного господарства: чорної та кольорової металургії, хімічної, нафтопереробної, виробництва цементу, будівельних матеріалів тощо. На початку 21 сторіччя світове видобування корисних копалин перевищувала 30 млрд т. Як правило, велика кількість відходів утворюється під час видобування руд (металургійних, хімічних тощо) та нерудних матеріалів (щебінь, галька, гравій, пісок тощо).

Відходи збагачення утворюються під час відповідних збагачувальних процесів та зазвичай є проміжними між технологіями добування корисних копалин та їх хімічною, фізико-хімічною чи біохімічною переробкою. Збагачування дозволяє відділити значну частину пустої породи та домішок, тим самим підвищуючи концентрацію цінних компонентів. Під час процесу збагачування отримують концентрати (цільові компоненти), «хвости» (пуста порода, шкідливі домішки, відходи) та, інколи, проміжні продукти.

Відходи добування та збагачування є доволі крупнотонажними. До 80 % таких відходів використовується для закладання виробленого простору шахт та кар'єрів. Однак, решта – накопичується у відвалах пустих порід чи хвостосховищах, для функціонування яких щорічно потрібно виділяти до 2 тисяч гектарів земель. На жаль, зазвичай лише до 18 % таких відходів використовується в якості вторинної сировини для подальшого використання.

Основними відходами при добуванні та збагаченні залізних руд є відвали пустих порід та хвости збагачення гірничо-збагачувальних комбінатів. Коефіцієнт використання гірничої маси знаходиться на рівні 0,15. Склад відходів збагачення залежить від складу вихідних руд та способів їх збагачення та знаходиться в межах: 50 – 65 % SiO_2 ; 10 – 12 % $\text{C}_{\text{загальний}}$; 1 – 3,5 % CaO ; 0,5 – 3 % Al_2O_3 ; 0,05 – 0,3 % MnO тощо. Виходячи із вищезазначеного складу, основний напрямок використання таких відходів – виробництво в'язучих та будівельних матеріалів (білого цементу, будівельного вапна, мінеральної вати, скла тощо).

Існують технології, що направлені на вилучення із відвальних порід додаткової кількості чорних металів. Так, наприклад для довилучення заліза використовують такі способи як зворотна флотація, флотація хвостів, флотація руди, магнітна сепарація, магнітно-флотаційний тощо.

В кольоровій металургії кількість відходів через невеликий вміст цільових продуктів (мідь, цинк, алюміній, свинець тощо) є надзвичайно великою (на 1 т кольорових металів утворюється від 30 т до 100 т хвостів збагачення). Більшість відходів, що утворюються під час добування кольорових металів використовуються для засипання кар'єрів, баластування доріг, виробництва закладових матеріалів. Також існують способи їх утилізації у виробництві силікатної цегли, керамічної плитки, клінкеру, бетонів та інших будівельних матеріалів.

Гірничо-хімічні відходи утворюються при добуванні та збагаченні хімічних та агрохімічних руд, які характеризуються складним мінеральним складом та відносно низьким вмістом основного компоненту. Такі руди зазвичай використовують як сировину для виробництва мінеральних добрив із вилученням з нього основних мінералів – апатитів, фосфатів тощо. Хвости, які залишаються після вилучення цільових продуктів, як правило, використовують в будівельній промисловості, у виробництві керамічної плитки, керамзиту, а також як добрива для підвищення родючості малопродуктивних сільськогосподарських угідь тощо.

Відходи нерудних матеріалів утворюються при добуванні, збагаченні та використанні нерудних матеріалів (магнезит, доломіт, каолін, вапняк, мармур, азбест, графіт тощо). Їх переважна кількість утворюється під час роботи кар'єрів та шахт, що добувають корисні копалини переважно будівельного призначення. Необхідність збагачення нерудних корисних копалин обумовлена тим, що в природній формі більша їх частина не задовольняє потреби подальшої переробки та використання через наявність в них різних домішок, пустої породи тощо. При цьому застосовують такі способи збагачення як флотацію, гравітаційний, магнітний тощо.

При збагаченні вапняку утворюються відходи, які використовують в сільському господарстві для розкислення ґрунтів, а також при виробництві різних будівельних матеріалів, наприклад асфальтобетону, утилізуючи при цьому відходи подрібнення вапняку крупністю менше 5 мм. При добуванні стінового каменю утворюється велика кількість вапнякових відходів, які придатні для виробництва мінеральних добрив, вапнування кислих ґрунтів та як добавку до мінеральних кормів. При збагаченні магнезиту утворюється доломітовмісні відходи із домішками карбонатних та глинистих компонентів, які можна утилізувати при виготовленні вогнетривких та будівельних матеріалів, а також для отримання хлоридів магнію. При збагаченні доломіту основну масу хвостів складає силікат діопсид, який можна використовувати для виготовлення будівельних та вогнетривких матеріалів, отриманні хлоридів кальцію та магнію, а також як вапняковий компонент під час виробництва портландцементу. При розробці родовищ мармуру його подрібнені фракції можуть бути використані як будівельний пісок та вапняковий компонент у виготовленні портландцементу. Крім того, існує практика використання таких відходів для виготовлення бетону та асфальтобетону як заповнювача, що може підвищувати експлуатаційні властивості.

3.1.1 Виклики накопичення фосфогіпсу та його переробка

Фосфогіпс – це побічний продукт, який утворюється під час виробництва фосфорної кислоти і фосфорних добрив та практично не використовується для подальшої переробки, не дивлячись на те, що містить цінні та цікаві для повторного використання компоненти: рідкісноземельні елементи, кремній, залізо, титан, магній, алюміній, марганець; сульфати кальцію тощо. Ймовірно, процес утилізації фосфогіпсу ускладнює наявність, крім корисних елементів, токсичних (важкі та радіоактивні метали), а також багатокомпонентний склад.



Рис. 3.1 Терикон фосфогіпсу на Вінницькому заводі «Хімпром» [43]

Фосфогіпс може існувати в трьох видах: у вигляді ангідриту (CaSO_4), напівгідрату ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) або дигідрату ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в залежності від концентрації P_2O_5 та температури. Зазвичай, підприємства, що займаються виробництвом фосфорної кислоти та фосфорних добрив, випускають дигідрат або напівгідрат фосфогіпсу у вигляді вологого порошку, який містить 25 – 40 % води. Напівгідрат фосфогіпсу, відфільтрований від фосфорної кислоти, охолоджуючись з 90 – 105 °С до температури навколишнього середовища, поступово переходить в дигідрат, кристалізуючись і перетворюючись на гіпсовий камінь. Тривалість цього переходу залежить від температури навколишнього середовища та кількості фосфорної кислоти, що залишилася у фосфогіпсі, і може досягати декількох годин або доби. Дигідрат фосфогіпсу не має якихось в'язучих властивостей, у відвалах поступово

втрачає воду, перетворюючись на сухий білий порошок. Саме дигідрат і напівгідрат фосфогіпсу, як правило, вивозяться у відвали і нерідко змішуються один з одним.

Зокрема, усереднений склад фосфогіпсу виглядає наступним чином: не менше 80 % гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) у вигляді дрібних кристалів та 1 – 2 % водорозчинного оксиду фосфору (P_2O_5), що є його корисними складовими. Крім того, фосфогіпс містить домішки розчинних (сульфатна кислота, фосфорна кислота, моно- та дикальцій фосфат) та нерозчинних (кремнезем, фосфати, фториди, оксиди) речовин, у тому числі рідкісноземельних та радіоактивних елементів, важких металів та інших шкідливих та токсичних елементів. Небажані домішки-елементи (наприклад, уран, торій, радій, полоній, кадмій, радон, неодим, диспрозій, тербій, церій, лантан, празеодим) як цінна сировина можуть бути вилучені з фосфогіпсу. Вміст радіоактивних елементів у фосфогіпсі пов'язаний із сировиною, яка використовується в промислових процесах.

Хімічний склад фосфогіпсу у перерахунку на основні оксиди та елементи, що входять до складу: 30 – 42 % CaO ; 44 – 52 % SO ; 1 – 2 % P_2O_5 ; 0,1 – 1 % F ; 0,3 – 5 % Al_2O_3 ; 0,2 – 2 % Fe_2O_3 ; 0,3-10 % SiO_2 ; 25 – 40 % H_2O .

Згідно з найоптимістичнішими прогнозами поточні темпи накопичення фосфогіпсу оцінюються в 200 мільйонів тонн/рік при його масовому використанні 10 – 15%. Проблема використання та зберігання фосфогіпсу є актуальною для багатьох країн, оскільки вона пов'язана з екологічними проблемами (забруднення води, землі та атмосфери).

Як правило, фосфогіпс складують на звалищах, які розташовані на відкритих майданчиках у безпосередній близькості від підприємств, природних комплексів і навіть населених пунктів та займають величезні території, що тягне за собою значні інвестиційні та експлуатаційні витрати. Наприклад, транспортування та зберігання фосфогіпсу сягає 10 % собівартості фосфорної кислоти [44].

Проблема накопичення фосфогіпсу є міжнародною та актуальною для багатьох країн світу. Відомі випадки забруднення ґрунту, природної води та рослинної продукції внаслідок взаємодії з фосфогіпсом зокрема у таких країнах як Бразилія, Китай, Греція, Йорданія, Казахстан, Польща, Росія, Іспанія, Туреччина та Сполучені Штати Америки [45]. В Україні ж накопичено понад 55 млн т фосфогіпсу.

Негативний вплив фосфогіпсу на навколишнє середовище проявляється у забрудненні підземних і поверхневих вод, ґрунтів та рослинного покриву речовинами, що просочуються крізь захисний екран відвалу, відчуженні та забрудненні великих площ земельних ділянок та перетворення природного ландшафту тощо. Зберігання фосфогіпсу у відвалах становить небезпеку для навколишнього середовища, навіть якщо об'єкт експлуатується належним чином і виконуються всі необхідні заходи безпеки.

3.1.1.1 Тенденції використання фосфогіпсу

Враховуючи велику кількість утвореного фосфогіпсу, актуальною проблемою є не лише зберігання фосфогіпсу на териконах та шламосховищах, а й його утилізація як за існуючими методами, так і розробка нових методів його використання.

Спочатку фосфогіпс розглядався переважно як компонент для виробництва будівельних матеріалів, цементу, у дорожньому будівництві та сільськогосподарській промисловості. Проте за останні 10 – 20 років фокус змінився, враховуючи зростаючий антропогенний вплив на навколишнє середовище, а також значний дефіцит природної сировини. Таким чином, фосфогіпс, що містить велику кількість різноманітних елементів, в тому числі корисних, розглядається як джерело кальцію, фосфору, рідкоземельних елементів, мікроелементів, а також як мінеральний ресурс у технологічних процесах охорони навколишнього середовища (таблиця 3.2).

З огляду на природу України як аграрної країни та через економічну ситуацію, використання фосфогіпсу останнім часом зміщує акценти. Так, наприклад, використання фосфогіпсу для будівництва доріг припинено через недовговічність покриття проїжджої частини та можливість потрапляння шкідливих компонентів фосфогіпсу в навколишнє середовище. Крім того, сповільнилося використання фосфогіпсу в промисловості будівельних матеріалів і цементу через економічну кризу.

Таблиця 3.2 – Основні напрямки переробки фосфогіпсу [46]

Застосування фосфогіпсу	▪ Виробництво гіпсових в'язучих матеріалів
	▪ Виробництво будівельних матеріалів з використанням необробленого фосфогіпсу
	▪ Виробництво теплоізоляційних матеріалів
	▪ Добавка до асфальту та компонент для будівництва доріг
	▪ Цементна промисловість
	▪ Наповнювач фарб і покриттів
	▪ Виробництво пластику та скла
	▪ Виробництво добрив і солей
	▪ Рекультивация засоленних ґрунтів у сільському господарстві
	▪ Компонент для компостування органічних добрив замість фосфоритного борошна
	▪ Виробництво сірчаної кислоти з певними продуктами (портландцемент, вапно, силікатні матеріали)

Теоретично потреба промисловості будівельних матеріалів у гіпсовій сировині може бути майже повністю задоволена за рахунок фосфогіпсу, проте такі технології мало реалізовані на практиці.

Як правило, підготовку фосфогіпсу здійснюють чотирма способами: промивання фосфогіпсу водою; промивання в поєднанні з нейтралізацією та осадженням домішок у водній суспензії; термічне розкладання домішок; введення добавок, які нейтралізують, мінералізують та регулюють кристалізацію до та після випалу.

Проте перші два способи супроводжуються утворенням великої кількості забрудненої води (від 2 до 5 м³ на кожну тону фосфогіпсу) і,

відповідно, має негативний побічний вплив на навколишнє середовище та потребує додаткового будівництва очисних споруд та експлуатаційних витрат на очищення утворених стічних вод.

Основними недоліками існуючих технологій утилізації фосфогіпсу для переробки на будівельні матеріали та виробу є значні витрати теплових ресурсів на одиницю готового продукту, обтяженість потребою масштабних поставок доменного шлаку та додаткової сировини для виробництва цементного клінкеру, наявність великої кількості газоподібних викидів у навколишнє середовище та обов'язковий процес, а також додавання води для відмивання фосфогіпсу від водорозчинних домішок. Крім того, застосування фосфогіпсу як добавки у виробництві цементу можливе лише тоді, коли фосфогіпс висушений (вологість не більше 12 %) та гранульований.

Для видалення рідкоземельних елементів із фосфогіпсу, залежно від складу розчину, використовують методи екстракції або седиментації. Проте, впровадження таких інженерних рішень має негативні аспекти у вигляді утворення значних обсягів стічних вод, які також потребують подальшого очищення та утилізації. Крім того, такі процеси є енергоємними і вимагають значних інвестицій у хімічні реагенти, а також фільтраційне та вилуговуюче обладнання. До значних недоліків також слід віднести те, що такі методи дозволяють вилучити одні компоненти, в той час як інші залишаються та не використовуються і знову складуються.

Важливою ознакою старих відвалів фосфогіпсу в Україні, що виникли після переробки хібіньського апатиту, є відсутність їх у складі радіоактивних елементів, на відміну від інших джерел рідкоземельних металів. Це означає, що отримані рідкоземельні елементи не є радіоактивними і не потребують дезактивації, що робить їх виробництво більш рентабельним. Для вилучення рідкоземельних елементів із фосфогіпсу використовуються методи обробки сульфогіпсом або азотною кислотою. Ці методи перетворюють рідкоземельні елементи в розчин з подальшою обробкою аміаком, лугами та фторидами для їх вилучення.

Фосфогіпс також можна використовувати для виробництва композиційних матеріалів на основі асфальтових в'язучих матеріалів, а також у дорожньому будівництві для будівництва дорожнього покриття та як добавка до асфальтобетонних сумішей. Його додавання призводить до того, що такі дороги на 30 % дешевші за дороги з використанням традиційних технологій і можуть бути прокладені в болотистій місцевості. Проте результати довготривалих вимірювань (більше 5 років) та моніторингу дорожнього покриття, що містить фосфогіпс, показують часті деформації та вимивання компонентів фосфогіпсу, зокрема важких металів, у навколишнє середовище. Наприклад, фосфогіпсові дороги без асфальтового покриття характеризуються механічним розтягуванням уламків фосфогіпсу, що може призвести до подальшого забруднення прилеглої території.

Нерідко фосфогіпс використовують в сільському господарстві (як меліорант і багатокомпонентне добриво), оскільки він містить залишки фосфатів, фосфорної кислоти, сполуки кремнію, кальцію, сірки, сліди рідкоземельних елементів у вигляді домішок тощо.

Перевага використання фосфогіпсу в сільському господарстві полягає в тому, що його не потрібно очищати від оксиду фосфору, який відіграє позитивну роль у зменшенні негативного впливу фтору, що також входить до складу фосфогіпсу, а добавки можуть використовуватися для утворення нерозчинних сполук у ґрунті. Однак фосфогіпс, який потрапляє на відвал (без нейтралізації), не вноситься на родючий ґрунт через високу кислотність та погані фізико-хімічні властивості.

Крім використання у сільському господарстві нативного фосфогіпсу, його можна використовувати як сировину для синтезу комплексних добрив [47]. Процес включає обробку вихідного фосфогіпсу розчином фосфату, фільтрацію та висушування готового продукту. Як правило, процес проводять у два етапи: спочатку попередньо прожарений фосфогіпс обробляють лужним карбонатним реагентом до рН 9 – 10, далі отриману карбонатну пульпу змішують з промивною водою, що є напівпродуктом виробництва фосфорної

кислоти до рН 5,4 – 6. Проте, такий спосіб має такі недоліки як технологічна складність процесу та утворення стічних вод, які потребують нейтралізації.

3.1.2 Виклики накопичення червоного шламу та його утилізація

Виробництво алюмінію складається з добування бокситів з подальшим їх очищенням до оксиду алюмінію методом Байєра та виплавки оксиду алюмінію до товарного алюмінію. Червоний шлам (ЧШ), який утворюється як побічний продукт в процесі вилуговування бокситів методом Байєра, є однією з головних проблем алюмінієвої промисловості з точки зору збереження ресурсів та охорони навколишнього середовища. За різними джерелами виявлено, що на кожну тону отриманого товарного продукту алюмінію утворюється від 1 т до 2 т ЧШ [48]. За останні 20 років з 2001 по 2021 роки у світі було виготовлено близько 977 млн т алюмінію, а лише за 2021 рік – близько 67 млн т. Отже, щорічно у світовому вимірюванні, відповідно, утворюється від 50 млн т до 120 млн т ЧШ.

В Україні існують два глиноземних підприємства: АТ «Запорізький виробничий алюмінієвий комбінат» (ЗАЛК) та ТОВ «Миколаївський глиноземний завод» (МГЗ). Так, зокрема на МГЗ у 2011 році стався витік червоного шламу через прорив сховища. Через морози він перетворився в пил, а через сильний вітер його рознесло по селам області. Крім того, шламосховища є потенційними джерелами забруднення поверхневих та ґрунтових вод.

Гранулометричний та мінеральний склад червоного шламу можуть значно відрізнятися і в залежності від якості бокситу і особливостей його переробки, червоний шлам містить оксиди: 40 – 55 % Fe_2O_3 , 14 – 18 % Al_2O_3 , 5 – 10 % CaO , 5 – 10 % SiO_2 , 4 – 6 % TiO_2 , 2 – 4 % Na_2O . Вміст елементів-домішок наступний: 5 г/т Cu , 10 г/т Be , 50 г/т B , 4 г/т S , 0,2 г/т Co , 30 г/т Ga , 30 г/т Sc , 20 г/т La , 30 г/т Ce , 20 г/т Mo , 80 г/т Y , 20 г/т Ni .

Вагомим недоліком ЧШ, який ускладнює його використання, є висока вологість (до 80 %). Існуючі технології зневоднення шламу енерговитратні і малоефективні. Крім того, при розробці стандартів і технічних нормативів на шламопідготовку, транспортування і використання шламу слід враховувати, що при залишковій вологості 8 – 12 % сухий шлам зазнає вітрової дефляції.

Усе це зумовлює гостру необхідність пошуку шляхів утилізації відходів глиноземних виробництв. Адже утилізація таких відходів є не лише засобом зменшення антропогенного навантаження на навколишнє середовище, а є економічно привабливою, через хімічний склад останніх та їх низьку сировинну вартість.

Світова практика перероблення відходів глиноземних виробництв включає в себе відновлення цінних металів (зокрема феруму шляхом магнітного розділення [49]; скандію, урану і торію шляхом адсорбції рідкоземельних металів іонами та методом кислотного розчинення (вилуговування) тощо) [50, 51].

У будівельній промисловості червоний шлам можна застосовувати у виробництві цементу, будівельної кераміки (цегла, піноблоки, керамічна плитка тощо), стінових матеріалів, при будівництві доріг, а як в'язучу сировину – домішки до цементно-глинистих композицій. Використання ЧШ у виробництві цементу (до 30 % шихти) не тільки знижує споживання енергії, а й стабілізує цемент, покращує його початкову міцність і стійкість до сульфатної атаки [52, 53].

Введення бокситового шламу як сировинного матеріалу дає змогу не лише покращити якість отриманих продуктів, але й підвищити рентабельність виробництва. Високий вміст заліза у ЧШ (до 55 % мас.) робить перспективним використання його у чорній металургії, де ЧШ використовують як залізовмісну добавку в шихту при виготовленні агломерату й окатишів із залізорудного концентрату для доменного процесу.

Також існує досвід використання ЧШ як меліоранту ґрунту в засолених ґрунтах південних регіонів України, а також як добрива, що містить багато

мікроелементів, що позитивно впливає на ріст і продуктивність цілого ряду сільськогосподарських культур (гречки, кукурудзи тощо). Проте, незважаючи на позитивний вплив червоного шламу на якість та врожайність ґрунту, на думку авторів, його використання не завжди є доцільним, особливо на техногенно забруднених ґрунтах, адже червоний шлам містить підвищену кількість відносно рухомих форм важких металів, які мають міграційну здатність, що може негативно вплинути на ґрунтову мікрофлору, сприяти забрудненню сільськогосподарської продукції.

Оскільки ЧШ містить велику кількість сполук феруму, домішки алюмінію, титану тощо, його можна використовувати як сировину для отримання коагуляційних та сорбційних реагентів водоочищення [54-57]. Це сприяло би більшій економічності виробництва глинозему, зменшенню техногенного навантаження на навколишнє середовище, забезпеченню технології водоочищення ефективними та недорогими реагентами.

Так, зокрема сорбентами на основі ЧШ можна здійснювати видалення зі стічних вод сполук важких металів, неорганічних аніонів (нітратів, фосфатів, фторидів), органічних барвників, фенолу та фенолпохідних, інших органічних сполук тощо.

3.1.3 Утилізація піритних огарків

Піритні огарки – побічні продукти випалу сірчаного колчедану (піриту) під час отримання сульфатної кислоти. На кожному тоні кислоти утворюється у середньому до 2 т піритних огарків, середній склад яких є таким: 45 – 47 % Fe, 0,38 – 0,94 % Zn; 0,36 – 0,44 % Cu; 0,5 – 4,6 % S; 0,03 – 0,06 % Pb; 0,04 – 0,07 As. Крім основних компонентів, піритні огарки також містять цінні метали як золото 1,5 – 2 г/т, срібло 8 – 20 г/т тощо.

Зазвичай утилізацію піритних огарків здійснюють у процесі плавлення чавуну та заліза як сировини або ж декількома видами плавлення в доменних печах, попередньо вилучаючи кольорові та рідкісні метали. Найбільш

розповсюдженим методом плавлення є низькотемпературний хлорний випал (метод Лонгмед-Гендерсона), в якому огарки змішують з 8 – 14 % NaCl та випалюють за 500 – 600 °С в багатоподових, трубчастих печах або ж киплячому шарі. Попередньо хлорований матеріал піддають сульфатно-кислотному вилуговуванню, переводячи в розчин Zn, Cu, Ag тощо. Для вилучення золота залізний залишок додатково обробляють хлорною водою або газоподібним хлором. Також з розчину селективно виділяють кольорові метали, а залізний кек спікають в агломерат. При цьому в парову фазу в значній мірі переходять Zn, S, Pb, As.

Інший спосіб – хлоридовозгонка, що полягає в зволоженні розчином хлористого кальцію огарків, сушці окатишів з подальшим їх випалом в шахтній печі за 1250 °С. Хлориди кольорових металів возгоняються та вловлюються для комплексної переробки гідрометалургією, а випалені окатиші направляються на доменне плавлення.

Сульфатний випал огарків полягає в їх попередній обробці розчином сульфатної кислоти та здійсненям процесу за температури 650 °С, з їх подальшим водним чи кислотним вилуговуванням, що дозволяє вилучати 80 – 90 % Cu. Проте даний метод має такий недолік як неможливість видалення свинцю та благородних металів.

Магнетизуючий випал огарків полягає в їх випалі в печі киплячого шару, в яку як відновник вдувають мазут. Після відновлення огарки піддають магнітній сепарації, вилучаючи в магнітну фракцію понад 93 % Fe та супутні кольорові метали. Далі фракцію випалюють за температури 1200 – 1250 °С для видалення сірки. Такий продукт містить до 67 % Fe, а в немагнітну фракцію надходить більша частина пустої породи.

Недоліком вищезазначених методів очищення піритних огарків від домішок є порівняно низький ступінь вилучення деяких елементів (благородних металів) навіть за наявності спеціальної стадії обробки в методі хлорного випалу. У процесі сульфатного випалу благородні метали взагалі не вилучаються, в той час як магнетизуючий метод випалу являє собою скоріше

спосіб видалення пустої породи, ніж кольорових металів, оскільки останні в значній мірі переходять в магнітну фракцію. Тому його, як правило, застосовують лише для випалу огарків з невисоким вмістом таких елементів. Вилучення кольорових металів із піритних огарків має на меті не лише комплексного використання сировини, але й обмежити їх вміст для можливості отримання якісного чавуну.

Крім використання піритних огарків для виготовлення чавуну та заліза, відносно невелику кількість огарків використовують свинцеві заводи як залізовмісний флюс. Також огарки використовують як залізовмісний компонент сировинної суміші при виробництві цементу. Проте даний спосіб утилізації не вважається високоефективним через нераціональне використання кольорових металів у даному методі.

3.1.4 Утилізація відходів содового виробництва

Відходи содового виробництва утворюються у виробництві кальцинованої соди, основною технологією отримання якої є метод Сольве (до 80 % всього виробництва продукту). Крім цільового продукту за такої технології утворюють тверді та рідкі відходи. До твердих відносяться осадки регенерації аміаку та очищення розсолу, а також випалу вапняку. До рідких відносять дистилерну рідину (залишкова суспензія стадії регенерації аміаку, що містить CaCl_2 та NaCl). Такі відходи містять кальцій карбонат, магній гідроксид, кальцій хлорид, натрій хлорид та магній хлорид. Часто утилізація таких відходів не проводиться і вони направляються в шламонакопичувачі, які за рахунок білого кольору суспензії CaCl_2 називають «білі моря». Проте з існуючих методів утилізації найбільш перспективним є застосування таких відходів для отримання в'язучих та будівельних матеріалів, виробництво асфальто-мінеральних та бітумно-мінеральних сумішей, а також для виготовлення меліорантів та нейтралізації сміттєзвалищ.

3.2 Відходи паливної промисловості

Відходи паливної промисловості включають:

- тверді відходи видобуток вугілля та його збагачення;
- метанові викиди вугільних шахт;
- тверді, рідкі та газоподібні відходи нафтовидобутку;
- стічні води збагачувальних підприємств.

Тверді відходи складають від 3 т до 5 т на кожен тону здобутого вугілля відкритим способом та від 0,2 т до 0,3 т при шахтному способі. У відходах видобутку вугілля містяться аргіліти, вугільні аргіліти, піщаники, алевроліти та карбонати. Зольна ж частина складається з оксидів кремнію, алюмінію та феруму. Недолік таких відходів полягає в нестабільності фізико-хімічних властивостей, що дещо ускладнює їх використання.

Слід зазначити, що відходи видобутку вугілля та вуглезбагачення [58] містять низку мікроелементів, а саме кобальт, мідь, нікель, молібден, ванадій, цинк, золото, марганець, фосфор, бор, барій, олово, германій, свинець, срібло, реній, уран. Для вилучення багатьох цінних компонентів даних відходів використовують методи комплексної переробки, такі як повітряна класифікація, флотація, гравітаційні методи, методи, що передбачають використання крутонахилених сепараторів тощо. З огляду на наявність мікроелементів у таких, наприклад продуктах флотації, їх іноді використовують як добрива технологіях агрономії.

Деякі фракції вугільного відсіву розміром від 0 до 3 мм за умови їх зольності до 70 % часто використовують для спалювання в топках котельних агрегатів над шаром вугілля, що спалюється там. Вугільний відсів вводять в топку у вигляді водо-вугільної суспензії. Пилоподібний відсів розміром менше ніж 1 мм містить біля 25 % глинозему, тому успішно використовується у виробництві цементу. Також значна частина териконів та відвалів без суттєвої переробки утилізується при відсипанні доріг, дамб, засипанні провалів та відпрацьованих пустот в шахтах тощо. У той же час вугільні відходи з

розміром 6 мм та невеликим вмістом фракцій дріб'язку використовують для заповнення виробленого порожнин в вугледобувних шахтах.

Мінеральна частина вугілля також успішно використовується у хімічній промисловості, а саме для отримання наповнювачів-пігментів. Технологія передбачає окиснення породи за 350 – 750 °С впродовж 4 – 6 годин з подальшим її подрібненням. Такі наповнювачі застосовують у виробництві лакофарбових матеріалів, резин, пластмас, керамічних та будівельних матеріалів, органо-мінеральних добрив тощо.

Окреме місце з точки зору утилізації відходів займають теплові електричні станції (ТЕС). Такі підприємства працюють з утворенням великої кількості газових, пилових та зольних викидів. Золю виносу ТЕС використовують у будівництві. Існують змоги сепараційними методами відокремлювати із золи високодефіцитну теплоізоляційну сировину. Шлаки після процесу спалювання вугілля на ТЕС використовують як наповнювач легких бетонів та цегли, а також як теплоізоляційний матеріал.

Ці приклади комплексної переробки вугілля може чітко демонструють, що не тільки органічна складова вугілля може бути використана як паливо, але й його мінеральна складова являє собою цінний вторинний матеріал. Крім Окрім явного позитивного техніко-економічного ефекту вторинного використання відходів з мінеральною складовою, їх переробка дозволяє значною мірою оздоровлювати довкілля і, зокрема, вивільняти орні землі від териконів.

Вугледобувні та збагачувальні заводи витрачають величезні об'єми води на технологічні потреби – від 3 м³/т до 8 м³/т сировини, через що продукується багато складних стічних вод. Склад стічних вод вугледобувних і збагачувальних заводів залежить від типу корисної копалини, способу збагачення. Стічні води збираються після флотації, після згущувачів, вакуум-фільтрів, але флотаційні стічні води складають основну частину всіх стічних вод збагачувального підприємства. Усі стічні води зливають в один колектор і відкачують у басейн-сховище.

Склад стічних вод:

- грубодисперсні домішки породи (після гравітаційних процесів, після магнітної сепарації);

- флотаційні реагенти (спінювачі, збирачі та модифікатори), катіони кольорових металів та відповідно їх солі, що є продуктами взаємодії хімічних речовин у стоках;

- кислоти та луги, які застосовують у технологічному процесі як рН-регулятори.

- ксантогенати, дітіофосфати, натрій сульфат, ціаніди, роданіди, флуориди, феноли, крезолі, нафтопродукти тощо.

З метою видалення грубодисперсних частинок стічних вод впроваджують очисні технології, що складаються з двох стадій. Першою стадією є відділення на макрофільтрувальних приладдях (решітках і ситах) крупних частинок. Друга стадія передбачає тонке очищення шляхом гравітаційного відстоювання. З метою оптимізації процесу відстоювання у стічні води додаються коагулянти і флокулянти, через що швидкість осадження дрібнодисперсних частинок збільшується.

Як хімічні методи очищення стічних вод використовують реагентні методи нейтралізації. Якщо стічні води мають кислу реакцію, то основним дешевим реагентом для стадії нейтралізації є гашене вапно. Після обробки вапном стічних вод катіони кольорових металів осаджуються з них у вигляді карбонатів.

Для розкладання дітіофосфатів, ціанідів, ксантогенатів і роданідів до нетоксичних речовин стічні води обробляють хлорвмісними реагентами.

Однією з найскладніших задач в процесі очищення стічних вуглездобувних і збагачувальних заводів це очищення стоків, що містять нафтопродукти, концентрація яких коливається навколо 10 мг/дм^3 , в той час коли допускається за нормами: $0,1 - 0,3 \text{ мг/дм}^3$. Позбавляються від нафтопродуктів у стічних водах в декілька стадій: уловлювання їх у нафтопастках; коагуляція, з використанням як коагулянту ферум сульфату, і

вапна як осаджувача; флотація; фільтрування за допомогою сульфовугільних та кварцових фільтрів.

За наявності органічних речовин у стічних водах їх очищують методами екстракції або адсорбції. За концентрацій органічних сполук у стічних водах менше ніж 1 г/дм^3 зазвичай використовують адсорбційні методи очищення, а саме такі адсорбенти як активований антрацит, активоване вугілля, шлаковий і коксовий дріб'язок (розмір зерен – від 1,5 мм до 5 мм). Регенерацію адсорбентів здійснюють відгонкою водяним паром, методом екстракції органічними розчинниками, методом випарювання за допомогою струменя інертного газоподібного теплоносія.

За концентрацій органічних сполук у стічних водах понад 2 г/дм^3 зазвичай використовують метод екстракції. Після насичення екстрагенту (хлороформ, бензол, толуол та інші) органічними речовинами, його регенерують, вилучають з нього органічні сполуки і екстрагент повторно використовують.

Доволі поширеною проблемою великих промислових об'єктів, до яких також відноситься й вуглездобувні та збагачувальні заводи, є окупація токсичними шламами великих площ землі, що відводяться під шламонакопичувальні площадки. Відвали шламових відходів служать джерелом вторинного забруднення довкілля пилом, газами, а також створюють небезпеку потрапляння важких металів у ґрунт. Тому, необхідно застосовувати способи щодо зменшення кількості відчужуваної землі з метою запобігання екологічної кризи.

Одним з широковживаних способів є спосіб згущення відходів флотації, доводячи вміст твердих частинок до $700 - 800 \text{ кг/м}^3$. Надалі такий осад змішується з відходами, що виникають на стадії гравітаційного відстоювання, у масовому співвідношенні 1 : 4. Для підвищення ступеня зневоднення суміші часто додають в неї негашене вапно у кількості 1 – 10 кг/т. Такий сурогат потім переміщують у відпрацьовані кар'єри, відвали та яри, де їх засипають зверху шаром чорнозему і піддають рекультиваційним процедурам. Іноді до вже

згущених відходів флотації додають крупну породу і цемент (6 % від маси твердої породи).

3.3 Залізовмісний пил та шлами чорної металургії

Підприємства чорної металургії належать до найбільш важливих підприємств народного господарства та є одним із основних джерел забруднення навколишнього середовища. Разом з тим утворювані на підприємствах чорної металургії залізовмісні відходи є важливою сировиною для виробництва чорних і кольорових металів, а їхня утилізація вирішує проблеми економії природної сировини. Щорічно в світовій чорній металургії утворюється близько 49 млн. т. пилу та шламів. Шлами агломераційних фабрик, в основному, складаються з оксидів феруму (магнетит, гематит) та значну частину складає карбон. Способи утилізації ферумвмісних відходів, які сьогодні використовують, в основному розраховані на залучення великих об'ємів пилу і шламів, що містять значну кількість кольорових металів, так відходів, що мають низьку їх концентрацію. Для відходів з малим вмістом кольорових металів найбільш частіше використовують способи їх утилізації в аглошихту. За відповідної підготовки введення відходів в агломераційний процес відбувається значна економія великої кількості первинних шихтових матеріалів.

Ферумвмісні відходи доменного виробництва вловлюють на стадіях грубого та тонкого очищення. На стадії грубого очищення (в газоходах та сухих циклонах) осідає пил, а стадії більш тонкого очищення (мокрій) – доменний шлам. Основними залізорудними мінералами доменних відходів є гематит, магнетит, вюстит, а також гідрогематит (продукт гідратації оксидів феруму в мокрих системах пиловловлювання).

3.4 Неорганічні відходи виробництва в'язучих та будівельних матеріалів

3.4.1 Відходи в'язучих виробництв

Матеріали в'язучих виробництв, як правило, поділяють на кальцієвмісні (цементно-вапняні та гіпсові) та магнієвмісні (азбестно-цементно-магнезійні) матеріали.

3.4.1.1. Цементно-вапняні та гіпсові відходи

До основних видів в'язучих матеріалів відносять портландцемент та його види (90 % світового виробництва цементів, що перевищує 2 млрд т/рік). Відходами портландцементу, в основному, є пил, який утворюється при його виробництві, а також готова продукція, що в залежності від різних причин (брак, тривале зберігання тощо) втрачає споживчі характеристики. За різними джерелами при випалі сировинної маси на портландцементний клінкер утворюється близько 100 кг пилу на кожен тонну готової продукції. Такий пил можна використовувати у складі бетонних сумішей, а також як компонент безвипальних в'язучих, які нерідко мають у складі й інші відходи, такі як фосфогіпс, горілу породу, металургійні шлаки тощо.

Джерелом вапняновмісних відходів, як правило, є пил випалу вапняку, осад гашеного вапна, який утворюється під час виготовлення вапняного молока, залишки вапняного флюса тощо. Такі відходи є небезпечними, оскільки мають виражений лужний характер, а пил, що містить як гашене, так і особливо негашене вапно негативно впливають на органи дихання, слизові оболонки та вологу шкіру. Саме тому в місцях виробництва і споживання вапняку необхідно використовувати специфічне вловлююче обладнання, яке ефективно буде здійснювати пиловловлювання, наприклад, циклони. Такі апарати, крім екологічно ефекту, дають ще й економічний за рахунок вловлювання пилу, який повертається, як правило, в основний процес виробництва.

Гіпсові в'язучі та їх відходи представлені кальцій сульфатом та містять значну кількість кристалізаційної води, що залежить від умов їх отримання. Розрізняють низьковипальні в'язучі (продукт прогріву гіпсового каменю до 110 – 180 °С, що включає будівельний (алебастер), формувальний та високоміцний (технічний) гіпс) та високовипальні композиції (представлені безводним кальцій сульфатом і які отримують термічною обробкою гіпсового каменю за 600 °С та більше). При отриманні таких матеріалів як один із варіантів екологізації виробництва можна замінити вихідну сировину сульфатовмісними відходами. Для цього використовують фосфогіпс та інші некондиційні матеріали хімічної промисловості.

3.4.1.1. Азбесто-цементо-магnezійні матеріали

До даної групи відносять відходи азбесту, випалених каустичних магнезиту та доломіту, а також виробів із них.

Останнім часом ведеться активне скорочення застосування азбесту та виробів із нього через його канцерогенність. Проте основними відходами азбестової промисловості є хвости процесу збагачення азбестових руд, низькосортний азбест, азбестоцементний тонкодисперсний пил, обрізки азбестоцементних виробів тощо. Такі відходи можна використовувати при виробництві пресованих плиток, цегли та як заповнювач. Проте, зважаючи на канцерогенність азбесту великий інтерес все ж представляють технології його знешкодження. Зокрема обробка азбестових відходів полум'ям плазмової горілки за температури 3000 – 4000 °С, що дозволяє перетворити такі відходи у склоподібний продукт, в якому залишається не більше 1 % вихідного матеріалу із канцерогенними властивостями. Інший спосіб полягає в пресуванні таких відходів з подальшим пропарюванням та обробкою брикетів в атмосфері вуглекислого газу за температури 80 – 85 °С, що дозволяє отримати нешкідливий продукт.

До відходів виробництва каустичного магнезиту та доломіту відносять пил випалу їх карбонатної форми за температур 600 – 800 °С). Магnezитний пил намагаються повністю використовувати у виробництві, повертаючи до шихти. Доломітовий пил у невеликих кількостях застосовують у сільському господарстві для розкислення ґрунтів та при виготовленні вогнетривких порошків та виробів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Опишіть етапи утворення твердих відходів. Наведіть приклади виробництв та їх відходів, які підлягають переробки.
2. Охарактеризуйте основні способи і напрямки переробки твердих відходів видобутку та збагачення корисних копалин.
3. Надайте оцінку складу, токсичності та масштабу накопичення фосфогіпсу.
4. Охарактеризуйте важливі тенденції використання фосфогіпсу та його переробки.
5. Надайте оцінку складу, токсичності та масштабу накопичення червоного шламу.
6. Охарактеризуйте важливі тенденції використання червоного шламу та його переробки.
7. Надайте оцінку складу, токсичності та масштабу накопичення піритних огарків.
8. Охарактеризуйте важливі тенденції використання піритних огарків та їх переробки.
9. Надайте класифікацію відходів паливної промисловості.
10. Охарактеризуйте неорганічні відходи виробництва в'язучих та будівельних матеріалів.

РОЗДІЛ 4. СТИСЛИЙ ОГЛЯД МЕТОДІВ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ВОДООЧИЩЕННЯ

Після очищення практично будь-яких стічних вод утворюються осади водоочищення. І саме обробка таких осадів є однією з найбільш технологічно складних і високовартісних частин очисних споруд, адже різноманітний склад осадів зумовлює складність їх переробки. За різними оцінками в різних країнах, вартість обробки осадів водоочищення складає 50 – 80 % вартості всього очисного комплексу.

4.1 Утворення, склад та властивості осадів водоочищення

Формування осадів водоочищення із заданими властивостями починається з вибору тих методів очищення, які забезпечують можливість утилізації або безпечного складування осадів, скорочення витрат на їх зневоднення та сушіння. Комплексна оцінка властивостей осадів є трудомістким завданням, що пояснюється великою різноманітністю їх властивостей.

Властивості осадів визначаються, насамперед, складом компонентів, що входять до нього, і умовно можуть розділятися на три категорії: мінеральні, органічні та змішані. Крім того, велике значення має фазово-дисперсний склад речовин, що містяться в осаді. У зв'язку з цим осади умовно поділяють на три види по водовіддачі: добре-, середньо- і важкофільтруючі.

Осади, що добре фільтруються складаються переважно з кристалічних або великих аморфних частинок, а видалення вологи добре проходить навіть без різниці тисків на фільтрувальній перегородці.

Середньофільтровані осади складаються переважно із дрібнокристалічних або більш дрібних мінеральних безводних аморфних частинок (або їх суміші) і можуть зневоднюватися без зовнішнього впливу, але

з досить низькими швидкостями і низькою кінцевою вологістю осаду, часто недостатньою для його подальшої обробки.

Для вищезазначених типів осадів процес зневоднення не створює жодних проблем та є надійно відпрацьованим у багатьох країнах світу. Як правило, для таких осадів розглядають лише можливості поліпшення техніко-економічних параметрів процесу зневоднення (впровадження більш досконалих апаратів у технологічну схему та ін.).

Найбільше уваги науковцями та інженерами зосереджується на осадах, що важко фільтруються, оскільки практично будь-який (навіть так званий «типовий») осад вимагає індивідуального підходу: відпрацювання параметрів кондиціонування, підбору апарату зневоднення та технологічних параметрів процесу. До складу такого типу осаду входять суміші наступних компонентів: дрібнодисперсні частинки, гідроксиди металів, різні органічні речовини, колоїдні розчини тощо.

При виборі зневоднюючого обладнання, як правило, враховується швидкість осадження частинок осадів. Так, за високої швидкості осадження всієї твердої фази або найбільш грубих її частинок не рекомендується використовувати ряд конструкцій апаратів з напрямком рушійної сили процесу, протилежним або перпендикулярним напряму вільного падіння (барабанний, листовий, патронний фільтри та ін.). Висока швидкість осадження твердої фази дозволяє використовувати для зневоднення процес осадження замість процесу фільтрування. Навпаки, низькі швидкості (менше 0,15 мм/с) майже завжди сигналізують про отримання осадів, що важко фільтруються. Швидкість осадження частинок і вміст у них води визначається значною мірою дисперсністю осаду. Так, якщо суспензія містить навіть невелику кількість дрібних частинок, цього може бути достатньо для формування структури зі значною межею плинності та перешкоджання осадженню великих частинок. Якщо осад містить широкий діапазон частинок (за розмірами), то він прагне поводити себе переважно як осад, що складається з дрібніших частинок, ніж як той, який складається з більших частинок.

Щільність є параметром, що дозволяє судити про структуру осаду, можливість його ущільнення, зневоднення і, нарешті, про якісні показники вихідної води. Щільність осаду залежить від концентрації та щільності твердої фази, що входить до структури осаду.

Крім того, для процесу зневоднення велике значення має величина стискання осаду, яка характеризує зміну величини пористості, вологості, товщини, питомого опору осаду з підвищенням різниці тисків. Осади, які легко стискаються легко закупорюють пори фільтрувальної перегородки, уповільнюючи процес зневоднення.

Також велике значення для практики механічного зневоднення осадів має адгезія зневодненого осаду до фільтрувальної перегородки (найчастіше до фільтрувальної тканини) – так звана «липкість», що характеризує здатність осаду пластичної консистенції прилипати до різної поверхні. Осади відокремлюються легше від гідрофобних тканин, ніж від гідрофільних. Тому пара осад/тканина повинна бути підібрана таким чином, щоб сила адгезії між осадом і тканиною була меншою від сил когезії між частинками осаду.

4.2 Кондиціонування осадів водоочищення

У випадку необхідності підготовки осадів до зневоднення, здійснюють їх кондиціонування – таку структурну зміну осаду, яка істотно полегшує їх подальшу обробку та використання. Усі види кондиціонування розділяють на конструктивно-технологічне (згущення, збільшення тиску або вакууму, підбір підходящих фільтрувальних перегородок тощо), фізико-хімічне (реагентна обробка, зміна температури, механічна дія та ін.) або їх комбінації. Так, операція ущільнення (згущення) осаду застосовується практично завжди, оскільки збільшення вмісту завислих речовин в осаді різко піднімає продуктивність зневоднюючого обладнання, а сама операція згущення досить проста і екологічна. Зазвичай використовують гравітаційне згущення із застосуванням або типових згущувачів безперервної або періодичної дії, або

для цих же цілей використовують відповідні типові відстійники. Застосовують згущення осадів флотаційним способом; з використанням відцентрової сили в гідроциклонах, центрифугах, сепараторах, динамічних фільтрах; барабанних фільтрах-згущувачах, які працюють під вакуумом; патронних та рукавних фільтрах тощо.

Одним з основних методів кондиціонування є реагентна обробка, яка призводить до поліпшення водовідштовхуючих властивостей осадів за рахунок зміни складу, структури та форм зв'язку води з частинками осаду. Така обробка може здійснюватися із застосуванням різноманітних технологічних схем із використанням різних речовин (фільтрувальними допоміжними речовинами або обтяжувачами). Дані речовини вводяться в стоки або осад у сухому вигляді, або у вигляді водних суспензій, а вибір їх дози повинен проводитися на підставі експериментальних досліджень при фільтруванні реальних суспензій або їх аналогів з добавками реальних присадкових матеріалів.

Іноді для структурування осаду застосовують технологію мокрого гранулювання, суть якої полягає в отриманні гранул з багатокомпонентних суспензій за допомогою злипання суспендованих твердих частинок одна з одною у дисперсійному середовищі за рахунок введення флокулянту та механічної обробки осаду.

Досить часто використовують фізичні методи обробки осадів: механічні (перемішування, диспергування та ін.), термічні (заморожування з подальшим відтаванням, нагрівання), ультразвуковий, магнітний тощо. Особливо широко використовують методи механічного впливу, які значно інтенсифікують процеси та створюють умови для структурування осаду.

4.3 Зневоднення осадів водоочищення

Оскільки осад водоочищення містять велику частину води у своєму складі (іноді до 98 %) то об'єми осадів, що утворюються настільки великі, що

їх завжди необхідно зневоднювати. Найбільш простий, але неекологічний спосіб зневоднення осадів – їх складування, ущільнення та сушіння в природних умовах на різноманітних полігонах, майданчиках, у накопичувачах (шламонакопичувачі, хвостосховища) тощо. Проте використання природного зневоднення осадів передбачає наявність значних вільних земельних площ, що дуже ускладнюється для об'єктів водоочищення, розташованих у межах міста.

Широке застосування в промисловій практиці мають процеси механічного зневоднення осадів на вакуум-фільтрах, фільтр-пресах, центрифугах та сепараторах. До переваг таких методів відносять високу швидкість процесу зневоднення і можливість використовувати зневоднений осад і воду, яку вилучили.

До переваг вакуум-фільтрів відносять безперервність у роботі, можливість автоматизувати процес, потребу у порівняно невеликій виробничій площі, простоту та надійність в експлуатації. До недоліків – обмеженість у виборі тривалості фільтроциклу (фіксований час фільтрування), а також необхідність застосовувати перепад тиску для здійснення процесу.

4.4 Утилізація осадів після коагуляційного очищення води

Коагуляційний осад (шлам) утворюється після проходження процесу коагуляції та відстоювання води, що очищується за допомогою доданих коагулянтів. На водоочисних спорудах коагуляційні шлами збираються у відстійниках та фільтрах, а їх кількість і властивості залежить від якості вихідної води, типу і дози використаного коагулянту, ефективності роботи обладнання, його конструкції тощо. Для типових очисних станцій, які використовують як коагулянт алюміній сульфат, від 60 % до 90 % загальної кількості осадів збирається у відстійниках, решта – у фільтрах.

Видалення осаду із відстійників здійснюють постійно або періодично за допомогою різних механічних пристроїв або ж шляхом зливання та ручного

промивання басейну. Фільтри зазвичай промиваються кожні 24 – 72 години, що призводить до утворення відносно великого об'єму промивної води.

Осади після коагуляційного водоочищення мають високу вологість (93,6 – 99,7 %) і невелику здатність до ущільнення (зневоднення). Вміст сухої речовини в таких осадах може складати від 0,3 до 3 – 5 %. Вміст твердої речовини в осадах освітлювачів і відстійників в залежності від конструкції останніх може збільшуватись вже до 3 – 6 %.

Нерозчинний залишок в осадах коагуляційного водоочищення обумовлений, як правило, мінеральними домішками і в дуже каламутних водах досягає 40 – 50 %, в забарвлених – менше 2 – 15 %. Втрати при прожарюванні осадів високозабарвлених малокаламутних стічних вод можуть досягати 70 %, а в каламутних низькозабарвлених – не перевищують 20 – 25 %. У прожареному залишку типових стічних промислових вод хімічної промисловості (з переробки мінеральної сировини) після коагуляційного очищення міститься 1,6 – 40 % SiO_2 , 0,5 – 36 % Al_2O_3 , 0,2 – 12 % Fe_2O_3 , 0,1 – 18 % CaO , 0,2 – 3,5 % MgO , нерозчинного залишку – до 45 – 47 %.

Кремній оксид нерідко в осадах може знаходитись в активних формах силікатної чи полісилікатних кислот. Вміст алюмінію і феруму (в перерахунку на оксиди) в осадах водоочищення визначається природою і дозою коагулянтів: при використанні $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – до 40 % Al_2O_3 і більше, 0,5 – 5 % Fe_2O_3 ; при використанні як коагулянтів ферум (III) сульфату або хлориду – до 32 – 38 % $\text{Fe}_{\text{загал}}$. Вміст CaO зазвичай невеликий (0,2 – 5 %), проте при підлугуванні стічних вод, наприклад, вапном, масова частка солей кальцію може досягати 30 % і більше від маси сухої речовини.

Усі коагуляційні осади зневоднюються дуже повільно, особливо ті, які утворились коагуляційним очищенням стічних вод і які мали першопочатково високий вміст органічних сполук та ПАР. Повільне перемішування осадів сприяє їх ущільненню на 30 – 70 % і підвищенню вмісту твердої фази у них в 1,4 – 2,2 рази. Додавання реагентів (порошкоподібного вапна, коагулянтів, флокулянтів та ін.), а також продування повітрям і промивання водою

інтенсифікують ущільнення осадів і підвищення в них вмісту твердої фази на 2 – 6 %. Теплообробкою або заморожуванням можна суттєво покращити показники зневоднення осадів. Проте перший прийом вимагає значних енергетичних витрат і тому застосовується нечасто. Метод заморожування (розморожування) доцільно використовувати в районах з холодним кліматом, де заморожування можна здійснити природним шляхом.

Механічне зневоднення реалізують на вакуум-фільтрах з розрідженням 50 – 8 кПа. Додавання до осадів деревного борошна, меленої крейди, вапна, кам'яновугільного пилу або флокулянтів надає можливість одержати кек з вологістю 60 – 80 %. Все ж більш економічним є використання фільтр-пресів: додаванням до осаду 10 – 50 % вапна чи флокулянтів разом з летючою золою одержують кеки з вмістом 45 – 50 % твердої фази. Покращення роботи фільтр-пресів можна досягти використанням таких присаджувальних матеріалів як активоване вугілля, діатоміт та ін. При центрифугуванні осадів вміст твердої фази в них підвищується до 10 – 15 %, а при застосуванні ще й реагентів – до 25 – 30 %.

Осади коагуляційного водоочищення, переважно зневоднені, пропонується використовувати для покращення когезійних властивостей ґрунтів, в керамічних виробництвах, як наповнювачі асфальтових сумішей і бетону, у виробництві цементу, цегли та інших будівельних матеріалів. Осади водоочищення можливо використовувати в процесах очищення промислових стоків: тим самим покращуються седиментаційні властивості осадів коагуляції, досягається більш повне вилучення інгредієнтів зі стічних вод, підвищується зневоднення і скорочується витрата коагулянтів.

Ефективним напрямом використання коагуляційних осадів з високим вмістом Al_2O_3 чи Fe_2O_3 є регенерація коагулянту. Це доцільно здійснювати на станціях великої або середньої потужності, де споживається велика кількість коагулянтів і утворюються значні об'єми осадів. Коагулянти можна регенерувати шляхом розчинення продуктів гідролізу кислотами або лугами

(за аналогією одержання $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ чи NaAlO_2), а також екстракцією органічними реагентами [59].

Сутність кислотних способів регенерації полягає в обробці сирого або частково зневодненого осаду неорганічними кислотами, переважно сульфатною. Рекомендується використовувати свіжоосаджений зневоднений осад не пізніше ніж через 1 – 1,5 год після утворення [60]. У іншому випадку він кристалізується і ступінь його розчинення помітно зменшується.

Сульфатну кислоту потрібно дозувати з розрахунку одержання $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (або $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, або FeSO_4) і закінчувати розчинення при pH 3 – 3,2. Звісно, дозу кислоти потрібно збільшувати за наявності у осадах кальцію (магнію) гідроксидів і карбонатів. Регенерацію коагулянтів доцільно здійснювати на очисних станціях і дільницях, отже регенерований коагулянт буде одержано, як правило, у вигляді розчинів, які треба відділяти від нерозчинного залишку відстоюванням або фільтруванням. Для підвищення ступеню розчинення Al_2O_3 іноді рекомендується термообробляти осади (500 – 700 °C) з метою скорочення об'ємів осадів в 5 – 20 разів і повернення в рецикл 60 – 80 % коагулянту, але недоліком пропозиції є витратна енергетика.

Суттєво ускладнює процес регенерації коагулянтів з осадів присутність в останніх підвищеної кількості органічних домішок. Їх наявність в регенерованих коагулянтах є небажаною (з причини токсичності) і, тим більше, при використанні регенерованих коагулянтів в рециклі, за рахунок їх накопичення у регенерованому розчині. Існуючі пропозиції зі знешкодження органічних речовин в розчинах регенерованих коагулянтів, наприклад, шляхом високотемпературного (175 – 200 °C) окиснення кисневмісними газами в автоклавах (1,4 – 14 МПа) чи іншими окисниками (Cl_2 , O_3 , H_2O_2 тощо) не дозволяють досягати необхідного рівня знешкодження органічних поллютантів різної природи (різні органічні барвники, ПАР усіх типів, бензолні сполуки, нафтопродукти, мастильні речовини та інші) [59].

Знебарвлення розчинів регенерованих коагулянтів можна здійснити хлоруванням або ультрафільтрацією через полімерні мембрани.

Концентрування розчинів регенерованих коагулянтів можна досягти пропусканням їх крізь катіоніти. Пропонується також регенерацію алюмінійвмісного коагулянту проводити 30%-м розчином $Al_2(SO_4)_3$ при рН 3,31 – 3,35 з утворенням основної солі $Al(OH)SO_4$.

Рідше пропонується проводити регенерацію коагулянтів із відповідних осадів лугами (зокрема NaOH). Результатом такого прийому буде вилучення у розчин до 45 % натрій алюмінату (за температури 80 °C і співвідношення NaOH : Al = 2) [59]. Значно покращує структуру вихідного осаду-шламу і зменшує його об'єм на 30 – 40 % додавання при вилуговуванні вапна. Лужна обробка осаду може стимулювати й часткове вилучення у розчин органічних домішок, вміст яких у розчинах регенерованих коагулянтів можна зменшити на 20 – 30 % обробкою останніх активованим вугіллям.

Гідроксидні осаді-шлами пропонується вилуговувати вапном (100 – 150 % від стехіометричної кількості з розрахунку одержання кальцій алюмінату $Ca(AlO_2)_2$). Зі збільшенням вологості осадів ступінь регенерації коагулянту зростає, досягаючи максимуму у 55 % при вологості осаду 99,9 % і дозі вапна 50 – 60 % по відношенню до твердої фази. Цей спосіб можна критично оцінювати з позиції виду і ефективності одержаного коагулянту, введення в систему малоактивного катіону тощо, проте до безумовних переваг його слід віднести те, що нетреба зневоднювати осад.

При обробці гідроксидних осадів газоподібним хлором при досягненні рН 2,5 – 3,2 у розчині вилучається до 90 % алюмінію (на ферумвмісних осадах цей метод не випробуваний) [59]. Витрати хлору складають 100 – 115 % від стехіометрії. Внаслідок гідролізу хлору утворюється HCl і HOCl, які знезаражують і знебарвлюють отриманий розчин коагулянту. При цьому об'єм осаду зменшується приблизно в 10 разів. Як наслідок обробки ферумвмісним коагулянтом стічних вод, забруднених органічними барвниками, ПАР та іншими органічними поллютантами, характерними для фарбувально-вибивних, фарбувально-оздоблювальних дільниць, текстильних виробництв тощо, утворюються ферумвмісні осаді, що мають аморфну структуру і високий

питомий опір фільтруванню. У промисловості після обробки осаду зневоднюючими реагентами та його фільтрування отриманий осад вивозять у шламонакопичувачі, наявність яких негативно впливає на екологію. При цьому вміст феруму в осадах водоочищення сягає 40 %. Загальний рівень накопичення подібних відходів в Україні сягає 5 млрд. т, а відвали цих відходів вже займають площу понад 33 тис га, і лише від 3 % до 5 % відходів використовується як вторинна сировина, а решта небезпечних відходів продовжує накопичуватися.

Одним із варіантів утилізації шламу є його використання як наповнювача у будівельних матеріалах.

У випадку, якщо стічні води були з гальванічних виробництв, то з концентрату є можливість виділити цінні компоненти. Іншим варіантом є підігрів до 80 – 100 °С та обробка концентрату парою. У процесі обробки відбувається осадження кальцій карбонату і кальцій сульфату. Одночасно проводиться осадження кремнієвої кислоти, солей магнію і органічних речовин. Шлам направляють на шламоущільнювач. Освітлений концентрат подають на випарну установку, де отримують кристалічний натрій хлорид.

Шлам – крейда, гіпс може бути використаний як вихідна сировина в будівельній індустрії. Наявність в шламі магнію не погіршує його будівельних характеристик. Хлорид натрію може бути використаний на натрій-катіонітових установках.

4.5 Утилізація твердих відходів після ультрафільтрувальних мембран

Ультрафільтрування є одним із способів мембранного фільтрування, при якому за допомогою гідростатичного тиску рідина просочується через порожнисті волокна. Волокна, що використовуються в ультрафільтрувальних мембранах – це тонкий шар матеріалу, здатний відділяти речовини, якщо їх розмір більше розміру мембранних пор [61].

Стадія ультрафільтрування використовується для видалення з води, яка обробляється, завислих речовин, колоїдних домішок, частин органічних забруднень, а також видалення бактерій, водоростей та інших мікроорганізмів, розміри яких перевищують соті долі мікрону. За своєю сутністю ультрафільтрація являється аналогом коагуляції в освітлювачах і очищення на механічних фільтрах, проте позбавлена недоліків, властивих традиційній технології.

Викиди після даної стадії, в основному з'являються після промивки ультрафільтрувальної мембрани. До них входить осад, що складається з пластівців коагулянту зі стадії попереднього очищення, а також дрібнодисперсних часточок, бактерій тощо.

Після промивок утворюється шламopodobний осад, який потребує утилізації. Оскільки ультрафільтрувальні модулі використовуються після стадії коагуляції то на поверхні мембран затримуються мікропластівці зі стадії коагуляції, гумінові та фульвокислоти та бактерії, тому основним методом утилізації таких відходів є зневоднення, знезараження та можливе часткове використання до 5 %, як добавку до формовочних мас для цегли та асфальтного покриття.

4.6 Утилізація твердих відходів після іонного обміну

Щодо твердих відходів іонного обміну, то основним джерелом є відпрацьовані іоніти. Одним із способів їх утилізації є спалювання іонітної смоли. При цьому залишкова зола може надалі виступати замість активованого вугілля, чи як каркасна основа, наприклад для активного мулу у процесі біоочищення води, а також, як загрузка в механічний фільтр.

Класичні методи утилізації іонообмінних смол поділяються на термоліз, цементування, бітумізацію.

Термічна обробка твердих відходів, в тому числі й іонообмінних смол – термоліз твердих відходів за високої температури з метою їх повного

окиснення. Із використанням цього методу досягається зменшення об'ємів твердих відходів в 20 – 100 разів, отримання негорючих продуктів. До недоліків слід віднести велику кількість газових викидів при спалюванні (оксиди нітрогену та сульфуру), велика вірогідність утворення діоксинів, що вимагає додаткового очищення викидних газів.

Цементування є дешевим методом і доступним, однак дозволяє включати у компаунд лише 10 – 15 % смоли через збільшення об'єму компаунда в 6 –10 разів. Метод характеризується високим ступенем вилуговування цементованого продукту.

Бітумізація є методом включення твердих відходів у бітумні матеріали (наприклад, високомолекулярні суміші вуглеводнів після стадії відгонки легких фракцій природної нафти) і перебігає зі зміною об'єму в 3 – 5 разів за рахунок випаровування води, внаслідок чого досягається більша вологостійкість отриманого компаунду. Недолік – висока горючість бітуму. За вартістю процесу бітумізації займає місце між цементуванням і термічним методом. Різновидом бітумізації є використання полімерних зв'язувальних – епоксидної смоли (штучного полімеру). Але вартість кондиціювання 1 м³ за допомогою епоксидної смоли складає 60 тис. євро.

4.7 Утилізація надлишкового мулу

Утворення надлишкового активного мулу є невід'ємним наслідком аеробного процесу очищення води. Активний мул являє собою амфотерну колоїдну систему з негативним зарядом при рН 4 – 9. Фракційний склад активного мулу однорідний: близько 98 % частинок мають розміри до 1 мм. Вологість складає 96 – 99 % [62].

Надлишковий активний мул, в залежності від концентрації в ньому токсичних домішок можна використовувати як добриво, білково-вітамінних концентратів, кормових добавок, при виробництві будівельних матеріалів, використовувати в технічних цілях захоронювати в ґрунт або спалювати. При

цьому, спалювання мулу не вирішує всіх проблем утилізації, проте має проблеми необхідного очищення газових викидів.

Відома можливість спалювання надлишкового активного мулу після його зневоднення, ущільнення або сушіння. Наявність органічних речовин в сухій речовині дає можливість розглядати його як потенціальне паливо, що підтверджується порівнянням елементного складу їх органічних речовин з вугіллям, горючими сланцями або торфом.

Вважається, що застосування надлишкового активного мулу як добрива є одним з найбільш економічно вигідних шляхів його використання. Це обумовлено тим, що в ньому міститься фізіологічно збалансована кількість мікроелементів і основні елементи добрив, необхідні для розвитку рослин.

Але використання активного мулу як добрива або кормової добавки передбачає попереднє осушення і знешкодження його від шкідливих домішок (патогенних організмів).

Найбільш ефективний спосіб знешкодження і осушення активного мулу є термічна сушка. Цей метод включає використання барабанних вакуум-фільтрів, центрифуг, з наступною термічною сушкою і одночасною грануляцією. Ці етапи дозволяють отримувати продукт у вигляді гранул, що забезпечує отримання зручного для транспортування, зберігання та внесення в ґрунт органо-мінерального добрива.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Надайте характеристику осадам технологій водоочищення з точки зору їх складу та складності фільтрування.

2. Охарактеризуйте способи кондиціювання та зневоднення осадів водоочищення.

3. Опишіть склад та властивості осадів коагуляційного очищення води. Надайте характеристику методам зневоднення осадів коагуляційного очищення води.

4. Опишіть способи регенерації коагулянтів.
5. Охарактеризуйте способи утилізації відходів після ультрафільтраційних мембран, іонообмінних колон та активного мулу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тверді промислові відходи: джерела утворення та екологічні аспекти проблеми. Реферат. – Режим доступу : <http://ru.osvita.ua/vnz/reports/ecology/21365/>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
2. Руйнування озонового шару атмосфери. – Режим доступу : https://pidru4niki.com/1516111037961/ekologiya/ruynuvannya_ozonovogo_sharu_atmosferi. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
3. Espectrofotômetro de ozônio Dobson – Dobson ozone spectrophotometer. – Режим доступу : https://wikinew.wiki/wiki/dobson_ozone_spectrophotometer. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
4. Дослідження озонової діри. Реферат. – Режим доступу : <http://ru.osvita.ua/vnz/reports/ecology/21387/>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
5. Промисловість проти екології. – Режим доступу : <https://nv.ua/ukr/techno/innovations/klimatichnij-detektiv-amerikanski-zmi-zjasuvali-chomu-v-atmosferi-zemli-znovu-zjavivsja-lehendarnij-khimikat-z-1980-kh-2479366.html>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
6. Методы оценки чувствительности здоровья человека и адаптации общественного здравоохранения к изменению климата. – Режим доступу : https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0010/91099/E81923R.pdf. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
7. McMichael A. J. International study of temperature, heat and urban mortality: the 'ISOTHURM' project / A. J. McMichael, P. Wilkinson, R. S. Kovats, S. Pattenden, S. Hajat, B. Armstrong, N. Vajanapoom, E. M. Niciu, H. Mahomed, C. Kingkeow, M. Kosnik, M. S. O'Neill, I. Romieu, M. Ramirez-Aguilar, M. L. Barreto, N. Gouveia, B. Nikiforov // International Journal of Epidemiology. – 2008. – V. 37, No 5. – P. 1121–1131. <https://doi.org/10.1093/ije/dyn086>

8. Curriero F. C. Temperature and Mortality in 11 Cities of the Eastern United States / F. C. Curriero, K. S. Heiner, J. M. Samet, S. L. Zeger, L. Strug, J. A. Patz // American Journal of Epidemiology. – 2002. V. 155, No 1. – P. 80–87. <https://doi.org/10.1093/aje/155.1.80>
9. Лімнологічна катастрофа. – Режим доступу : https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D1%96%D0%BC%D0%BD%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B0_%D0%BA%D0%B0%D1%82%D0%B0%D1%81%D1%82%D1%80%D0%BE%D1%84%D0%B0. – Дата доступу : 20.05.2022.
10. Парниковый эффект. – Режим доступу : https://ecodelo.org/9138-pannikovyi_effekt-geoeкологиya. – Дата доступу : 20.05.2022.
11. Наслідки глобального потепління. – Режим доступу : https://uk.wikipedia.org/wiki/Наслідки_глобального_потепління. – Дата доступу : 20.05.2022.
12. Список країн за викидами вуглекислого газу. – Режим доступу : https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B8%D1%81%D0%BE%D0%BA_%D0%BA%D1%80%D0%B0%D1%97%D0%BD_%D0%B7%D0%B0_%D0%B2%D0%B8%D0%BA%D0%B8%D0%B4%D0%B0%D0%BC%D0%B8_%D0%B2%D1%83%D0%B3%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%BE_%D0%B3%D0%B0%D0%B7%D1%83 15. – Дата доступу : 20.05.2022.
13. EPA wants to limit pollution from tall smokestacks. – Режим доступу : <https://publicintegrity.org/environment/epa-wants-to-limit-pollution-from-tall-smokestacks/> (дата звернення: 20.05.2022).
14. Загальна екологія (Online курс лекцій). Смог. – Режим доступу : <https://ecologyknu.wixsite.com/ecologymanual/12-11>. – Дата доступу : 20.05.2022.
15. Поведінка забруднень в атмосфері. – Режим доступу : <http://um.co.ua/10/10-14/10-148662.html>. – Дата доступу : 20.05.2022.

16. Фотохімічний смог. – Режим доступу : https://studref.com/404340/geografiya/fotohimicheskiy_smog. – Дата доступу : 20.05.2022.
17. Великий смог. – Режим доступу : https://uk.wikipedia.org/wiki/Великий_смог. – Дата доступу : 20.05.2022.
18. Загальна екологія (Online курс лекцій). Оксиди азоту. – Режим доступу : <https://ecologyknu.wixsite.com/ecologymanual/12-6>. – Дата доступу : 20.05.2022.
19. Hamid O. NO_x emissions from low-temperature combustion of biodiesel made of various feedstocks and blends / O. Hamid, K. Ashok, K. Dong-Shik // Fuel Processing Technology. – 2015. – V. 140. – P. 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.08.031>
20. Levine J. S. Tropospheric sources of NO_x: lightning and biology / J. S. Levine, T. R. Augustsson, I. C. Anderson, Jr. J. M. Hoell // Atmos Environ. – 1984. – V. 18, No 9. – P. 797–804. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90355-x](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90355-x)
21. Ott L. E. Production of lightning NO_x and its vertical distribution calculated from three-dimensional cloud-scale chemical transport model simulations / L. E. Ott, K. E. Pickering, G. L. Stenchikov, D. J. Allen, A. J. DeCaria, B. A. Ridley, R.-F. Lin, S. Lang, and W.-K. Tao // Journal Of Geophysical Research. – 2010. – 115. D04301. <https://doi.org/10.1029/2009JD011880>
22. Schumann U. The global lightning-induced nitrogen oxides source / U. Schumann and H. Huntrieser // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2007. – Vol.7, No14. – P. 3823–3907. <https://doi.org/10.5194/acp-7-3823-2007>.
23. Олійник М. А. Технології очистки та утилізації промислових стоків та викидів. Ч. 1 / М. А. Олійник. – Кам'янське : ДДТУ, 2016. – 56 с.
24. Окисление оксида азота (II) – Режим доступу : <https://studfile.net/preview/2525323/page:17/>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
25. Електроенергетика та охорона навколишнього середовища. Функціонування енергетики в сучасному світі. – Режим доступу :

- <http://energetika.in.ua/ua/books/book-5/part-3/section-2/2-3>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
26. Розділ 3. Абсорбційні методи очищення. – Режим доступу : <https://studfile.net/preview/9835118/page/9/>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
27. Вплив на процеси спалювання палив. – Режим доступу : http://ni.biz.ua/11/11_10/11_102673_vozdeystviya-na-protsessi-szhiganiya-topliv.html. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
28. Денитрифікація. – Режим доступу : <https://studme.org/349610/meditsina/denitrifikatsiya>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
29. Очищення газів від сірководню, сірковуглецю та меркаптанів. – Режим доступу : https://stud.com.ua/162544/ekologiya/ochischennya_gaziv_sirkovodnyu_sirkovugletsyu_merkaptaniv. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
30. Слюзар А. В. Методи очищення і перероблення сірководневісмісних газів (огляд) / А. В. Слюзар, З. О. Знак, Я. А. Калимон, Р. Л. Буклів // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – No. 3. – P. 83–97.
31. УглеХимический журнал. – Режим доступу : https://www.ukhin.org.ua/images/magazine/2018/1_2018/Journal1-2_2018-1.pdf. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
32. Очищення газів від сірководню та сероорганічних з'єднань. – Режим доступу : https://stud.com.ua/162565/ekologiya/ochischennya_gaziv_sirkovodnyu_seroorganicheskikh_zyednan. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
33. Іваненко О. І. Техноекілогія / О. І. Іваненко, Ю. В. Носачова. – К. : Видавничий дім «Кондор», 2017. – 294 с.
34. В Італії відкрили завод, який має завдання зупинити глобальне потепління. – Режим доступу : <https://www.vectornews.net/news/world/73382-v-talyi-vdkrili>

- zavod-yakiy-maye-zavdannya-zupiniti-globalne-poteplnnya.html. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
35. CARBON CORP. – Режим доступу : <https://www.xprize.org/prizes/carbon/teams/carboncorp>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
36. Нульові викиди вуглецю на всіх підприємствах Bosch: mission possible? – Режим доступу : <https://ecolog-ua.com/news/nulovi-vykydy-vuglecyu-na-vsih-pidpryyemstvah-bosch-mission-possible>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
37. China Built The World's Biggest Air Purifying Tower And It Works! – Режим доступу : <https://www.intelligentliving.co/worlds-biggest-air-purifier/>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
38. SMOG FREE PROJECT. – Режим доступу : <https://www.studioroosegaarde.net/project/smog-free-tower>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
39. Der citytree. Wir bringen die natur zurück in die stadt. – Режим доступу : <https://greencitysolutions.de/produkte/city-tree/>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
40. 2019 IMPACT REPORT. – Режим доступу : https://www.climateresolve.org/wpcontent/uploads/2020/06/CR_impactreport_2019.pdf. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
41. 3M™ Smog-reducing Granules Harness the Power of the Sun to Improve Air Quality. – Режим доступу : <https://sustainablebrands.com/read/press-release/3m-smog-reducing-granules-harness-the-power-of-the-sun-to-improve-air-quality>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
42. With Airlite on the walls you take away the headache. – Режим доступу : <https://www.airlite.com/en/>. – Дата доступу : 20.05.2022. – Загол. з екрану.
43. Фосфогіпсом з вінницького терикону удобрюють поля на півдні України. – Режим доступу : <https://vajr.info/proekti/fosfogipsom-z-vinnitskogo->

[terikonu-udobryuyut-polya-na-pivdni-ukrayini/](#). – Дата доступу : 20.05.2022. –

Загол. з екрану.

44. Malik N. Y. Two-Stage chemical processing of phosphogypsum into ammonium nitrate / N. Y. Malik, M. S. Malovanyi, O. V. Malyk // Chem. Technol. Subst. Appl. – 2005. – Vol. 536. –P. 207–211.

45. Villa M. Contamination and restoration of an estuary affected by phosphogypsum releases / M. Villa, F. Mosqueda, S. Hurtado, J. Mantero, G. Manjon, R. Perianez, F. Vaca, R. Garcia-Tenorio // Sci. Total Environ. – 2009. – Vol. 408. – P. 69–77, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.028>

46. Chernysh Y. Phosphogypsum Recycling: A Review of Environmental Issues, Current Trends and Prospects / Y. Chernysh, O. Yakhnenko, V. Chubur, H. Roubik // Appl. Sci. – 2021. – Vol. 11. – 1575. <https://doi.org/10.3390/app11041575>

47. Method of Phosphogypsum Processing in Complex Fertilizers with Production Semi Wet-Process Phosphoric Acid: пат. 93253 Україна: МПК: C01B 25/32, C05B 3/00, № u 2014 03637, заявл. 08.04.2014, опубл. 25.09.2014. Бюл. № 18.

48. Li J. Novel application of red mud: Facile hydrothermal-thermal conversion synthesis of hierarchical porous AlOOH and Al₂O₃ microspheres as adsorbents for dye removal / J. Li, L. Xu, P. Sun, P. Zhai, X. Chen, H. Zhang et. al. // Chemical Engineering Journal. – 2017. Vol. 321. – P. 622–634 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.135>

49. Reddy N. G. Evaluation of the Compaction Characteristics of Untreated and Treated Red Mud / N. G. Reddy, B. H. Rao // Conference Information. Geo-Chicago 2016. – August 14–18, | Chicago, Illinois, 2016. <https://doi.org/10.1061/9780784480151.003>

50. Liu S. Physical Simulation of Recovering Cast iron from Bayer Red Mud / S. Liu, A. He, N. Wu, J. Zeng // Procedia Manufacturing. – 2019. – Vol. 37. – P. 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.072>

51. Smirnov D. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production / D. Smirnov,

- T. Molchanova // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 45, No 3. – P. 249–259.
[https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(96\)00070-9](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(96)00070-9)
52. Pan Z. Hydration products of alkali-activated slag–red mud cementitious material / Z. Pan, L. Cheng, Y. Lu, N. Yang // Cement and Concrete Research. – 2002. – Vol. 32, No 3. – P. 357–362. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(01\)00683-4](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(01)00683-4)
53. Kang S.-P., Kang H.-J. Pore and Efflorescence Characteristics of Alkali Activated Slag-Red Mud Cement Mortar depending on Red Mud Content. *Journal of the Korea Institute of Building Construction*. 2017. Vol. 17. No 3, P. 261–268.
<https://doi.org/10.5345/jkibc.2017.17.3.261>
54. Kyrii S. O. Utilization of «red mud» being a part of new effective adsorbent in water treatment / S. O. Kyrii, I. V. Kosogina, I. M. Astrelin, V. Y. Mosiyuk // Water And Water Purification Technologies. Scientific And Technical News. – 2017. – Vol. 21, No 1. – P. 3–11. <https://doi.org/10.20535/2218-93002112017121418>
55. Kyrii S. Local Wastewater Treatment by Effective Coagulants Based on Wastes / S. Kyrii, T. Dontsova, I. Kosogina, I. Astrelin, N. Klymenko, D. Nechyporuk. // *Journal of Ecological Engineering*. – 2020. – Vol. 21, No 5. – P. 34–41. <https://doi.org/10.12911/22998993/122184>
56. Kyrii S. O. Investigation of the activated carbon modified by wastes of alumina production / S. O. Kyrii, I. V. Kosogina, I. M. Astrelin, L. S. Obodenko // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2018. – No 2. – P. 70–78.
57. Kyrii S. The efficiency of coagulation treatment wastewater by reagent obtained from waste alumina production / S. Kyrii, I. Kosogina, I. Astrelin, O. Kyrienko // *Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»*. – 2015. – No 6. – P. 95–101.
<https://doi.org/10.20535/1810-0546.2015.6.51173>
58. Білецький В. С. Переробка і якість корисних копалин / В. С. Білецький, В. О. Смирнов. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2005. – 324 с.
59. Косогіна І. В. Ресурсозберігаючі технології коагуляційного очищення стічних вод / І. В. Косогіна, І. М. Астрелін. – Одеса : Екологія, 2011. – 132 с.

60. Кульский Л. А. |Технология очистки природных вод / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. – К. : Вища школа, 1981. – 328 с.
61. Толстопалова Н. М. Технологія та обладнання одержання питної та технічної води: Фізико-хімічні основи і алгоритми розрахунків процесів водопідготовки : навч. посіб. для студ. / Н. М. Толстопалова, А. Л. Концевой, І. В. Косогіна, С. А. Концевой. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 130 с.
62. Астрелін І. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами / за ред.: І. Астреліна, Х. Ратнавіри. – Water Harmony Project, 2015. – 578 с.

Нормування вмісту поллютантів

Екологічний моніторинг – процеси прогнозування, оцінювання, систематизації та аналізу інформації щодо змін навколишнього середовища через шкідливий вплив антропогенних, техногенних та природніх факторів. Розробка дієвих заходів щодо запобігання руйнування та отруєння довкілля, а також прийняття заходів щодо зменшення шкоди біосистемі.

Екологічна експертиза – здійснює аналіз і оцінювання проєктної документації, що є чинною для забезпечення виробничої та будь-якої господарської діяльності, реалізація і дія якої може негативно впливати або впливає на стан навколишнього природного середовища та здоров'я людей.

ГДК – концентрації шкідливих речовин у певному середовищі, вживання яких людиною практично не впливають на його здоров'я і не викликають несприятливих наслідків у його потомства.

ГДК_{робочої зони} – концентрації токсичних хімічних речовин у вигляді парів, газів, пилу, що за умови щоденного впливу протягом робочого дня не викликає патологічних станів здоров'я, захворювань у робітника та його потомства.

ГДК_{середньодобова} – гранична концентрація, що протягом життя людини не повинна шкідливо впливати на нього, і не впливати на стан довкілля у цілому.

ГДК_{максимально разова} – визначає ступінь короточасного впливу (20 хв) поллютанта на організм людини.

Поллютанти поділяються: надзвичайно небезпечні (1 клас небезпеки), високо небезпечні (2 клас небезпеки), помірно небезпечні (3 клас небезпеки), мало небезпечні (4 клас небезпеки).

За умови одночасної дії декількох токсичних речовин діє правило:

$$C_1/\text{ГДК}_1 + C_2/\text{ГДК}_2 + \dots + C_n/\text{ГДК}_n < 1$$

Якщо підприємство планується будувати у районі, де повітря забруднюється іншими джерелами токсикатнів, то необхідно враховувати концентрацію забрудників і нормувати викиди шкідливих речовин у повітря, враховуючі вже присутніх домішок, тобто фонових концентрацій.

Фонова концентрація – концентрація токсиканта у атмосфері, що створюється всіма джерелами природнього та антропогенного впливу, виключаючи ті полютанти, що розглядаються для обмеження.

Нормування вмісту полютантів у воді передбачає встановлення ГДК природної води – концентрація індивідуальної речовини (полютанта) перевищення якої призводить до неможливості користування цією водою для встановленого виду застосування.

Згідно чинної Конституції України кожному громадянину гарантується право на безпечне для життя і здоров'я довкілля (екологічну безпеку), передбачається відшкодування збитків, завданих порушенням цього права (ч. 1 ст. 50), право громадян на вільний доступ до екологічної інформації, в тому числі про якість харчових продуктів, предметів ужитку (ч. 2 ст. 50).

Еколого-правове регулювання ґрунтується на нормах Закону України «Про охорону навколишнього природного середовища» від 25 червня 1991 року, якій визначає правові, економічні та соціальні основи організації охорони навколишнього природного середовища в інтересах нинішнього і майбутніх поколінь.

Нормативні документи в галузі охорони довкілля:

Закон України «Про охорону атмосферного повітря» від 16 жовтня 1992 року.

Закон України «Про природно-заповідний фонд України» від 16 червня 1992 року.

Закон України «Про тваринний світ» від 3 березня 1993 року.

Закон України «Про екологічну експертизу» від 9 лютого 1995 року.

Закон України «Про використання ядерної енергії та радіаційну безпеку» від 8 лютого 1995 року.

Закон України «Про пестициди і агрохімікати» від 2 березня 1995 року.

Закон України «Про поводження з радіоактивними відходами» від 30 червня 1995 року.

Закон України «Про ратифікацію Рамкової конвенції ООН про зміну клімату» від 29 жовтня 1996 р. № 435/96-ВР.

Закон України «Про відходи» від 5 березня 1998 року.

Закон України «Про захист рослин» від 14 жовтня 1998 року.

Закон України «Про захист людини від впливу іонізуючих випромінювань» від 14 січня 1998 року.

Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами) (ДСП-201-97) із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я N 30 від 23.02.2000.
<https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0201282-97#Text>

Закон України «Про рослинний світ» від 19 січня 1999 року.

Закон України «Про захист населення і територій від надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру» від 8 червня 2000 року.

Закон України «Про загальнодержавну програму формування національної екологічної мережі України на 2000-2015 роки» від 21 вересня 2000 року.

Закон України «Про зону надзвичайної екологічної ситуації» від 13 червня 2001 року.

Закон України «Про охорону земель» від 19 червня 2003 року.

Закон України «Про захист населення і територій від надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру» від 3 лютого 2004 року.

Закон України «Про екологічну мережу України» від 24 червня 2004 року.

Закон України «Про внесення змін до статті 12 Закону України «Про загальні засади подальшої експлуатації і зняття з експлуатації Чорнобильської

АЕС та перетворення зруйнованого четвертого енергоблоку цієї АЕС на екологічно безпечну систему» від 29 червня 2004 року.

Закон України «Про екологічний аудит» від 24 червня 2004 року.

Закон України «Про впорядкування питань,, пов'язаних із забезпеченням ядерної безпеки» від 24 червня 2004 року.

Закон України «Про ратифікацію Кіотського протоколу до Рамкової Конвенції Організації Об'єднаних Націй про зміну клімату» від 4 лютого 2004 р. № 1430-IV. Електронний ресурс: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/1430-15>.

Наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України N 309 «Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел» від 27.06.2006 року.

Закон України «Про внесення змін до деяких законів України щодо встановлення «зеленого» тарифу» від 25 вересня 2008 р. № 601. Електронний ресурс: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/601-17>.

Закон України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року» від 21 грудня 2010 року № 2818-VI, Електронний ресурс: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/2818-17>.

Закон України від 21 грудня 2010 року № 2818-VI «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року».

Закон України «Про ринок природного газу» від 9 квітня 2015 р. № 329-VIII. Електронний ресурс: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/329-19>.

Закон України «Про газ (метан) вугільних родовищ» (від 21 травня 2009 р. № 1392-VI, у редакції від 22.09.2016). Електронний ресурс: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/1392-17>.

Закон України «Про ратифікацію Паризької угоди» від 14 липня 2016 р. № 1469-VIII. Електронний ресурс: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1469-19>.

Закон України «Про внесення змін до Закону України «Про питну воду та питне водопостачання» від 18 травня 2017 р. № 2047-VIII. Електронний ресурс: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/2047-19>.

Закон України «Про енергетичну ефективність будівель» від 22 червня 2017 р. Електронний ресурс: № 2118-VIII, <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/2118-19>.

Закон України «Про ринок електричної енергії» від 13 квітня 2017 р. № 2019-VIII. Електронний ресурс: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/2019-19>.

Закон України «Про Фонд енергоефективності» від 8 червня 2017 року № 2095-VIII. Електронний ресурс: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/2095-19>.

Розпорядження Кабінету Міністрів України № 878-р «План заходів щодо виконання Концепції реалізації державної політики у сфері зміни клімату на період до 2030 року» від 6 грудня 2017 року.

Таблиця Б1. Характеристики фізико-хімічних процесів технологій
очищення газових викидів від нітроген оксидів

<i>Відновлювальні каталітичні методи</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Використання як відновника карбон (II) оксиду з точки зору одночасного знешкодження двох токсичних речовин.</p> <p>2. Селективність відновлення, яка не залежить від наявності кисню у газовій суміші на відміну від решти відновників.</p>	<p>1. Утворення CO ($\varphi(\text{CO}) < 0,15\%$) і CO₂, деяких інших токсичних речовин, а також необхідність використання низькоконцентрованих газових сумішей ($\varphi(\text{NO}_x) < 0,5 \%$) з постійним складом.</p> <p>2. Використання токсичних CO, NH₃, яка потребує окремих умов проведення процесу, використання антикорозійного обладнання. Висока вартість H₂.</p>
<i>Селективне високотемпературне некаталітичне відновлення</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Можливість використання способу термічного розкладання для газових сумішей з будь-яким початковим вмістом NO.</p> <p>2. Використання набагато простіших конструкції схем з невисокими капітальними затратами.</p> <p>3. Можливість за умови використання термічного відновлення очищувати</p>	<p>1. Залежність умов проведення процесу від температури, інтенсивності перемішування та часу перебування реактантів в зоні реакції.</p> <p>2. Необхідність для збільшення ступеню відновлювання у газовій фазі застосовувати великі</p>

газові суміші з високим вмістом кисню (понад 5% об.).	концентрації відновника, що є економічно не вигідним.
<i>Абсорбція водою</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Збільшення швидкості абсорбції з підвищенням тиску (0,1 МПа), зниженням температури ($\approx 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) і використанням збагачених за вмістом нітроген оксидів викидних газів.</p> <p>2. Низька вартість абсорбенту, простота способу. Конструкції абсорберів і адсорберів дозволяють збільшити площу контакту реагентів (використання режиму протитечі, різноманітних видів насадки, різноманітних конструкцій тарілок тощо).</p>	<p>1. Обмеження лінійної швидкості потоку газу (до 6 м/с) для найбільш повного поглинання нітроген оксидів, що в умовах реальних газових викидів не виконується, оскільки реальна швидкість є набагато вищою. Невисока абсорбційна здатність нітроген оксидів, особливо NO, що є лімітуючою стадією процесу і потребує великих витрат води.</p> <p>2. Періодичність дії абсорберів/адсорберів за необхідності регенерації поглиначів.</p>
<i>Абсорбція лугами та солями та абсорбційно-відновлювальні методи</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Збільшення ступеню вилучення поллютантів у порівнянні з використанням методу фізичної абсорбції водою.</p> <p>2. Використання карбаміду є низьковартісним способом і надає можливість шкідливі нітроген оксиди перетворювати у нейтральний азот.</p>	<p>1. Великі капітальні витрати (вартість реагентів, антикорозійне обладнання).</p> <p>2. Отримані розчини солей потребують подальшої переробки і, до того ж, в процесі утворюється карбон (II) оксид, що викидається в атмосферу.</p>

Адсорбційні методи

Переваги	Недоліки
<p>1. Можливість використання методу для вилучення поллютантів з малим вмістом у суміші, а також поллютантів, що мають практичну цінність і можуть бути рекуперовані у виробничий цикл.</p> <p>2. Можливість поєднання всіх стадій процесу (адсорбції, регенерації, сушіння, охолодження) в адсорберах з рухомих шаром сорбенту забезпечує безперервність процесу.</p> <p>3. За умови використання адсорберів з киплячим шаром зменшується гідравлічний опір шару сорбенту, збільшується площа контакту реагентів і зростає його ефективність.</p> <p>4. За умови застосування віброкиплячого шару сорбенту, де перемішування досягається за рахунок впливу на шар адсорбенту низкочастотних коливань, зменшується витрата повітря і створюється оптимальний гідродинамічний режим, якому відповідає високий ступінь очищення при низькому гідроаеродинамічному опорі.</p>	<p>1. Довготривалість процесу, його періодичність, необхідність перезавантаження адсорбенту та його регенерації.</p> <p>2. Необхідність контролю рН, температури середовища, ступеню насичення сорбенту.</p> <p>3. Утворення великої кількості регенераційних розчинів та необхідність їх утилізації.</p> <p>4. Невисокі концентрації нітроген оксидів (0,02 – 0,5 % об) в газовій суміші, що йде на адсорбційне очищення.</p> <p>5. Виникнення потенційної небезпеки самовозгоряння активованого вугілля за високих температур і процесу окиснення, невисока механічна стійкість вугілля.</p> <p>6. Великий гідравлічний опір адсорберів з нерухомих шаром адсорбенту.</p> <p>7. Необхідність дотримання однорідного гранулометричного складу адсорбенту для адсорберів з киплячим шаром та підтримання</p>

<p>5. Підвищення ступеню вилучення поллютантів через впровадження нових типів, селективних адсорбентів нового покоління (модифіковане активоване вугілля, кокс, складні сорбенти на основі лужних або лужноземельних металів на носіях (Al_2O_3, SiO_2, MgO), солі амонію, торфолужні або вуглелужні суміші, цеоліти, полімерні сорбенти на основі стиролу, дивінілбензолу, трибутилфосфату) [8].</p>	<p>підвищеної швидкості подачі газової суміші, що є нераціональною для процесу фізичної адсорбції.</p> <p>8. Обмеження швидкості руху газової суміші через необхідність використання адсорбенту з малим розміром пор. За умови використання цеолітів швидкість газу обмежується до 0,1 – 0,5 м/с, для киплячого шару до 1,5 – 2,0 м/с, для віброкиплячого до 0,5 – 1,0 м/с.</p>
--	---

Окиснювально-абсорбційні методи

Переваги	Недоліки
<p>1. Метод не потребує додаткових реагентів, окрім повітря.</p> <p>2. Умови процесу окиснення не потребують високих температур 30 – 50 °С, тому гарячі викидні нітрозні гази охолоджують в котлах-рекуператорах, отримане тепло може бути використано на потреби виробництва або на комунальні потреби.</p>	<p>1. Невисока швидкість гомогенного окиснення нітроген оксидів в газовій фазі, яке є найповільнішим і лімітуючою стадією, що пов'язано з великою витратою O_2.</p> <p>2. Процес гомогенного окиснення NO потребує багато часу, підвищеного тиску і великих розмірів апаратів.</p>

Таблиця Б2. Характеристики фізико-хімічних процесів технологій очищення газових викидів від сульфур (IV) оксиду

<i>Абсорбційні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Хемосорбційні методи завдяки використанню абсорбентів лужної природи (вапно, сода, натрій гідроксид) здатні підвищувати ступінь зв'язування сульфур оксидів. Застосування морської води, а також забруднених стічних вод із лужною реакцією дозволяє отримувати сульфатні розчини, які можна скидати в море. Зв'язування сульфур оксидів лужними агентами дозволяє проводити процес за підвищених концентрацій SO₂ у викидних газах і отримувати товарні продукти (гіпс).</p>	<p>1. Невисока абсорбційна здатність SO₂ є лімітуючою стадією процесу і потребує великих витрат води, обладнання великих розмірів та значних енерговитрат при десорбції.</p> <p>2. За умови використання вапняних і вапнякових методів відбувається відкладення гіпсу в апаратах, їх корозія, що провокує періодичність дії абсорберів за необхідності очищення внутрішньої поверхні апаратів від утворених осадів.</p>
<i>Абсорбційно-окиснювальні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Процес хемосорбції з використанням нерегенераційних аміачних методів дозволяють зв'язувати нітроген оксиди і сульфур оксиди одночасно, з отриманням товарного продукту – амоній сульфату (добриво).</p>	<p>1. Використання лугів потребує антикорозійне обладнання та великих капітальних витрат (вартість реактантів, аміак є дефіцитним і вартісним прекурсором).</p> <p>2. За умови використання нерегенераційних аміачних методів у абсорбційних розчинах утворюються</p>

<p>2. Регенераційні аміачні методи (кислотні, аміачно-циклічні, аміачно-автоклавні) відбуваються за низьких температур та дозволяють одержувати товарні продукти: нітроген-фосфорні добрива, зріджений сульфур (IV) оксид, сульфатну кислоту.</p> <p>3. Регенераційні аміачні методи (магnezитовий, цинковий, сульфит-бісульфитний) дозволяють отримувати товарні продукти – сульфатну кислоту, елементарну сірку і повертати в процес оксиди металів, що значно знижує затрати.</p>	<p>амоній тіосульфати і вільна сірка, що знижує їх абсорбційну здатність.</p> <p>3. Аміачний метод ускладнюється наявністю туману H_2SO_4, аерозолі $(NH_4)_2SO_4$, які необхідно уловлювати в абсорберах і електрофільтрах.</p>
<p><i>Адсорбційно-термічні методи очищення.</i></p>	
<p>Переваги</p>	<p>Недоліки</p>
<p>1. Використання суспензії оксидів металів (Mn_2O_3, MnO_2, CaO, $CaCO_3$) як адсорбенту дозволяє проводити процес очищення гарячих газових сумішей, без попереднього охолодження і повертати оксиди металів в процес.</p> <p>2. У розчині міститься частково амоній сульфат, який концентрується до товарного продукту.</p>	<p>1. Використання великих об'ємів води для промивання адсорбентів та високих температур.</p> <p>2. До недоліків також можна віднести багатостадійність процесу, що потребує контролю за кожною стадією.</p>

<i>Адсорбційні методи</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Адсорбційним методам притаманні всі переваги використання адсорбентів, а саме: селективність, здатність до хемосорбційних зв'язків, впровадження нових селективних адсорбентів нового покоління, можливість застосування конструкційних різновидів та інновацій адсорбційних апаратів.</p>	<p>1. Висока вартість коксу, його відносно швидке зношування і застосування високих температур.</p> <p>2. Адсорбцію використовують найчастіше для вилучення поллютантів з малим вмістом у суміші цільового компоненту.</p> <p>3. Великий гідравлічний опір адсорберів і періодичність їх дії.</p>
<i>Гетеро-каталітичні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Можливість очищувати гарячі газові викиди (430°C – 450°C).</p> <p>2. Високий ступінь очищення і можливість використання новітніх каталізаторів.</p>	<p>1. Витрати на виготовлення каталізаторів, велика ймовірність їх отруєння та зношування.</p> <p>2. Невисокий вміст SO₂ у газовій суміші, що підлягає каталітичному окисненню, є перешкодою прямого одержання товарної сульфатної кислоти.</p>

Таблиця Б3. **Характеристики фізико-хімічних процесів технологій очищення газових викидів від H₂S, CS₂, RSH**

<i>Абсорбційні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
1. Можливість легкої регенерації поглинаючих розчинів і, як наслідок, використання поглинача (етаноламінів) повторно.	1. Метод дозволяє зв'язувати сірководень, але не знешкоджувати.
<i>Адсорбційно-абсорбційні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
1. Можливість одержувати елементарну сірку як товарний продукт і здійснювати регенерацію поглинаючої суспензії шляхом продування повітрям.	1. Наявність побічних реакцій з утворенням карбон тіосульфату та карбон (IV) оксиду.
Біологічні методи очищення	
Переваги	Недоліки
1. Низька температура проведення процесу (10 – 45 °С), можливість проводити окиснення за атмосферного тиску, завдяки вибірковості дії різних видів бактерій можливість досягнення необхідної селективності і забезпечення процесу у широкому діапазоні рН.	1. Повільність перебігу процесу, необхідність оптимізації конструкцій апаратів і технологічної схеми для очищення високотемпературних газів через несприятливість живих бактерій до високих температур.

<i>Каталітичні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
1. Можливість очищувати газові суміші з високим вмістом сірководню (понад 60 %) і одержувати елементарну сірку як товарний продукт.	1. Висока вартість каталізаторів. 2. Отруєння каталізаторів і необхідність їх відновлення.
<i>Адсорбційні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
1. Висока селективність сорбентів, можливість їх модифікування для збільшення селективності. 2. Широкий температурний діапазон адсорбційної властивості цеолітів. 3. Можливість отримувати при десорбції чисті цінні продукти.	1. Висока вартість адсорбентів. 2. Необхідність регенерації адсорбентів.
<i>Адсорбційно-окиснювальні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
1. Метод дозволяє очищення газів з високим вмістом сірководню (10 – 12 г/м ³), а також забезпечує високий ступінь очищення. 2. Можливість автоматизації процесу і проведення процесу в безперервному режимі. 3. Можливість отримання елементарної сірки, що є цінним товарним продуктом.	1. Розігрів та возгоряння активованого вугілля через побічну реакцію з утворенням H ₂ SO ₄ . 2. Механічна нестійкість вугілля, внаслідок чого воно піддається стиранню.

Таблиця Б4. Характеристики фізико-хімічних процесів технологій очищення газових викидів від CO та CO₂

<i>Технологічні методи очищення від CO</i>	
<i>Окиснювальний метод очищення</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Високий ступінь перетворення повного високотемпературного спалювання.</p> <p>2. Можливість зниження температури перебігу процесу за рахунок використання каталізаторів.</p>	<p>1. Висока вартість високотемпературного процесу, механічне та хімічне зношення каталізаторів.</p>
<i>Відновлювальний метод очищення (метанування)</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Можливість зменшення температури процесу завдяки використанню каталізаторів.</p> <p>2. Отримання CH₄ як продукту відновлення.</p> <p>3. Компактність обладнання, можливість застосування способу за умови дефіциту робочого простору.</p>	<p>1. Метод відновлення використовується для сумішей з низькою концентрацією CO і CO₂ ($\approx 0,1\%$).</p>
<i>Мідно-аміачний метод очищення</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Можливість регенерації відпрацьованого мідно-аміачного розчину за температури 80 °C.</p> <p>2. Процес проводять за низьких температур (10 – 25 °C).</p>	<p>1. Спосіб дозволяє зв'язувати CO, але не знешкоджувати.</p>

<i>Технологічні методи очищення від CO₂</i>	
<i>Абсорбційні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Метод абсорбції водою є простим і дешевим.</p> <p>2. Метод поглинання лугами та солями йде з отриманням готових продуктів – карбонатів, гідрокарбонатів натрію і калію.</p> <p>3. Етаноламіновий метод є неважким і доступним, поглинаючи розчини етаноламіну легко піддаються регенерації.</p>	<p>1. Ефективність абсорбції водою знаходиться в залежності від температури та тиску.</p> <p>2. Для оптимізації процесу абсорбції CO₂ процес проводять за підвищеного тиску і температури для покращення ступеню розчинності.</p> <p>3. Метод фізичної абсорбції органічними розчинниками (метанол, ацетон) пов'язаний з використанням високих тисків і низьких температур. Складність схеми, що потребує точності при монтажі і високої якості теплоізоляції.</p>
<i>Електрохімічний метод очищення</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Можливість реалізації замкнутої, екологічної системи очищення газу.</p>	<p>1. Енергоємність процесу.</p>
<i>Адсорбційні методи очищення</i>	
Переваги	Недоліки
<p>1. Висока реакційна здатність LiOH.</p> <p>2. Можливість використання у замкнутих циклах Li₂O₂; K₂O₂; Na₂O₂; Na₂O₄; KO₂.</p>	<p>1. Висока вартість LiOH, неможливість його регенерації.</p>

3. Низька вартість поташі як хемосорбенту та можливість регенерації калій бікарбонату.	
--	--