

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний аграрний університет ім. В.В. Докучаєва

УТИЛІЗАЦІЯ ТА РЕКУПЕРАЦІЯ ВІДХОДІВ

Навчальний посібник



УДК 658.567 (075.8)

C11

Рекомендовано до видання вченою радою Харківського національного аграрного університету ім. В.В. Докучаєва (протокол № 4 від 26 червня 2020 р.)

Рецензенти: **М.М. Доля**, д-р с.-г. наук, професор, чл.-кор. НААНУ, декан факультету захисту рослин, біотехнологій та екології (НУБіП України);
М.Я. Рохманов, д-р фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри фізики та вищої математики ХНАУ ім. В.В. Докучаєва, академік Академії зв'язку України;
Я.О. Свіщова, канд. хім. наук, доцент, завідувач кафедри загальної хімії ХНАУ ім. В.В. Докучаєва

Авторський колектив:

Станкевич С.В., Головань Л.В., Білецький Є.М., Тітова А.Є., Меленті В.О.

C11 Управління та рекуперація відходів: навч. посіб. / С. В. Станкевич, Л.В. Головань, Є.М. Білецький та інш. – Х.: Видавництво Іванченка І. С., 2020. – 134 с.

ISBN 978-617-7879-36-6.

Наведено сучасні методи утилізації і знешкодження відходів. Охарактеризовано основні поняття про відходи та їхню класифікацію, правову регламентацію діяльності, пов'язану з відходами, сучасними методами їх переробки та підходами щодо керування потоком відходів, які з'являються в різних галузях народного господарства та повсякденному житті людини.

Призначено для здобувачів закладів вищої освіти II–IV рівнів акредитації спеціальності 101 «Екологія». Може бути корисним для фахівців з екології, наукових співробітників, слухачів закладів післядипломної освіти, викладачів, здобувачів екологічних, біологічних та сільськогосподарських спеціальностей закладів вищої освіти.

УДК 658.567 (075.8)

© Харківський національний аграрний університет ім. В. В. Докучаєва, 2020.
© Станкевич С.В., Головань Л.В., Білецький Є.М., Тітова А.Є., Меленті В.О., 2020.
© Дизайн обкладинки Станкевича С.В., 2020.

ISBN 978-617-7879-36-6

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ДОВКІЛЛЯ ТА ПРОБЛЕМА УТВОРЕННЯ ВІДХОДІВ	6
2. ОСНОВИ РАЦІОНАЛЬНОГО ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ	16
3. ЗБЕРІГАННЯ ВІДХОДІВ	23
4. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ	29
5. МЕТОДИ ЗБАГАЧУВАННЯ	36
6. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ	43
7. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ СІРЧАНОКИСЛОТНОГО ВИРОБНИЦТВА	52
8. УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОРНОЇ СИРОВИНИ	59
9. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КАЛІЙНИХ ДОБРІВ	67
10. УТИЛІЗАЦІЯ ШЛАКІВ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА. ПЕРЕРОБКА ЗОЛ ТА ШЛАКІВ ТЕС	75
11. УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ГІРНИЧОВИДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ	82
12. УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ЗБАГАЧУВАЛЬНИХ ПІДПРИЄМСТВ	91
13. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ПЛАСТИЧНИХ МАС	98
14. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ТА НАФТОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ	107
15. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ НА ОСНОВІ ГУМИ	113
16. ПОБУТОВІ ВІДХОДИ ТА ПРОБЛЕМА ЇХ УТИЛІЗАЦІЇ	119
17. ТЕРМІЧНА ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ	122
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	130

ВСТУП

Відходи – будь-які речовини, матеріали і предмети, що утворюються у процесі людської діяльності та не мають подальшого використання за місцем утворення чи виявлення та яких їх власник позбувається, має намір або повинен позбутися шляхом утилізації чи видалення. Відходи також є об'єктом права власності. Право власності на відходи може переходити від однієї особи до іншої.

Винятком із зазначеної категорії речовин є невлонювані газоподібні речовини, що викидаються безпосередньо у повітря, наприклад, діоксиди вуглецю та азоту, аерозольні димові часточки, а також речовини, в основному розчинні, що скидаються із стічними водами у водні об'єкти (крім тих, які акумулюються і підлягають вивезенню у спеціально відведені місця).

До відходів належать:

– залишки сировини, матеріалів, напівфабрикатів, тощо, утворені в процесі виробництва продукції або виконання робіт і втратили цілком або частково вихідні споживчі властивості (відходи виробництва);

– розкривні і супутні гірничі породи, що видобуваються у процесі розроблення родовищ корисних копалин;

– залишкові продукти збагачення та інших видів первинної обробки сировини (шлам, пил, відсів тощо);

– новоутворені речовини та їх суміші, утворені в термічних, хімічних та інших процесах і які не є метою даного виробництва (шлак, зола, кубові залишки, інші тверді та пастоподібні утворення, а також рідини та аерозолі);

– залишкові продукти сільськогосподарського виробництва (у т. ч. тваринництва), лісівництва і лісозаготівель;

– бракована, некондиційна продукція усіх видів економічної діяльності або продукція, що забруднена небезпечними речовинами і не придатна до використання;

– неідентифікована продукція, застосування (експлуатація) або вживання якої може спричинити непередбачені наслідки, у т. ч. мінеральні добрива, отрутохімікати, інші речовини;

– зіпсовані (пошкоджені) і неремонтопридатні чи відпрацьовані, фізично або морально зношені вироби та матеріали, які втратили свої споживчі властивості (відходи споживання);

– залишки продуктів харчування, побутових речей, пакувальних матеріалів тощо (побутові відходи);

– осади очисних промислових споруд, споруд комунальних та інших служб;

– залишки від медичного та ветеринарного обслуговування, медико-біологічної та хіміко-фармацевтичної промисловості, аптечної справи;

– залишкові продукти усіх інших видів діяльності підприємств, установ, організацій і населення;

– матеріальні об'єкти та субстанції, активність радіонуклідів або радіоактивне забруднення яких перевищує межі, встановлені чинними нормами, за умови, що використання цих об'єктів та субстанцій не передбачається (радіоактивні відходи).

Дисципліна «Утилізація та рекуперація відходів» є науково-природничою дисципліною, яка сприяє формуванню у студентів знань і навичок щодо раціонального поводження з різноманітними відходами та формує в них бережне ставлення до природних ресурсів.

Метою даної навчальної дисципліни є опанування знаннями про сучасні методи утилізації і знешкодження відходів. Для досягнення поставленої мети здобувачі повинні ознайомитись з основними поняттями про відходи та їхньою класифікацією, правовою регламентацією діяльності пов'язану з відходами, сучасними методами їх переробки та підходами, щодо керування потоком відходів, які з'являються в різних галузях народного господарства та житті людини.

1. ДОВКІЛЛЯ ТА ПРОБЛЕМА УТВОРЕННЯ ВІДХОДІВ

Проблема відходів та деградація глобальної екологічної системи

З розширенням масштабів виробництва та ростом кількості населення різко зростає потреба народного господарства у нових матеріалах і výroбах. Кожні 14–15 років кількість споживаної мінеральної сировини подвоюється. Щоб задовольнити річну потребу однієї людини видобувається не менше 20 т різної сировини. До того ж із кожним роком видобуток мінеральної сировини та органічних продуктів природи стає все більш дорожчим. Освоєння нових родовищ, які, як правило, розташовані у важкодоступних районах, потребує значних капіталовкладень. Різко зростають витрати, пов'язані з транспортуванням видобутої сировини до місця переробки та використання.

Інтенсивне використання мінеральної сировини супроводжується утворенням значної маси відходів і викидів на різних стадіях її переробки на гірничих та переробних підприємствах. У багатьох випадках кількість відходів перевищує кількість отриманої продукції. Із загальної кількості видобутих природних матеріалів лише 10–25 % переходить у кінцеву продукцію, а решта є відходами виробництва. На вивезення та зберігання відходів витрачається до 10 % вартості готової продукції. Під звалища, відвали та полігони відведені мільйони гектарів землі. Проблема ускладнюється забрудненням небезпечними речовинами оточуючого середовища і фактичним впливом на всі його компоненти. Інфільтрація сховищ, горіння териконів, пилоутворення та інші фактори зумовлюють міграцію токсичних речовин, забруднення підземних та поверхневих вод, погіршення стану атмосферного повітря, земельних ресурсів тощо, що призводить, а в деяких районах вже призвело, до загострення екологічної ситуації.

Екстенсивне зростання переробки сировини при низькому рівні утилізації відходів сприяє різкому збільшенню об'ємів утворення відходів та площ, на яких зберігаються відходи. Це обумовлено відсутністю економічної оцінки відходів та практично безплатним характером користування природними ресурсами. В цьому випадку у споживачів відсутня економічна необхідність комплексної переробки основної сировини. А прагнення зменшити втрати на зберігання "хвостів" підприємств наносить шкоду біосфері. Загальний обсяг відходів у світі сягає майже 800 млрд т. У науковій літературі немає єдиної оцінки загальної кількості твердих відходів, що утворилися

внаслідок господарської діяльності людини. На даний час для всього світу вони оцінюються приблизно в 300 млрд т на рік з прогнозованим збільшенням за сучасного рівня їх продукування.

І в цілому, і в розрахунку на одну людину кількість твердих промислових відходів найбільша в Росії, США, Японії, а за кількістю твердих побутових відходів перше місце займає США, де на кожного мешканця приходиться в середньому по 500–600 кг сміття щорічно.

Загальний стан оточуючого природного середовища на даний час вчені різних країн характеризують як "деградацію глобальної екологічної системи", "екологічну дестабілізацію" і "руйнування природних систем життєзабезпечення". Серед трьох головних причин деградації світової екологічної системи поряд з нераціональним природокористуванням називають нагромадження відходів життєдіяльності людини, забруднення та отруєння відходами оточуючого середовища.

Проблему деградації світової екологічної системи можна розділити на три складові частини:

- деградація оточуючого природного середовища внаслідок нераціонального природокористування;
- "отруєння" її відходами життєдіяльності людини;
- забруднення оточуючого середовища відходами життєдіяльності та накопичення відходів.

Перша частина проблеми – деградація оточуючого природного середовища внаслідок нераціонального природокористування – пов'язана безпосередньо з утворенням відходів і відсутністю економічної необхідності в комплексній переробці сировини.

Друга частина проблеми – "отруєння" її відходами життєдіяльності людини – пов'язана з надходженням у природу різноманітних хімічних речовин, що утворюються в процесі виробництва. За приблизними розрахунками, в наш час в такому забрудненні приймають участь 100 000 різних хімічних речовин. Приблизно 1500 із них складають основну частину забруднення. Це різноманітні хімікати, пестициди, кормові добавки, косметичні та лікарські препарати та інші речовини.

Третя частина проблеми деградації світової екологічної системи – забруднення оточуючого середовища відходами виробничої та невиробничої діяльності людини. Кількість цих відходів у даний час прийняла розміри, які почали загрожувати самому існуванню цивілізації. Для України загальна кількість відходів оцінюється в

розмірі 25 млрд т із щорічним утворенням 500 млн т, із яких 100 тис. т є токсичними.

Всі ці три складові свідчать про деградацію глобальної екологічної системи та наростання глобальної екологічної кризи. Соціальні наслідки її вже спостерігаються. Це нестача продовольства, зростання захворюваності, зростання екологічної міграції» пов'язаної не тільки з забрудненням території, а із насуванням пустель, зневодненням ґрунтів і тощо. Одним із головних наслідків екологічної кризи на планеті є збіднення її генофонду і зменшення біологічної різноманітності в цілому.

У зв'язку з постійним нагромадженням великих мас відходів та їх негативним впливом на довкілля перед сучасною екологією поставлені такі завдання:

- створення маловідходних та безвідходних технологічних процесів;
- розробка технології комплексного та більш повного вилучення корисних компонентів із руд;
- створення наукових основ технологій комплексного використання сировини та побічних продуктів, які заощаджують енергоресурси і використовують замкнуті екологічні цикли.

Економічні аспекти проблеми утилізації відходів

Переробка відходів на даний час не є в цілому економічно вигідною справою. Про це свідчать великі об'єми відходів та екологічні проблеми, пов'язані з постійним їх нагромадженням. Економічно ефективно переробляти тільки ті відходи, які збирають на заготівельних пунктах та відходи деяких окремих виробництв.

Таке становище склалося в силу дії декількох причин. Але головними з них є три. По-перше, технологічні процеси одержання багатьох видів продукції, як правило, спрямовані не на комплексне використання сировини, а на вибіркоче використання окремих її компонентів. По-друге, використовувались в основному багаті руди. По-третє, сучасний рівень технологій не завжди дозволяє економічно ефективно використовувати сировину з вмістом конкретних компонентів нижче визначеної межі. Тому у відвали потрапляють компоненти сировини, які не є об'єктом даного виробництва, але з вмістом інших корисних і навіть цінних елементів, та некондиційна сировина. Безумовно, таке відношення до мінеральних ресурсів сприяє утворенню значних мас промислових відходів.

Але зараз настав такий час, коли видобуток мінеральних і органічних продуктів природи з кожним роком стає все дорожчим. Освоєння нових родовищ, як правило, проводиться у важкодоступних необжитих районах і потребує значних капіталовкладень та збільшення витрат, пов'язаних з транспортуванням видобутої сировини до місця переробки. Крім того, зменшення в цілому запасів корисних копалин, у тому числі багатих руд, зростання витрат на розробку нових родовищ, загострення екологічної ситуації призвело до виникнення проблеми економії всіх видів сировини та паливно-енергетичних ресурсів у всіх галузях народного господарства, і звалища починають розглядати як техногенні (антропогенні) родовища.

Аналіз результатів науково-дослідних робіт показує, що практично всі види відходів виробництва та споживання можуть бути використані у сфері виробництва як вторинна сировина для одержання багатьох видів готової продукції.

Практика показує, що комплексне використання сировини, в тому числі й вторинної, є ефективним джерелом покриття потреб деяких галузей в природній сировині. При економічних розрахунках обов'язково необхідно враховувати витрати на складування та зберігання відходів, що на даний час не завжди враховується.

Утворення відходів виробництва та споживання в Україні

Створена в Україні структура промислового виробництва характеризується також високою питомою вагою ресурсо- та енергоємних технологій, які спричинили великі об'єми щорічного утворення та нагромадження відходів виробництва і споживання. За даними Міністерства економіки України щорічно в Україні утворюється близько 500 млн т відходів виробництва та споживання, з яких приблизно 10–15 % застосовується як вторинні матеріальні ресурси, решта потрапляє у сховища, шламонакопичувачі, терикони. Відходи займають площу близько 100 тис. га, а загальний їх обсяг досягає 25 млрд т. Витрати на складування та захоронення відходів становлять майже 20 % вартості продукції.

Основними джерелами утворення відходів в Україні залишаються підприємства гірничорудного, хімічного, металургійного, будівельного, паливно-енергетичного, машинобудівного та агропромислового комплексів, які розосереджені по всій території країни.

Із загального об'єму видобутої гірничої маси на гірничо-видобувних підприємствах України як товарна сировина використовується не більше 30 %, а решта потрапляє у відвали. У відвалах і шламонакопичувачах комбінатів по видобутку залізних руд та інших корисних копалин знаходиться більше 350 млн м³ мінеральних відходів. Запаси відходів у відвалах Львівсько-Волинського вугільного басейну становлять приблизно 100 млн м³, для розміщення породи з шахт, необхідно щорічно відчужувати понад 190 га родючого ґрунту.

Значний об'єм різноманітних за хімічним складом відходів у вигляді шлаків та "хвостів" утворюється на збагачувальних комбінатах. На гірничо-збагачувальних комбінатах Кривого Рогу щорічно скидається у відвали 125–140 млн т розкривних порід і складається до 80 млн т у хвостосховища. Об'єми відходів збагачення залізних руд перевищує вже 700 млн т, марганцевих руд – 70 млн т. При цьому вартість складування відходів становить 90–95 % собівартості продукції.

Основним видом відходів в металургійній промисловості є шлаки, різноманітні за своїми складом і властивостями. З усіх шлаків, що утворюються на підприємствах чорної металургії, використовують лише 53 %, а решта потрапляє у відвали.

Залежно від виду сировини, вихід шлаків в кольоровій металургії складає 10–200 т на 1 т одержаного металу. Тому об'єм утворення шлаків в кольоровій металургії майже такий як і об'єм шлаків у чорній металургії, незважаючи на менші масштаби виробництва. Крім сульфідної сірки відвали кольорової металургії містять миш'як, ртуть, свинець, цинк тощо, забруднення якими ґрунтів, вод та атмосфери небажано. Запаси відходів у відвалах підприємств кольорової металургії з кожним роком збільшуються. Крім того, велику кількість відходів кольорової металургії становлять шлами. Тільки в Кіровоградській та Житомирській областях накопичилося більше 10 млн т піщано-глинистих відходів і відвальних шлаків. Відходи Миколаївського глиноземного заводу складають майже 1 млн т на рік, так як понад 80 % бокситових шлаків зливається у шламонакопичувачі.

На підприємствах хімічної промисловості щорічне утворення відходів перевищує 1 млн т.

Досить значна кількість відходів у виробництві електроенергії. Сьогодні понад 70 % електроенергії виробляється електростанціями, які використовують тверде паливо. Вихід шлаків залежить від

зольності палива та режимів горіння. Кількість твердих відходів – золи та шлаку – електростанцій в Україні складає 17 млн т на рік.

Серйозну проблему для міського господарства створює велика кількість побутового сміття, що накопичується в житлових будинках і на підприємствах. Щорічний приріст твердих побутових відходів приймається в межах 1,5–3,0 %. У той же час питання про їх утилізацію та знешкодження ще не вирішено. В основному побутові відходи вивозяться на міські звалища, які займають значні площі, придатні для використання в народному господарстві. До того ж багато різних відходів містять токсичні речовини, які при міграції здатні забруднювати підземні та поверхневі води і земельні площі.

З метою визначення державної політики у сфері поводження з відходами Верховною Радою прийнято Закон України "Про відходи", а Кабінетом Міністрів України затверджена "Програма використання і споживання відходів виробництва". Програма передбачає розроблення та впровадження сучасних технологій, обладнання, устаткування та створення потужностей для переробки та утилізації відходів.

Основні терміни та поняття

Наведені нижче основні терміни вживаються в такому розумінні:
утилізація відходів – використання відходів як вторинних матеріальних чи енергетичних ресурсів;

рекуперація відходів – зворотне одержання, повернення частини матеріалів, які витрачаються при проведенні технологічного процесу, для повторного використання в тому ж процесі та з тою ж метою;

поводження з відходами – дії, спрямовані на запобігання утворенню відходів, їх збирання, перевезення, зберігання, оброблення, утилізацію, видалення, знешкодження і захоронення, включаючи контроль за цими операціями та нагляд за місцями видалення;

відходи – будь-які речовини, матеріали і предмети, що утворюються у процесі людської діяльності та не мають подальшого використання за місцем утворення чи виявлення та яких їх власник позбувається, має намір або повинен позбутися шляхом утилізації чи видалення;

відходи виробництва – залишки, сировини, матеріалів, напівфабрикатів, що утворюються в процесі виробництва продукції або виконання робіт, які втратили повністю або частково свої споживчі властивості;

відходи споживання – вироби та матеріали, які втратили свої споживчі властивості внаслідок фізичного та морального зносу;

небезпечні відходи – відходи, фізичні, хімічні чи біологічні характеристики яких створюють чи можуть створити значну небезпеку для навколишнього природного середовища та здоров'я людини та які погребують спеціальних методів і засобів поводження з ними і включені до переліку небезпечних відходів;

вторинна сировина – вторинні матеріальні ресурси, які на даний час можуть бути використані в народному господарстві;

безповоротні відходи – вторинні матеріальні ресурси, для яких на даний час відсутні умови переробки;

обробка (переробка) відходів – здійснення будь-яких технологічних операцій, пов'язаних зі зміною фізичних, хімічних чи біологічних властивостей відходів, з метою підготовки їх до екологічно безпечного зберігання, перевезення, утилізації чи видалення;

знешкодження відходів – зменшення чи усунення небезпечності відходів шляхом механічної, фізико-хімічної чи біологічної обробки;

захоронення відходів – остаточне розміщення відходів при їх видаленні у спеціально відведених місцях чи об'єктах таким чином, щоб шкідливий вплив відходів на навколишнє природне середовище та здоров'я людини не перевищував установлених нормативів;

Державний класифікатор відходів – систематизований перелік кодів та назв відходів, призначений для використання в державній статистиці з метою надання різнобічної та обґрунтованої інформації про утворення, накопичення, обробку (переробку), знешкодження та видалення відходів.

На схемі (рис. 1.1) представлений взаємозв'язок основних термінів.

Джерела та класифікація твердих відходів

Конкретні причини утворення відходів досить різноманітні, але є два головних джерела їх утворення – це відходи виробництва та відходи споживання

Відходи виробництва утворюються:

– із залишків сировини, матеріалів і напівфабрикатів, які утворилися в процесі виготовлення продукції та втратили повністю або частково свої споживчі властивості;

- з продуктів фізико-хімічної переробки сировини, з продуктів видобутку і збагачення корисних копалин, одержання яких не є метою виробництва, але можуть бути використані в народному господарстві як готова продукція після доробки або як сировина для переробки;
- із речовин, які уловлюються при очищенні технологічних газів і вод, до них належать осади з сухих і мокрих електрофільтрів, мул та шлами.



Рис. 1.1. Схема взаємозв'язків основних термінів
(за В.В. Орфановою, 2010)

Відходи споживання – утворюються з виробів або матеріалів, які були у використанні та які в результаті фізичного і морального зносу втратили свої споживчі властивості.

Взагалі відходи можна класифікувати за різними ознаками.

За джерелами утворення відходи поділяються на відходи виробництва та відходи споживання. Дана класифікація сьогодні є найбільш загальною і охоплює велику кількість різноманітних відходів. Номенклатура всіх відходів за цією класифікацією представлена в табл. 1.1, а детальна класифікація відходів виробництва представлена на табл. 1.2.

За можливостями утилізації відходи класифікуються на відходи, що використовуються та відходи, що не використовуються. До відходів, що можуть бути використані, належать такі, які використовуються в народному господарстві як сировина (напівфабрикат) або як домішок до неї при виробництві продукції, а також як паливо, корм або добрива. До відходів, що не використовуються, належать такі, які на даний час не можуть бути використані через відсутність капіталовкладень, споживачів продукції, які не можуть бути використані на сучасному рівні розвитку науки і техніки або їх використання економічно недоцільне.

Таблиця 1.1

Класифікація відходів за джерелами утворення
(за В.В. Орфановою, 2010)

Відходи	
<i>виробництва</i>	<i>споживання</i>
- видобуток та збагачення корисних копалин	- металобрухт
- енергетика	- відпрацьовані нафтопродукти
- металургія	- макулатура
- хімія та коксохімія	- сировина полімерна вторинна
- нафтопереробка в нафтохімія	- матеріали текстильні вторинні
- машинобудування та металообробка	- шини зношені
- лісозаготівля, деревообробка, целюлозно-паперове виробництво	- склобій
- легка промисловість	- ртутні опади
- будівельна індустрія та будматеріали	- осади з відстійників
- агропромисловість	- сміття побутове

За ступенем впливу на оточуюче середовище відходи поділяються на шкідливі та нешкідливі. До шкідливих відносять відходи, які містять шкідливі речовини, що мають небезпечні властивості (токсичність, вибухонебезпечність, пожежонебезпечність, високу реакційну здатність), або збудників інфекційних хвороб, або які можуть становити безпосередню чи потенційну небезпеку для довкілля та здоров'я людини самостійно або при контакті з іншими

речовинами. Інші відходи виробництва належать до нешкідливих і можуть бути використані повторно в процесі виробництва або потрапляти в навколишнє середовище не завдаючи йому шкоди.

Таблиця 1.2

Детальна класифікація відходів виробництва

Пор. №	Промислові відходи виробництва
1	Осади очисних споруд і шлами
2	Відходи шкіряні
3	Нафта і нафтопродукти
4	Луги
5	Паперові відходи
6	Метали
7	Легкозаймисті рідини
8	Лакофарбові вироби
9	Деревні відходи
10	Зола, шлаки, горіла земля
11	Кислоти
12	Відходи харчові
13	Пластмаси
14	Текстильні відходи
15	Гума та гумотехнічні вироби
16	Відходи будівельні

2. ОСНОВИ РАЦІОНАЛЬНОГО ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ

Основні принципи природокористування

Вирішення проблеми охорони оточуючого середовища полягає в ефективній діяльності всієї системи виробництва, пов'язаної з залученням відходів в промислову переробку. Це залежить від раціонального розміщення мережі спеціалізованих підприємств і організацій, які здійснюють заготівлю, переробку та використання вторинної сировини. Структура, масштаби та розміщення підприємств по утилізації відходів залежить від спеціалізації галузей, об'ємів місцевих ресурсів і ефективності функціонування цих виробництв.

Гармонійне виробництво і споживання відповідно до оточуючого середовища повинні базуватися на основних законах природи. Доречно навести наукове визначення наукової кризи, надане Н.Ф. Реймерсом: "Екологічна криза – це напружений стан взаємовідносин між людством і природою, який характеризується невідповідністю розвитку продуктивних сил і виробничих відносин у суспільстві та ресурсоекологічними можливостями біосфери". Безсумнівно, прообразом прогресивної технології необхідно вважати замкнутий кругообіг речовин у природі. Цей кругообіг проходить за окремими біологічними циклами, що можна представити у вигляді схеми, яка називається екологічною пірамідою Елтона (рис. 2.1).

Кругообіг речовин у народному господарстві за основними ознаками аналогічний кругообігу речовин в природі і його також можна представити у вигляді схеми, яка має аналогічну структуру (рис. 2.2).

Якщо порівняти дані дві схеми, то можна помітити, що кругообіг речовин у промисловості має такі ж самі стадії, що й кругообіг речовин у природі. В одному випадку джерелом є сировина, природні ресурси, а в другому – енергія та приток речовин у біосферу в процесі геологічної еволюції.

Кругообіг речовин у господарстві. Внаслідок видобутку та первинної переробки сировини стає можливим виробництво засобів виробництва, а потім і продуктів споживання, всього того, що використовує людина. На кожному з цих етапів утворюються виробничі та побутові відходи, частіша яких направляється на переробку і є вторинною сировиною. Залишок повертається в оточуюче середовище у вигляді неутилізованих безповоротних відходів.

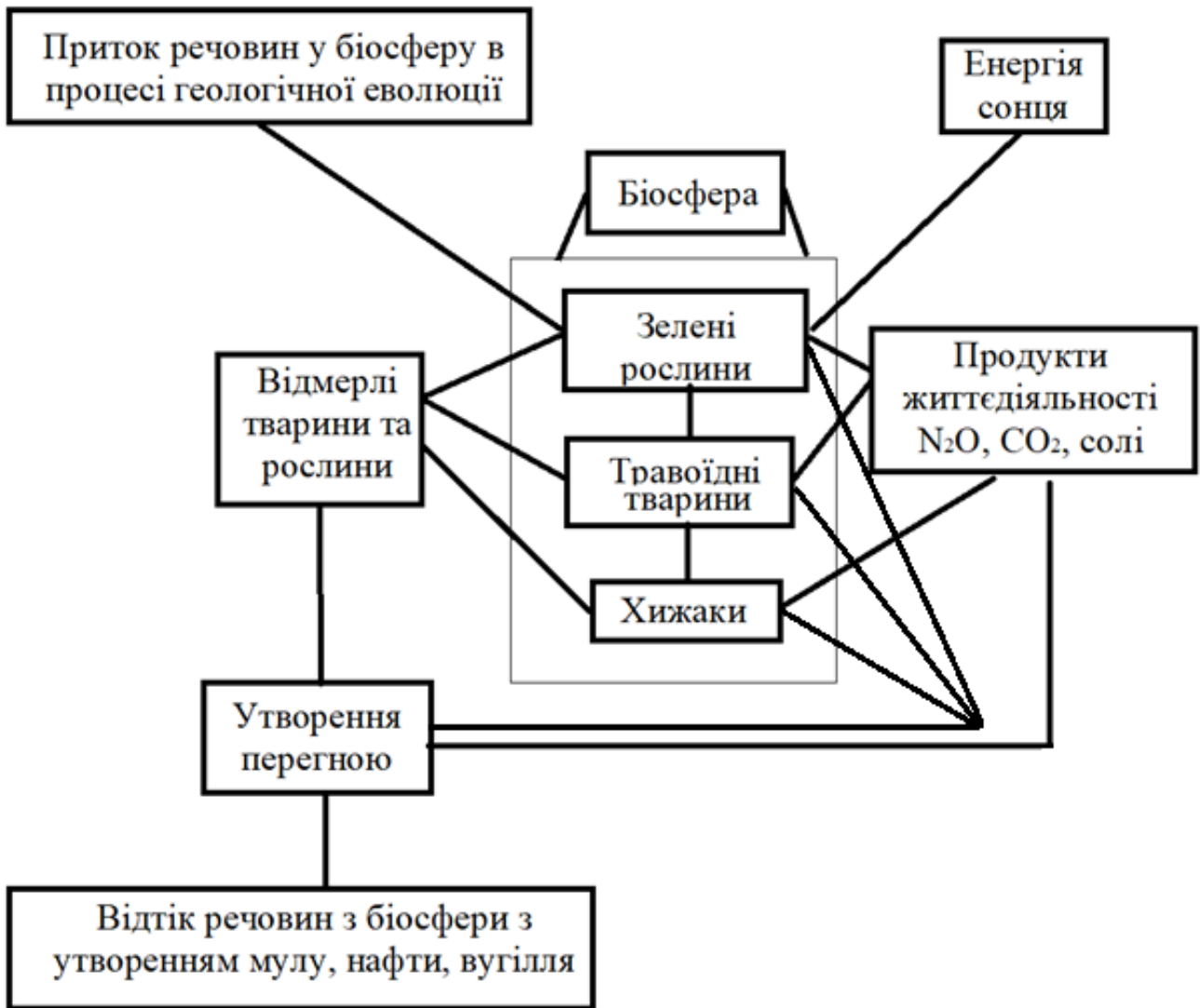


Рис. 2.1. Екологічна піраміда Елтона
(за В.В. Орфановою, 2010)

Кругообігу речовин у природі. Завдяки енергії сонця та фотосинтезу, розвішаються зелені рослини, які є поживою для тварин. У свою чергу, ці тварини є поживою для хижаків. На кожному з цих етапів відмерлі тварини та рослини утворюють перепий (свого роду вторинна сировина), який необхідний для відновлення біосфери. Одночасно відбувається відтік речовин із біосфери з утворенням мулу, нафти, вугілля, торфу, що можна віднести до відходів, які не використовуються природою, тобто до безповоротних відходів.

Для кругообігу речовин у природі характерний дуже високий рівень замкнутості, який дорівнює 98–99 %.

Сучасна технологія виробництва є незамкнутою, а відкритою, яка нераціонально використовує природні ресурси та утворює значні об'єми відходів. Рівень її замкнутості складає всього 1–2 %. Якщо брати за основу закони природи, то рівень замкнутості сучасних виробництв повинний бути значно вищий.

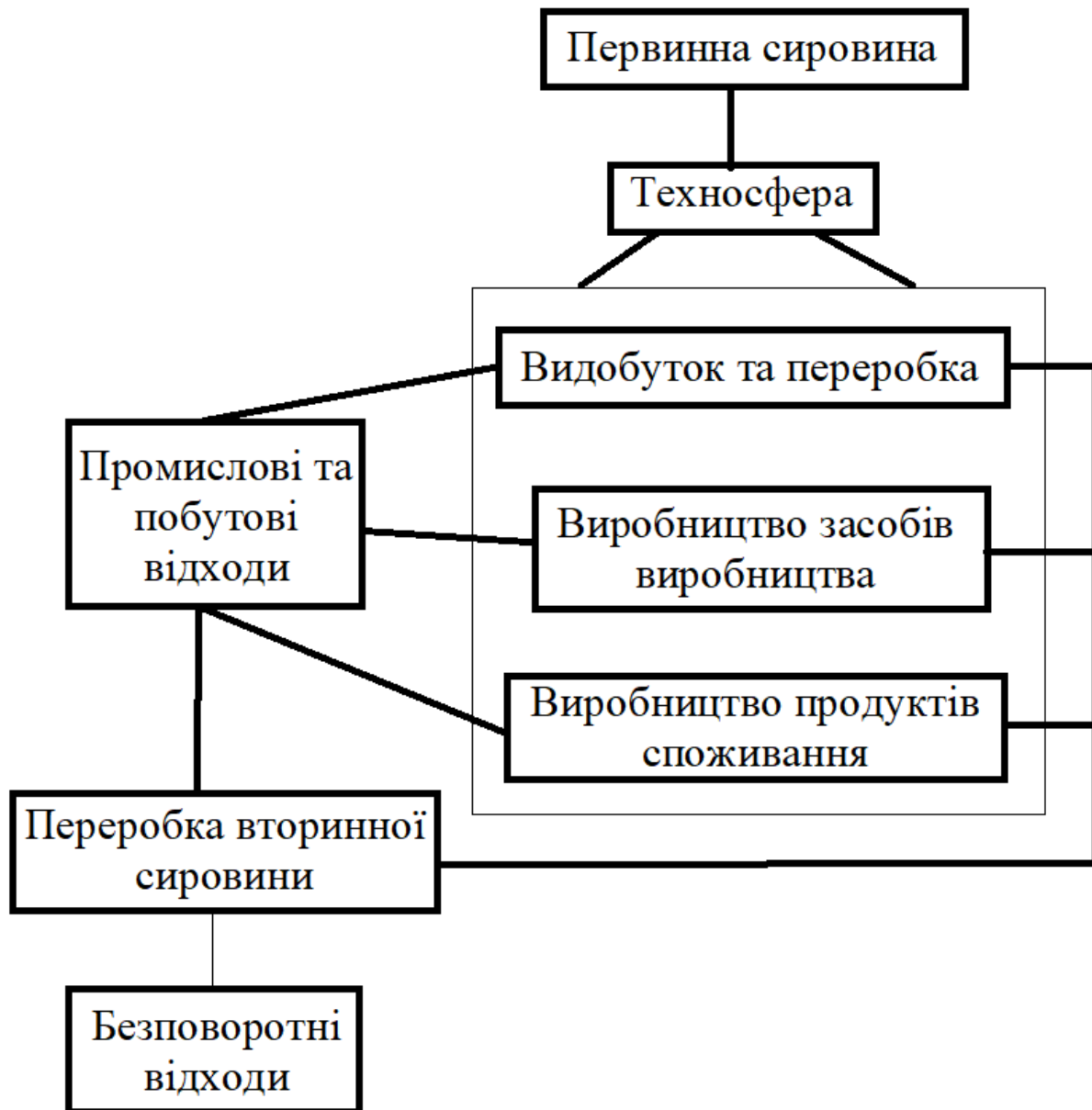


Рис. 2.2. Кругообіг речовин у народному господарстві
(за В.В. Орфановою, 2010)

Для підвищення рівня замкнутості сучасних виробничих систем необхідно вирішити ряд невідкладних завдань. Поряд з технічними та екологічними проблемами утилізації відходів необхідно вирішити економічні та організаційні питання, доцільно посилити економічну зацікавленість підприємств в раціональному використанні сировини, в тому ж числі й відходів, враховувати відходи в балансах і планах розподілу сировини, матеріалів та палива, слід створювати спеціалізовані підприємства по переробці промислових відходів в тих районах, де утворюється їх значна кількість.

Основним напрямком зниження рівня шкідливої дії па оточуюче середовище існуючих виробництв є обладнання їх додатковими

спорудами та пристроями, які зменшують викиди шкідливих речовин без впливу на основний технологічний процес. Вони можуть бути розміщені в різних точках технологічної лінії на будь-якому етапі формування забруднень.

Вагому роль у розширенні можливостей утилізації відходів відіграє правильна організація служби інформації. У зв'язку з цим необхідно відзначити досвід деяких європейських країн по створенню спеціальних бюро або контор, які займаються обміном відходів. Досвід роботи таких бюро свідчить про доцільність їх організації, а ефективність їх діяльності залежить від наступних факторів:

- ціни на традиційні сировинні матеріали;
- вартості відходів;
- вартості обробки відходів порівняно з вартістю їх ліквідації
- наявності прийнятних технологічних процесів по їх переробці;
- потреби ринку в продукції, яка виробляється на основі відходів.

Раціональне та комплексне використання сировини

Необхідно ще раз підкреслити складність та багатоплановість проблеми знешкодження та утилізації відходів промисловості. У зв'язку з постійним нагромадженням великих мас твердих відходів, їх слід розглядати як важливі вторинні ресурси. В основу їх використання повинний бути покладений принцип раціонального використання сировини в цілому. Існує два основних підходи до розробки промислових технологій, які базуються на даному принципі: комплексне вилучення корисних копалин і комплексна переробка сировини.

Питання комплексного вилучення компонентів із мінеральних ресурсів найбільш актуальне для гірничо-видобувних і переробних підприємств, що при відповідній організації виробництва дає суттєвий економічний ефект. У загальному вигляді комплексне вилучення компонентів із мінеральних ресурсів застосовується в кольоровій металургії. Наприклад, коефіцієнт комплексного використання міднорудної сировини досягає 65 %. При цьому забезпечується супутнє вилучення молібдену, паладію, селену, миш'яку, телуру. При комплексному використанні поліметалічних руд вилучають до 20 компонентів.

Другий підхід – комплексна переробка сировини – передбачає відходи основного виробництва використовувати для одержання продукції в іншій галузі промисловості. Комплексну переробку

сировини можна розглянути на прикладі металургійної промисловості. Основним видом твердих відходів у даній галузі є шлаки, із яких можуть бути виготовлені облицювальна плитка, матеріал для дорожнього будівництва та інші будівельні матеріали. Особливої уваги заслуговує в цілому проблема використання відходів мінерального походження в будівництві та промисловості будівельних матеріалів. Значним резервом сировини для будівельних матеріалів є зола та шлаки багатьох ТЕС. Сланцеві породи териконів Донбасу можуть бути сировиною для виробництва добрив.

Існує ще одна можливість раціонального використання сировини – повторна переробка ресурсів. На даний час в різних країнах світу повторне використання металу становить лише 50 %.

За даними, в США сучасне повернення металу на повторне використання складає (%): Al – 11,7; Fe – 42,6; Cu – 40,9; Ni – 19,1; Au – 15,9; Be – 27,9; Sn – 20,4; Pb – 40,0; Zn – 27,0. Очевидно, що є широкі можливості подальшого розширення повторного використання ресурсів.

Основні принципи створення маловідходних та безвідходних виробництв

Виходячи з основного закону природи про замкнутий кругообіг речовин у природі, найбільш раціональним шляхом використання мінеральної сировини є створення безвідходних технологій. Проте, це безумовно потребує великої підготовчої роботи, що пов'язано із створенням принципово нових процесів переробки сировини та відходів. Тільки при узагальненні даних про шляхи використання кожного виду відходів можна створити більш складні і комплексні системи взаємопов'язаних виробництв, які би дозволили раціонально використовувати сировину та відходи.

Безвідходна технологія – це практичне застосування знань, методів і засобів для забезпечення найбільш раціонального використання природних ресурсів.

Виходячи з цього положення, можна виділити декілька основних напрямків діяльності, які забезпечують здійснення принципів безвідходної технології:

- створення та впровадження процесів комплексної переробки сировини;
- створення та впровадження принципово нових технологічних процесів без утворення відходів;

- переробка всіх видів відходів виробництва та споживання з одержанням товарної продукції;
- створення та випуск нових видів продукції з врахуванням можливості повторного їх використання;
- створення та впровадження замкнених систем промислового водопостачання;
- використання осадів очисних споруд;
- створення безвідходних територіально-промислових комплексів і економічних регіонів.

Замкнений цикл рециркуляції природних ресурсів

На основі принципів раціонального та комплексного використання сировини, створення маловідходних та безвідходних технологій може бути складений замкнений цикл рециркуляції природних ресурсів. Спрощено цей цикл можна представити схемою: ресурси – виробництво – споживання – вторинні ресурси.

Основним джерелом природних матеріалів є оточуюче природне середовище. Розробляючи корисні копалини, використовуючи водні ресурси, заготовляючи рослинну сировину, у тому числі ліс, збираючи врожай, людина одержує необхідну сировину для подальшої переробки. Природні матеріали також можуть бути використані і як готова продукція (наприклад, вугілля). При видобутку та необхідній обробці природних матеріалів утворюються відходи. Всі відходи, що утворюються на кожній стадії переробки, поділяються на безповоротні відходи, які повертаються в оточуюче середовище у вигляді звалищ, відвалів, накопичувачів і полігонів, та відходи, які можуть бути спрямовані на переробку як вторинна сировина.

Подальший шлях природних матеріалів проходить через процеси переробки сировини, одержання напівфабрикатів та процеси їх переробки. Кожний з цих станів завершується випуском готової продукції, яка поступає безпосередньо до сфери споживання, а також відходами виробництва. Переробка вторинної сировини може проходити через такі ж самі стадії, що і переробка первинної сировини. При цьому аналогічно утворюються вторинна сировина, безповоротні відходи і, само собою розуміється, виробляється готова продукція. Готова продукція надходить до сфери споживання. Відпрацювавши фізично і морально, вся готова продукція рано чи пізно стає відходом споживання. Частина з нього у вигляді відходів, що не використовуються, вивозиться на звалища. Друга же частина

збирається, заготовлюється та направляється на переробку як вторинна сировина. До того ж переробка відходів споживання може проходити такі ж самі стадії, що й переробка відходів виробництва. Такий загальний вигляд має спрощена схема замкнутого циклу ресурсокористування та рециркуляції природних ресурсів (рис. 2.3).

Таким чином, основний спосіб вирішення проблеми зменшення шкідливого впливу відходів на оточуюче середовище – це, по-перше, раціональне та комплексне використання природних ресурсів і, по-друге, створення маловідходних та безвідходних виробництв.

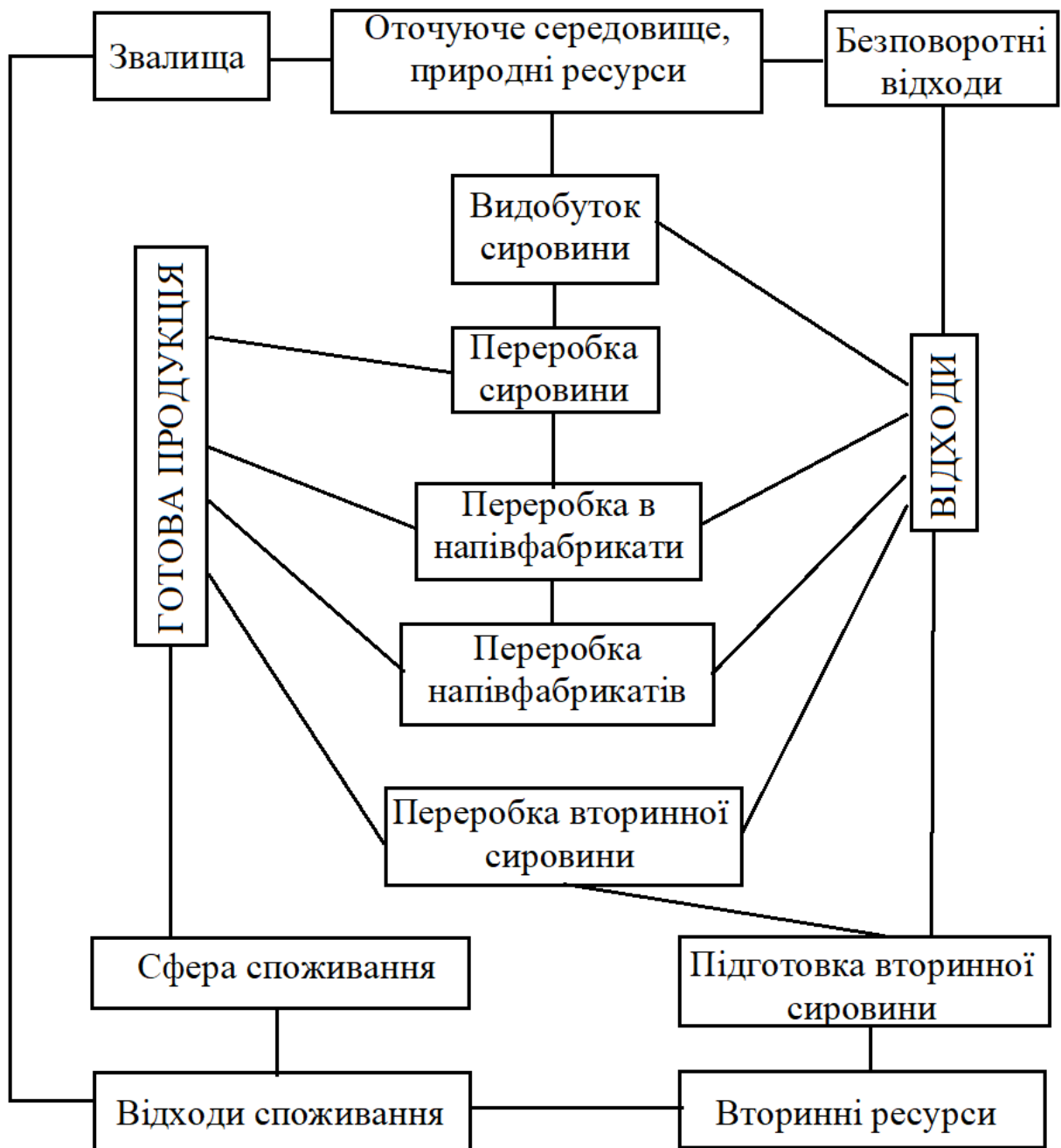


Рис. 2.3. Принципова схема рециркуляції природних ресурсів (за В.В. Орфаною, 2010)

3. ЗБЕРІГАННЯ ВІДХОДІВ

Незважаючи на наявність розроблених технологій утилізації відходів, рівень їх використання все ще залишається досить низьким. Тому особливе значення в проблемі охорони оточуючого середовища займають питання зберігання відходів. Основними способами зберігання та складування відходів є: складування відходів в золошлаконакопичувачах в шламосховищах, складування відходів в об'ємах виробок, складування відходів у глибинах моря. Окреме питання становить зберігання радіоактивних і токсичних відходів, що вимагає дотримання спеціальних вимог та норм.

Зберігання відходів у золошлаковідвалах та шламонакопичувачах

Під відвали різних відходів відводяться досить великі земельні площі, у зв'язку з чим виникає питання ефективного використання *земельних ресурсів*. Вирішення цього питання при організації золошлаковідвалів та шламосховищ можливе за такими напрямками: зневоднення та суха укладка хвостів із закріпленням їх в'язучими матеріалами та збільшення об'єму шламонакопичувачів шляхом нарощування дамб.

Збільшення висоти складування відходів дозволяє зменшити потребу в земельних площах в 8–10 разів. Для різних способів складування і різних відходів оптимальна висота відвалів знаходиться в межах 30–65 м. Перспективним напрямком є дослідження можливості змішування пульпи з земельними домішками, які сприяють подальшому росту різних культур, що дозволяє значно здешевити рекультивацію шламонакопичувачів.

Збільшення висоти відвалів, з одного боку, дозволяє зменшити території для складування, з другого боку, створює ряд проблем – збільшується ймовірність аварій, особливо в сейсмічних зонах. Як приклад можна навести аварію, яка відбулася в 1983 р. на шламосховищі Стебниківського калійного комбінату Львівської області, коли шлами прорвали дамбу і утворили ціле озеро відходів, що повністю отруїло Дністер, одну із самих чистих рік Європи на той час. При будівництві дамб бажано застосовувати відходи скельних розкривних порід або закріплювати схили в'язучими матеріалами з полімерами і бітумними емульсіями.

При упорядкуванні шламонакопичувачів особливу увагу необхідно приділяти токсичним шлакам і шламам, які розчиняються у

воді, у зв'язку з цим шламонакопичувачі відрізняються специфікою протифільтраційних засобів, які повинні бути виконані з матеріалу інертного або стійкого по відношенню до агресивної дії хімічно активних або токсичних шламів.

Питання нормативного забезпечення складування та захоронення відходів дуже гостро стоїть в багатьох країнах. В основному ці норми зводяться до детальною вивчення геологічних і гідрогеологічних умов. В першу чергу при виборі місця складування та захоронення відходів необхідно визначити характеристики водоносних шарів на території розташування полігону, швидкості потоку та напрямку течії підземних вод, глибини залягання водотривких горизонтів.

При плануванні та проектуванні заходів по знешкодженню, складуванню та захороненню відходів у нашій країні користуються спеціальними нормативними документами. Санітарні правила є основним проектним документом, який регламентує вимоги до вибору місць захоронення відходів. Правила містять вказівки і основні положення щодо вибору, влаштування та експлуатації полігонів складування відходів, які не підлягають вторинній переробці, тобто охоплюють всю проблему зберігання та захоронення відходів. У відповідності до них вибір місця розташування полігону проводиться Виконкомами місцевих Рад при погодженні з закладами санітарно-епідеміологічної служби, басейновими інспекціями та геологічними службами.

Проект полігону захоронення відходів повинен включати наступні розділи: геолого-гідрологічний опис з обґрунтуванням вибору площі будівництва; технологічний розділ з розрахунком ємності та описом технологічної схеми з врахуванням послідовності будівництва, з описом режиму роботи, з розрахунком потреб експлуатаційного персоналу, механізмів і машин, з пропозиціями по рекультивації ділянок після закриття полігону; генеральний план ділянки; вертикальне планування; благоустрій; спеціальні природоохоронні споруди: канали, водотривкі основи; архітектурно-будівельний розділ; санітарно-технічний розділ; електротехнічний розділ; основні техніко-економічні показники; загальний кошторис. Обов'язково складається "Паспорт полігону", який відображає хімічний склад, групу ґрунтових вод та атмосферного повітря в районі полігону, а також відходів, які підлягають захороненню на полігоні. Контроль за санітарним утриманням території полігонів повинна проводити санітарно-епідеміологічна станція.

Складування відходів в об'єми виробок

На земній кулі щорічно переробляється за даними ООН 2–3 трлн т гірських порід. Одним із методів складування твердих відходів їх переробки є метод захоронення їх в об'єм шахт, закладка відходами кар'єрів і ярів, що можна вважати одним з видів раціонального природокористування. Захоронення відходів під поверхнею землі дозволяє зменшити забруднення земної поверхні, зменшити відчуження цінних земель. Проте, воно несе в собі потенційну загрозу забруднення підземних вод і надр, в тому числі й родовищ корисних копалин. Внаслідок цих факторів питання підземного захоронення відходів в кожному окремому випадку вимагає спеціального вивчення. Особливо це стосується сейсмічно небезпечних районів і платформних областей, де у верхніх структурних горизонтах сформовані основні артезіанські басейни.

Деякий досвід є в нашій країні, наприклад, в Донбасі, де в шахти закладаються породи териконів.

Складування відходів у глибинах моря

Сучасний рівень залучення морських ресурсів до сфери господарської діяльності дозволяє розглядати питання про можливість складувати деяких видів твердих відходів у глибинах моря. При вивченні даної проблеми необхідно знати фізико-океанографічні та екологічні особливості моря та можливі наслідки впливу відходів на морське середовище. Необхідно зазначити, що ріками щорічно виноситься тільки в Чорне море приблизно 100 млн т твердої маси стоків. Це дає підставу розглядати захоронення відходів, хімічно інертних по відношенню до морської води, як можливий в цілому спосіб захоронення відходів. Але при захороненні відходів в морі необхідний суворий контроль і регулювання процесу складування відходів, щоб запобігти можливих негативних наслідків.

Взагалі процес захоронення відходів у глибини моря здійснюється за допомогою трубопроводів, суден, барж, контейнерів безпосередньо поблизу узбережжя. Безпосередньо в прибережній зоні здійснюється також скидання різних шлаків та об'ємних предметів. З метою запобігання забруднення моря твердими відходами їх спресовують в тюки та брикети і потім заключають в контейнери. В залежності від виду відходів, їх токсичності та інших умов використовують залізні, залізобетонні і пластмасові контейнери, а іноді відходи змішують з бетоном.

Механічне забруднення водоймищ будівельним сміттям, шлаками, шламами, відвалами ґрунту одночасно із скиданням стічних вод веде до порушення біологічних процесів. Шлаки та шлами при скиданні забирають значну кількість кисню, що дуже сильно впливає на розвиток живих організмів. Шкідливий вплив за рахунок зменшення кисню у воді становить 75 % від загального шкідливого впливу твердих відходів на морське середовище. А 25 % лишається на токсичність та інші фізико-хімічні властивості твердих відходів.

У зв'язку з чим в останній час вивчається можливість використання значних глибин і сірководневих „мертвих зон“, як місця складування деяких видів твердих відходів, що дозволить вирішити проблему захоронення відходів в глибинах моря з мінімальним шкідливим впливом на біоресурси моря. Акумуляція шлаків і шлаків повинна обов'язково проводитися нижче кисневої зони.

Проблеми зберігання радіоактивних відходів

Проблема поводження з радіоактивними відходами та захисту навколишнього середовища від радіоактивного забруднення є одною з найважливіших проблем сьогодення. Високоактивні та α -випромінюючі відходи включають в себе високорадіоактивні продукти переробки відпрацьованого палива та інші відходи з аналогічними характеристиками. Відпрацьоване паливо також в ряді країн розглядається як високорадіоактивні відходи, які необхідно ізолювати від біосфери.

Головним напрямком вирішення проблеми остаточного захоронення високоактивних відходів, а також відходів, які містять гранично допустимі концентрації α -випромінюючих радіонуклідів, є видалення їх в глибокі геологічні формації. Цілий ряд держав (Великобританія, Німеччина, Швейцарія, Швеція) мають намір захороняти в глибокі геологічні формації також низько- та середньоактивні відходи.

Дослідження проводяться по двох основних напрямках:

1. одержання прямих підтверджень того, що сховище може бути споруджене, експлуатуватися, а потім закрито безпечним для людей та довкілля шляхом;

2. одержання підтверджень, що сховище не буде небезпечним для людини та навколишнього середовища протягом подальших тисяч років після захоронення.

У нашій державі всі роботи з радіоактивними відходами регламентуються Законом України "Про поводження з радіоактивними відходами", прийнятим в 1995 р.

Слід зауважити, що існують деякі інші концепції, які є альтернативними концепції підземного захоронення радіоактивних відходів. Вони включають трансмутацію вихідних радіонуклідів у короткоживучі, видалення радіоактивних відходів у космічній простір, захоронення в льодовому покриві Землі, видалення в осадові формації океанічного дна. Виконані дослідження та економічні оцінки показують, що серед цих концепцій на серйозну увагу заслуговує тільки остання. Суть її полягає в тому, що контейнер з радіоактивними відходами занурюють на глибину 200–300 м в донні осади. Затверділа форма відходів, контейнер та донні осади забезпечують утримування радіонуклідів, а океанічна вода забезпечить відповідне розбавлення та дисперсію у випадку розгерметизації контейнера. При цьому, товща води в 5 км, як сподіваються, буде достатньою для забезпечення екологічної безпеки зберігання відходів. Але дана концепція потребує науково-технічних розробок на предмет можливості її існування з точки зору охорони навколишнього середовища.

На даний час основна перспектива вирішення проблеми остаточного захоронення високорадіоактивних та α -випромінюючих відходів – це використання глибоких геологічних формацій в гранітних, глинистих або сольових породах.

Особливості зберігання токсичних відходів

Зберігання токсичних відходів регламентується рядом існуючих нормативних документів і визначається в першу чергу класу небезпечності відходів. Токсичні відходи, які утворюються в технологічних процесах виробництва, повинні розміщатися в спеціальній тарі:

- металевих контейнерах відходи першого класу небезпечності;
- у поліетиленових мішках відходи другого класу небезпечності;
- у паперових мішках відходи третього класу небезпечності.

Тару з відходами зважують, вносять в журнал обліку відходів, а потім доставляють на склад, де зберігають для подальшого транспортування на утилізацію, знешкодження або захоронення. Відходи четвертого класу збирають на майданчику у вигляді куп, звідки їх доставляють на місце утилізації або зберігання.

На кожному підприємстві, де утворюються небезпечні відходи, обов'язково мають бути інструкції по збиранню, зберіганню, тарі-упаковці та транспортуванню відходів та інструкції з техніки безпеки при поводженні з небезпечними відходами.

Нагромадження та зберігання токсичних відходів на території підприємства допускається тільки тимчасово і як виняток. Всі небезпечні відходи підлягають зберіганню та захороненню на спеціальних полігонах з дотриманням спеціальних вимог по їх облаштуванню. Знешкодження відходів в умовах полігону здійснюється трьома доступними методами: спалюванням, нейтралізацією та захороненням.

Методика поводження з токсичними відходами залежить від їх класу небезпечності та фізико-хімічних характеристик. Захоронення твердих та пилоподібних відходів, що містять нерозчинні у воді токсичні речовини II–III класу небезпеки, здійснюють у котлованах. Відсипку відходів у котлованах проводять з пошаровим їх ущільненням. Тверді та пастоподібні відходи, що містять розчинні у воді токсичні речовини II–III класу небезпеки, підлягають захороненню у котлованах з ізоляцією дна і бокових стінок ущільненим шаром глини товщиною їм.

Для захоронення відходів, що містять слаборозчинні токсичні речовини I класу небезпеки, повинні бути прийняті додаткові заходи, спрямовані на попередження їх міграції, зокрема. Захоронення невеликих кількостей водорозчинних відходів, що містять надзвичайно небезпечні речовини I класу, виконуються в котлованах у контейнерній упаковці в сталевих балонах з товщиною стінок 10 мм, що поміщають в бетонну коробку. Заповнені бетоном котловани ізолюють ущільненим шаром ґрунту товщиною 2 м, після чого їх покривають водонепроникним покриттям з гудрону, швидкотвердіючих смол, цементогудронів.

Рідкі відходи, що містять речовини I–III класів небезпеки, перед вивозом на полігони слід зневоднювати до пастоподібної консистенції безпосередньо на підприємстві. Захоронення відходів у рідкому стані заборонено.

Кожний полігон для токсичних відходів обов'язково має паспорт та інструкцію, де чітко визначені види токсичних відходів, які підлягають прийому на даний полігон.

4. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ

Класифікація методів переробки відходів

Різноманітність видів відходів, значна різниця складу навіть однойменних відходів ускладнюють проблему їх утилізації та переробки. В окремих випадках виникає необхідність пошуку нового шляху вирішення цієї проблеми. Проте для більшості видів основних багатотоннажних відходів на даний час розроблені і частково реалізуються економічно ефективні технології їх утилізації. В той же час різні технології рекуперації базуються на одночасному використанні ряду методів, тільки сукупність яких може забезпечити утилізацію відходів. На рис. 4.1 представлена загальна класифікація основних методів переробки відходів.

Взагалі, для переробки відходів не існує спеціальних методів, а користуються методами, які застосовуються для переробки сировини та виготовлення продукції. Вибір методів залежить від виду відходів і кінцевої мети утилізації, що є складною інженерною задачею.

У цілому методи, які застосовуються при переробці відходів, можна поділити на чотири основні групи: механічні, термічні, методи збагачування, фізико-хімічні. В свою чергу, вони поділяються на ряд методів, які принципово однакові, але відрізняються або технікою виконання, або призначенням.

Механічна обробка. Інтенсивність та ефективність більшості хімічних, дифузійних і біотехнологічних процесів зростає зі зменшенням розмірів кусків і зерен матеріалу, який переробляється. У зв'язку з цим операція зменшення розмірів кусків матеріалу, передуює в більшості випадків власне технологічним операціям переробки. Зменшення розмірів кусків матеріалу досягається головним чином механічним способом, в основному методами дроблення та подрібнення. До механічної обробки відноситься також змішування та класифікація і сортування. Дані операції передують подальшим технологічним процесам, забезпечуючи гомогенність сумішей за складом і розміром зерен.

Метод дроблення. Метод дроблення використовується для одержання з крупних кусків матеріалу, який переробляється, продуктів крупністю більше 5 мм. Дроблення широко застосовується при переробці відходів розкривних порід при відкритих розробках корисних копалин, відвальних шлаків металургійних підприємств,

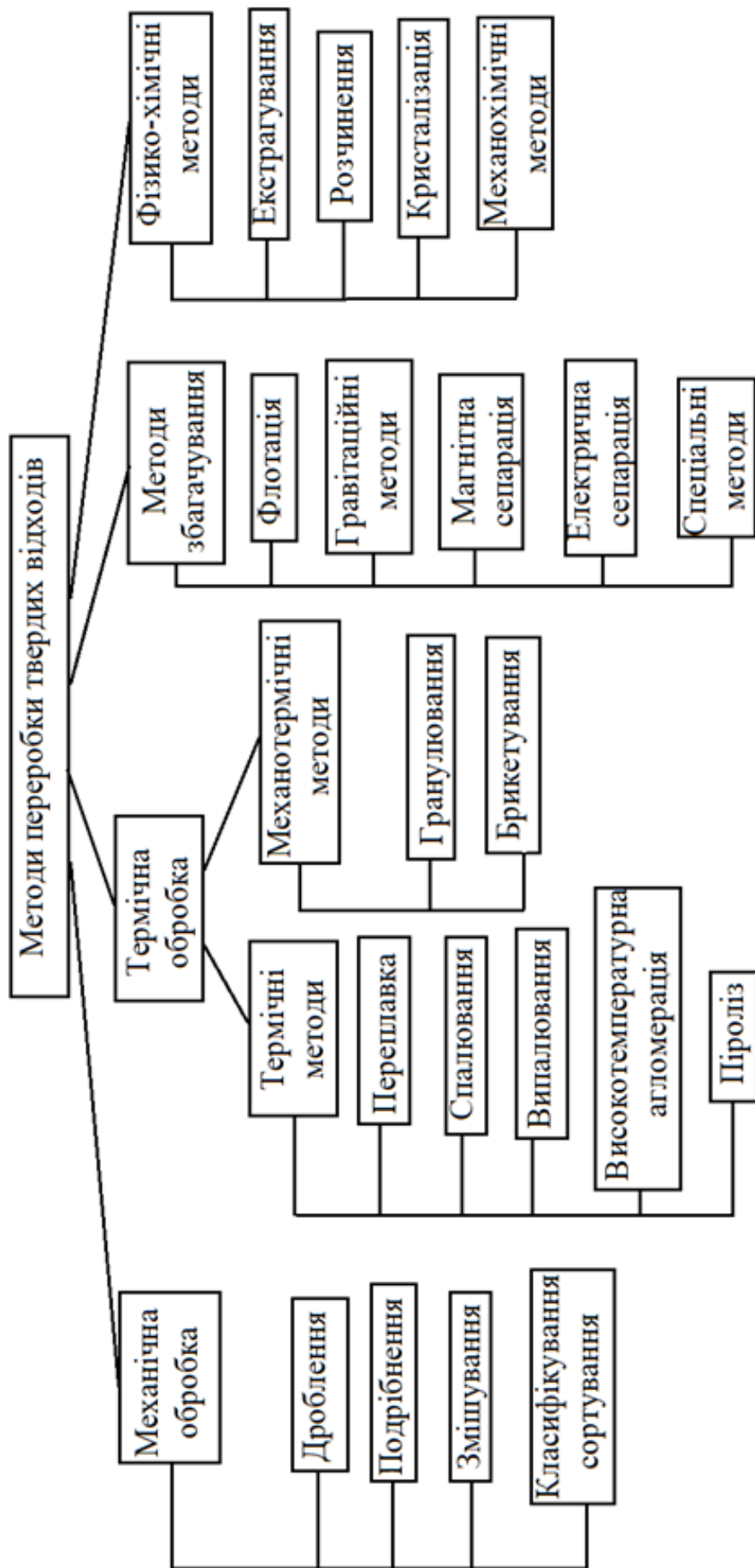


Рис. 4.1. Методи переробки відходів
(за В.В. Орфановою, 2010)

гумових технічних виробів, відвалів галіту та фосфогіпсу, відходів деревини, деяких пластмас, будівельних матеріалів. Основними технологічними показниками дроблення є ступінь і енергоємність дроблення. Ступінь дроблення – це відношення розмірів шматків матеріалу, який підлягає обробці, до розмірів шматків вже обробленого матеріалу. Залежно від розмірів шматків розрізняють стадії крупного, середнього і дрібного дроблення. Характеристика стадій дроблення наведена в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Характеристика стадій дроблення
(за В.В. Орфановою, 2010)

Стадії дроблення	Крупне	Середнє	Дрібне
Діаметр шматків до обробки, мм	1200–500	350–100	100–40
Діаметр шматків після обробки, мм	350–100	100–40	30–5

Енергоємність дроблення характеризується кількістю затраченої енергії на дроблення одної тонни матеріалу до визначених розмірів. Метод дроблення в цілому відноситься до енергоємних процесів. Тому подальший розвиток технічних засобів дроблення спрямований на зменшення їх енергоємності.

Для дроблення більшості видів твердих відходів використовують щоківі, конусні, валкові та роторні дробарки різних тинів. Для руйнування дуже великих агломератів відходів застосовують копрові механізми, механічні ножиці, дискові пили та деякі інші способи (наприклад, вибух). Вибір типу дробарки проводять з врахуванням міцності, пружності та крупності матеріалу, що обробляється, а також від необхідних розмірів кусків продукту і продуктивності. Технологія дроблення може бути організована з використанням або відкритих циклів роботи дробарок, коли матеріал проходить через дробарку лише один раз, або замкнутих циклів, коли продукт повертається в дробарку на дообробку.

Метод подрібнення використовують при необхідності одержання з кускових відходів зернових і дисперсних фракцій крупністю менше 5 мм. Процеси подрібнення дуже поширені в технології рекуперації відходів при переробці порід, що супутньо видобуваються при розробках корисних копалин, при переробці паливних та

металургійних шлаків, відходів збагачування, деяких шлаків і відходів пластмас, піритних огарків, фосфогіпсу та інших вторинних ресурсів.

Найбільш поширеними агрегатами грубого і тонкого подрібнення є стержньові, кульові та ножеві млини (дезінтегратори, дискові і вальцеві млини, бігуни, пневмопушки тощо). Подрібнення деяких типів відходів пластмас і гумовотехпічних виробів проводять при низьких температурах (криогенне подрібнення).

Подрібнюючими тілами в стержньових і кульових млинах є сталеві стержні або чавунні кульки, які поміщуються в корпуси. Стержньові млини, як правило, використовують для грубого подрібнення відходів, де вміст фракцій розміром 0,07 мм в готовому продукті становить 25–30 %. Порівняно з кульовими млинами вони забезпечують більш рівномірний за крупністю продукт при однаковій крупності вихідного матеріалу. Млини з астральним розвантаженням застосовують при тонкому і надтонкому подрібненні. Стержньові та кульові млини використовують у відкритому або замкнутому циклі з класифікатором.

Змішування

Даний метод використовується в практиці переробки твердих відходів для усереднення вмісту дисперсних матеріалів з метою виготовлення на їх основі багатокомпонентних сумішей та одержання різних однорідних мас.

Існують змішувальні механізми періодичної та безперервної дії, які ґрунтуються на застосування механічних, гравітаційних і пневматичних способів перемішування матеріалів і характеризуються різноманітними конструкціями.

Найбільш поширеними змішувачами періодичної дії є барабанні, бігункові, пневматичні, циркуляторні та черв'ячно-лопатеві. До апаратів безперервної дії належать барабанні, вібраційні, гравітаційні, лопатеві, відцентрові змішувачі.

Класифікація та сортування

Процеси класифікації та сортування застосовують для розділення матеріалів по фракціях за крупністю. Вони включають методи грохочення або розсіву кусків (зерен) вихідного матеріалу і методи розділення під дією гравітаційно-інерційних і гравітаційно-відцентрових сил. Класифікація та сортування широко застосовуються як самостійні і допоміжні при безпосередній утилізації та переробці більшості твердих відходів. У тих випадках, коли класифікація має

самостійне значення, тобто має за мету одержання конкретних фракцій матеріалу, її називають сортуванням.

Грохочення, або розсів – це процеси розділення на класи за крупністю різних за розміром кусків або зерен матеріалу при його переміщенні по ніздрюватих поверхнях. Поверхнями можуть бути колосникові решітки, штамповані решета, сітки з дроту, щілинні сита, виконані з різних матеріалів, які характеризуються отворами різної форми і розмірів. Для розсіву використовують грохоти різних конструкцій: ударні, вібраційні, дугові, валкові, резонансні та інші. Для запобігання комкування матеріалів використовують додаткове обладнання. Звичайно розсів проводять до розмірів зерна 3 мм, іноді до 1 мм.

Для розділення твердих матеріалів менших 1–3 мм застосовують класифікатори грубої та тонкої класифікації. Розмір фракцій, що одержують, при грубій класифікації – 0,2–0,5 мм. При тонкій класифікації – 0,07 мм (вміст фракції 80–90 %).

Класифікацію проводять в чашевих спіральних класифікаторах, повітряних сепараторах та на інших установках. Розділення твердих матеріалів у вигляді пульп проводять в гідроциклонах і центрифугах різної потужності та різної конструкції.

Термічні методи

При утилізації та переробці відходів використовують різні методи термічної обробки. Необхідно зауважити, що в процесі термічної обробки можлива зміна хімічного складу матеріалів. Ці методи включають різні способи піролізу (наприклад, відходів пластмас, деревини, гумовотехнічних виробів, шлаків нафтопереробки), способи переплавки (наприклад, відвальних металургійних шлаків, відходів термопластмас, металобрухту), способи випалювання (наприклад, деяких шлаків кольорової металургії, піритних огарків, шлаків і пилу, що містять залізо), способи спалювання багатьох видів твердих відходів на органічній основі. Для термічного знешкодження та обробки відходів використовують камерні, багатоподові, барабанні, циклонні печі.

До термічних методів відноситься також і високотемпературна агломерація. Даний метод використовується при переробці пилу, окалини, шлаків і дрібної рудної сировини в металургійних виробництвах, піритних огарків та інших дисперсних залізовмісних відходів. Для проведення агломерації готують шихту, яка складається

з матеріалу для агломерації та твердого палива (коксівий дріб'язок 6–7 % за масою). Зволожену до 5–8 % шихту розміщують шаром певної висоти на решітках випалювальних візків, що рухаються в агломераційній машині. Запалювання та нагрів шихти при подачі повітря забезпечує її спікання. Процес спікання мінеральних компонентів шихти проходить в умовах горіння твердого палива при температурі 1100–1600 °С. Агломераційні гази виводять під розрідженням.

Спечений агломерат подрібнюють до крупності 100–150 мм в валкових, зубчатих дробарках. Продукт дроблення підлягає просіюванню та охолодженню. Після просіювання фракція менше 8 мм, вихід якої становить 30–35 %, повертається на агломерацію. В практиці високотемпературної агломерації поширені конвеєрні машини з верхнім та нижнім запалюванням шихти і продуктивністю 400–500 т/год.

Механотермічні методи

У практиці рекупераційної технології твердих відходів велике значення мають методи збільшення розмірів дрібнодисперсних частинок без змінення хімічного складу речовини. Це різні способи гранулювання та брикетування.

Метод гранулювання охоплює велику групу процесів формування агрегатів, як правило, кулястої форми або іноді циліндричної з порошків, паст, розплавів або розчинів. Здатність матеріалів при гранулюванні до ущільнення і формування характеризується значеннями коефіцієнтів гранульованості, які пов'язують між собою такі параметри: текучу та вихідну густину матеріалу, що гранулюється, міцність на стиск гранул і тиск початку пластичної деформації.

Гранулювання порошкоподібних матеріалів методом обкочування частіше проводять у ротаційних грануляторах різної конструкції: барабанних, тарілчастих, відцентрових та вібраційних. Існує метод пресового гранулювання, який проводять в валкових машинах різної конструкції, черв'ячних пресах, дискових екструдерах та інших механізмах, які дозволяють одержувати агломерати різної форми і розміру. Деякі порошкові відходи, наприклад, адсорбенти, каталізатори, гранулюють за допомогою таблетувальних машин різного типу. Принцип дії їх базується на пресуванні порошків у матричні канали пуансонами. Окрему групу грануляторів складають

апарати гранулювання порошків у дисперсних потоках. Гранулювання розплавів солей досить обмежене в практиці рекуперації відходів. Гранулювання силікатних розплавів, навпаки, широко використовується в процесах переробки шлаків у чорній і кольоровій металургії та при електротермічному виробництві фосфору.

Метод брикетування дедалі частіше застосовують у практиці утилізації твердих відходів як підготовчий з метою надання відходам компактності, що забезпечує кращі умови їх транспортування, зберігання, а іноді і саму можливість їх переробки.

Брикетування дисперсних матеріалів проводять без в'язучого при тисках більше 80 МПа. На процес брикетування дисперсних матеріалів значний вплив мають склад, вологість і крупність матеріалу, температура, питомий тиск і тривалість пресування. Перед брикетуванням матеріал необхідно класифікувати, при необхідності подрібнити, висушити, охолодити, а також провести ряд інших підготовчих операцій. У практиці брикетування твердих відходів використовують різні пресові механізми. При брикетуванні дисперсних матеріалів найбільш поширені штемпельні, валкові і кільцеві преси різних конструкцій з тиском пресування до 200 МПа.

У кожному випадку для конкретних матеріалів при проведенні конкретних технологічних процесів утилізації відходів застосовують технічні методи та засоби з технічними та технологічними параметрами, обумовленими властивостями відходів і метою переробки.

5. МЕТОДИ ЗБАГАЧУВАННЯ

Збагачування як метод переробки матеріалів

Збагачування – це сукупність процесів первинної переробки твердої сировини з метою вилучення продуктів, придатних для подальшої технологічно можливої та економічно доцільної переробки. До збагачування відносяться процеси, в яких відбувається розділення мінералів без зміни їхнього хімічного складу, структури або агрегатного етапу. Важливість процесів збагачування визначається тим, що металургійні, хімічні та інші виробничі процеси засновані на переробці збагачених продуктів – концентратів. У результаті збагачування одержують два основних продукти: концентрат і хвости. Якщо в сировині є ряд корисних компонентів, то одержують декілька концентратів. Наприклад, при збагачуванні поліметалічних руд, які містять Pb, Zn, Cu, S, одержують відповідно свинцевий, цинковий, мідний і сірчаний концентрати. Збагачування характеризується двома основними показниками: вмістом у концентраті необхідного компонента та його вилученням. При збагачуванні вилучають до 92–95 % корисних компонентів, при цьому концентрація їх підвищується в десятки і сотні разів. Принципові схеми збагачування корисних копалин мають такий вигляд (рис. 5.1–5.3).

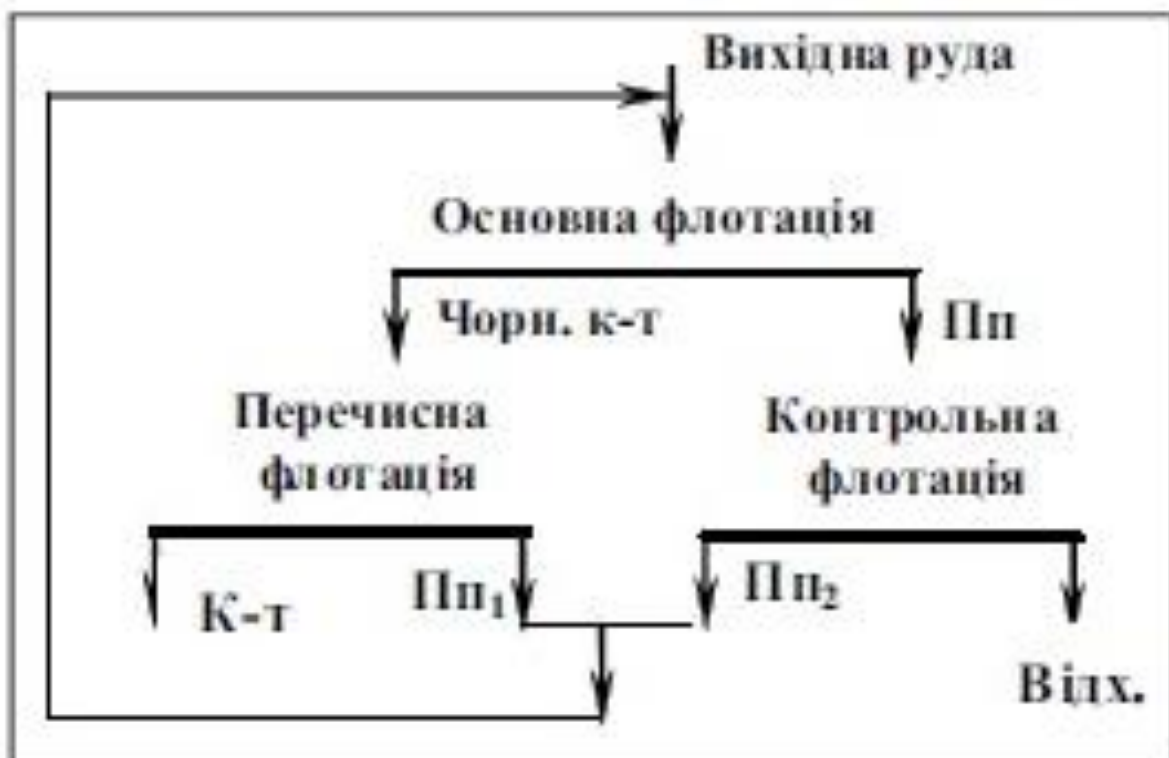


Рис. 5.1. Лінійний спосіб зображення технологічних схем збагачення



Рис. 5.2. Апаратний спосіб зображення технологічних схем збагачення

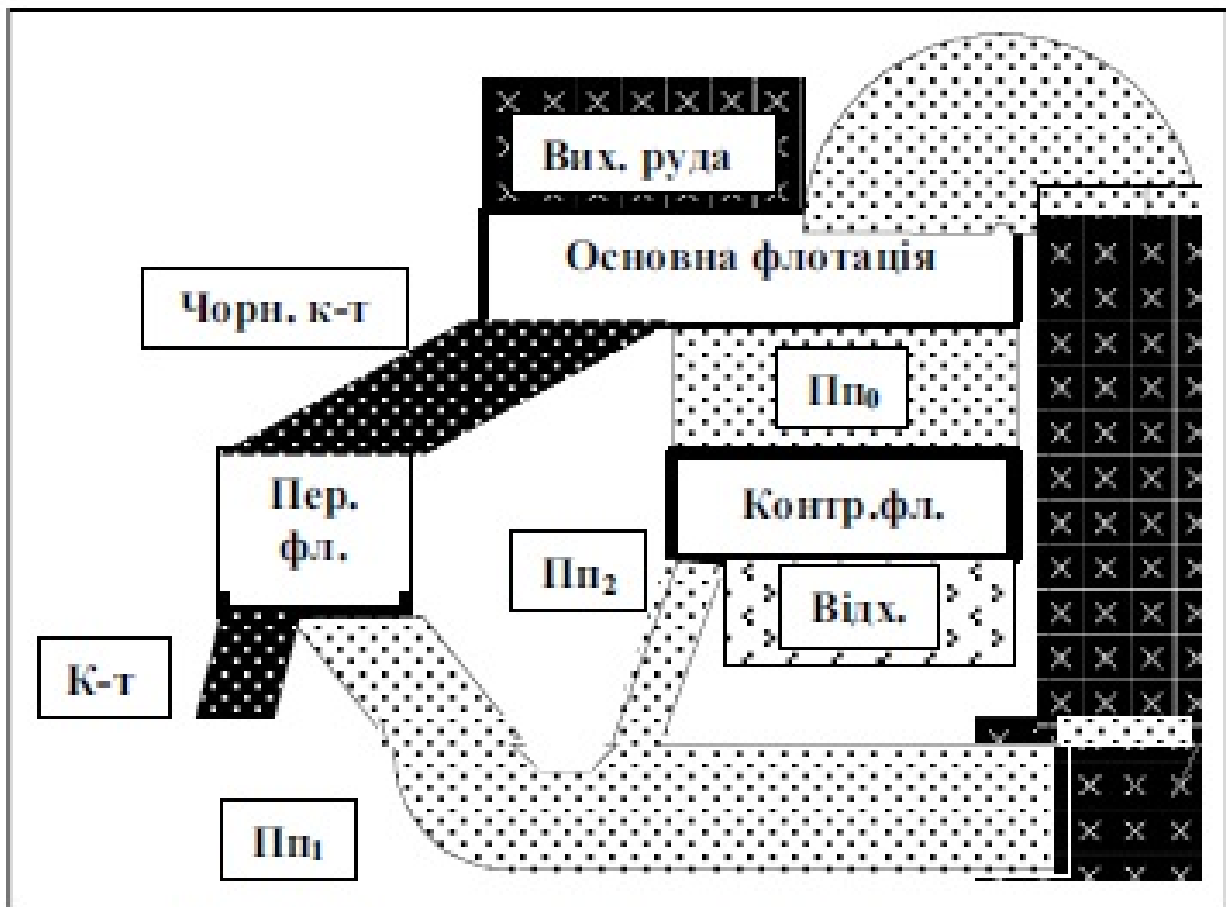


Рис. 5.3. Масштабний спосіб зображення технологічних схем збагачення

Збагачування здійснюють за допомогою ряду послідовних операцій. Спочатку проводиться дроблення і подрібнення вихідного матеріалу, яке здійснюється шляхом кількох стадій. Для дроблення матеріалу до крупності 20–30 мм застосовують дробарки, а тонке подрібнення здійснюється в млинах. Виділення крупних зерен проводиться за допомогою грохотів, а дрібних - в класифікаторах.

Власне збагачування здійснюється на основі використання фізичних і фізико-хімічних властивостей мінералів. Для кожного конкретного матеріалу відпрацьовується своя схема збагачування в результаті проведення лабораторних і промислових досліджень. В практиці переробки та рекуперації твердих промислових відходів використовують різні методи збагачування, які поділяються на гравітаційні, флотаційні, магнітні, електричні та спеціальні.

Одна з важливих екологічних проблем проведення процесу збагачування – це забруднення вод, оскільки процес вимагає застосування різних реагентів і значних об'ємів води для промивки. Дану проблему вирішують за допомогою впровадження систем зворотного водопостачання та більш широкого застосування сухих методів збагачування.

Найбільш поширеними методами збагачування є гравітаційні методи, метод флотації, магнітна та електрична сепарації.

Гравітаційні методи

Гравітаційні методи збагачування базуються на різниці швидкості надтої в рідині або в повітрі частинок різного розміру і густини. До гравітаційних методів збагачування належать метод відсадки, метод збагачування у важких суспензіях, збагачування в потоках на похилих поверхнях і метод промивки.

Метод відсадки. Відсадка – це процес розділення мінеральних зерен за густиною під дією змінних за напрямком вертикальних потоків води (повітря), які проходять через решето від сад очної машини. Методу відсадки підлягають знешламлені, класифіковані матеріали оптимальної крупності 0,5–100 мм для нерудних і 0,2–40 мм для рудних матеріалів. При відсадці крупного матеріалу на решето насипають шар товщиною в 5–10 діаметрів найбільших частинок матеріалу. При відсадці дрібного матеріалу (до 3–5 мм) на решето спочатку насипають шар крупних частинок матеріалу, розмір яких у 3–4 рази перевищує розмір найбільших частинок матеріалу, який збагачується, а зверху насипається шар матеріалу, який підлягає розділенню. Під час відсадки матеріал розшаровується: в нижньому шарі концентруються важкі частинки, у верхньому – легкі, дрібні.

Одержані шари розвантажують окремо. Відсадочні машини мають різні конструкції, розрізняються типом, розмірами та способом пульсацій.

Метод збагачування у важких суспензіях. Процес збагачування у важких суспензіях і рідинах полягає в розділенні матеріалів за густішою в гравітаційному або відцентровому полі в суспензіях або рідинах, густіша якої є проміжною між густиною частинок, які підлягають розділенню. Важкі суспензії – це завислі у воді тонкодисперсні частинки важких мінералів. Як важкі рідини використовують розчини хлориду кальцію і цинку, тетрахлориду вуглецю, тетрабромметану, хлорного олова та інші. Для підтримки стійкості суспензії до неї додають піну (до 3 %) або використовують суміш порошків різної густоти. Найбільш поширеними апаратами збагачування у важких суспензіях є барабанні, конусні, колісні та гідроциклонні сепаратори.

Збагачування в потоках на похилих поверхнях. Процеси збагачування на похилих поверхнях містять збагачування на концентраційних столах, в струминних сепараторах, у шлюзах і підшлюзах, у гвинтових сепараторах.

Збагачування на концентраційних столах характеризується розділенням мінеральних частинок за густиною в тонкому шарі води, яка тече по похилій плоскій поверхні стола. Поверхня стола, в свою чергу, здійснює зворотно-поступовий горизонтальний рух перпендикулярно напрямку потоку води. На столах закріплюють паралельно планки різної висоти і довжини, на яких затримуються відповідні за густиною і розміром частинки матеріалу.

Збагачування в струминних сепараторах відбувається таким чином. Струминні сепаратори мають звужений до низу жолоб або конус, який встановлюється під кутом 15–20°. Пульпу, вміст твердих матеріалів в якій становить 50–60 %, завантажують у верхню частину жолоба. Зменшення відстані між стінками жолоба веде до збільшення висоти потоку від 1,5–2,0 мм до 7–12 мм. Частинки більшої густини концентруються в нижніх шарах потоку води, а меншої – відповідно у верхній шарах. Розділені потоки частинок надходять в окремі приймальні ємності. Продуктивність таких апаратів залежить від крупності і мінерального складу матеріалу, що обробляється.

При збагачуванні на шлюзах, які характеризуються наявністю похилих під кутом 3–15° лотків із закріпленими на дні трафаретами для затримування важких частинок, пульпу подають у верхню частину лотка і пропускають через шлюзи. Існують такі види трафаретів - бруски, кутки, панцерні сітки, тканина. Шлюзи можуть бути рухомими

і нерухомими, глибокого і мілкового заповнення. Апарати мілкового заповнення називають підшлюзами. Легкі частинки пульпи зносяться потоком води через трафарети, а частинки більшої густини затримуються в трафаретах. Після заповнення трафаретів припиняють подачу пульпи і проводять промивку їх водою з подальшим змивом концентрату в прийомні ємкості.

Промивка. Для руйнування і виділення глинистих, піщаних та інших мінеральних, а також органічних домішок з твердих відходів часто використовують процеси їх промивки, які проводять в промивальних машинах різноманітної конструкції. Це гідромонітори, барабанні грохоти, обертові скрубери. Як промивний агент використовують воду, в деяких випадках з домішками ПАР, іноді застосовують пару та різні розчинники.

Флотація

У практиці переробки деяких видів відходів (шламів, металургійних шлаків, рудних та нерудних компонентів відвалів) широко застосовується збагачування методом флотації. Крупність матеріалів, які збагачуються флотацією, як правило, не перевищує 0,5 мм.

Флотація – це процес розділення дрібних твердих частинок, який оснований на різниці їх змочуваності водою. Гідрофобні частинки вибірково закріплюються на границі розділу фаз, як правило газ-вода, і відокремлюються від гідрофільних частинок. При флотації бульбашки газу або краплі масла приліплюються до не змочених водою частинок і піднімають їх на поверхню. У залежності від характеру і способу утворення між фазних границь розрізняють декілька видів флотації: масляна, плівкова, пінна, іонна, електрофлотація.

Масляна флотація. При перемішуванні подрібненого матеріалу з маслом і водою сульфідні мінерали вибірково змочуються маслом і спливають на поверхню води, а залишок породи осаджується. Даний метод в більшості випадків застосовується для збагачування сульфідних мінералів.

Плівкова флотація. Здатність гідрофобних мінеральних частинок утримуватися на поверхні води є основою плівкової флотації. Під час плівкової флотації з тонкого шару подрібненого матеріалу, що знаходиться на поверхні води, випадають гідрофільні частинки.

Пінна флотація. При ліпній флотації оброблені реагентами частинки виносяться на поверхню води бульбашками повітря, утворюючи пінний шар. Стійкість такого шару регулюється

додаванням піноутворювача. Пінна флотація – найбільш поширений метод флотації. В залежності від властивостей мінералів обирається реагентний режим і ступінь подрібнення. Найбільш ефективно цим методом розділяються частинки розміром 0,1–0,4 мм.

Іонна флотація. Для очистки води і вилучення компонентів з розбавлених розчинів розроблений метод іонної флотації, який полягає в тому, що тонкодисперсні осади та колоїдні частинки взаємодіють з флотаційними реагентами і вилучаються бульбашками в піну або плівку на поверхню розчину.

Електрофлотація. Тонкодисперсні бульбашки з частинками мінералів вилучаються при електричному розкладі води і утворенні газоподібних кисню і водню.

Широке використання флотації для збагачування привело до створення різноманітних конструкцій флотаційних машин з камерами великих розмірів до 10-30 м . Флотаційна машина складається з ряду послідовно розміщених камер з приймальними і розвантажувальними пристроями для пульпи. Кожна камера має аеруючі пристрої та пінознімачі.

Машинна сепарація

Магнітне збагачування використовують для відокремлення парамагнітних (слабомагнітних) і феромагнітних (сильно магнітних) компонентів від діамагнітних (немагнітних) складових. До феромагнетиків відносяться, наприклад, такі мінерали, як піротин, титаномагнетит, феросиліцій, сидерит, оксиди заліза та деякі інші. Ряд оксидів, гідроксидів і карбонатів заліза, марганцю, хрому і рідкісних металів відносяться до матеріалів з слабомагнітними властивостями. Різні породоутворюючі мінерали відносяться до немагнітних матеріалів. Слабомагнітні матеріали збагачують у сильних полях (напруженість поля 800–1600 кА/м), сильномагнітні – у слабких полях (напруженість поля 70–160 кА/м).

Магнітні поля промислових сепараторів можуть бути постійними або змінними, іноді застосовують комбіновані магнітні поля. Поведінка зерен матеріалу, який обробляється в постійному магнітному полі, визначається значенням їх магнітної сприйнятливості, а в змінному магнітному полі вона залежить від значення залишкової індукції та коерцитивної сили цих частинок. Як правило, матеріал перед магнітною сепарацією попередньо обробляють: піддають дробленню, подрібненню, грохоченню, знешламленню, магнетизуючому випалюванню. Магнітне збагачування матеріалів крупністю 3–50 мм проводять сухим

способом, матеріалів з розміром частинок менших за 3 мм – мокрим. Технологія магнітної сепарації залежить перш за все від складу матеріалу, який збагачується, і визначається типом сепараторів. Сепаратори розрізняються типом магнітних полів, магнітних систем (закриті, відкриті), способом подачі матеріалу, способом евакуації магнітних компонентів та іншими характеристиками.

У практиці переробки твердих відходів широке застосування знаходять електромагнітні сепаратори, які призначені для відокремлення залізних та інших феромагнітних предметів із розсіпчастих немагнітних матеріалів.

Електрична сепарація

Електрична сепарація базується на різниці електрофізичних властивостей матеріалів. За електропровідністю всі мінеральні частинки поділяються на провідники, напівпровідники та діелектрики. В процесі руху частинок матеріалу з поверхні зарядженого електроду вони всі набувають однойменного заряду, значення якого залежить від електропровідності частинок матеріалу. Частинки, які інтенсивно набувають значного заряду, відштовхуються від електроду, а частинки діелектриків не змінюють своєї траєкторії.

Сепарація в полі коронного розряду (при 25–50 кВт і вище) оснований на іонізації мінеральних частинок іонами повітря і, як наслідок, на змінній траєкторії руху заряджених частинок.

Трибоадгезійна сепарація оснований на різниці сили адгезії до поверхні наелектризованих тертям частинок різних матеріалів (адгезія „прилипання”). Температура процесу сепарації суттєво впливає на силу адгезії. Крім того, на частинки діють сили тяжіння та відцентрові сили, що в сукупності дозволяє розділяти частинки за своїм хімічним складом і крупністю.

Електричні сепаратори класифікують за характером електричного поля (електростатичні та з коронним розрядом), за способом електризації (контактний спосіб, в полі коронного розряду, трибоелектризація) і по конструкції (барабанні, камерні, лоткові, пластинчасті тощо). Матеріали перед електричною сепарацією класифікують, висушують і термічно обробляють при температурах до 300 °С. Найбільш ефективно процес сепарації проходить при крупності зерен не більше 5 мм.

6. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ

Більшість процесів утилізації твердих відходів базується на методах екстрагування (вилуговування), розчинення та кристалізації. Особливе місце у вирішенні проблеми переробки відходів належить механохімічним процесам.

Метод екстрагування

Метод екстрагування, або вилуговування, широко застосовується в практиці переробки багатьох вторинних матеріальних ресурсів, наприклад, відвалів гірничовидобувної промисловості, деяких металургійних і паливних шлаків.

Метод екстрагування полягає на вилученні одного або декількох компонентів із комплексного твердого матеріалу при його вибіркового розчиненні в рідині-екстрагенті. В залежності від характеру фізико-хімічних процесів, що протікають при вилуговуванні, розрізняють: просте вилуговування, якщо цільовий компонент вилучається в розчин без змінення його хімічного складу у вихідному матеріалі; вилуговування з хімічною реакцією, якщо цільовий компонент з малорозчинної сполуки у вихідному матеріалі переходить у розчинну форму.

Швидкість вилуговування, як правило, змінюється в ході процесу і залежить від концентрації реагентів, температури, інтенсивності перемішування та інших факторів.

При виборі екстрагенту до нього пред'являють ряд вимог щодо селективності, величини коефіцієнту дифузії, густини, горючості, корозійної активності, токсичності і ряду інших показників у залежності від конкретного процесу. На процес вилуговування значно впливають такі параметри як концентрація екстрагенту, розмір та пористість матеріалу, інтенсивність гідродинаміки, температура, накладання різних силових полів і в деяких випадках присутність різних мікроорганізмів. Процеси екстракції можуть бути періодичними та безперервними. Періодичні процеси проводять шляхом настоювання або витиснення (перколяції). Настоювання проводять обробкою залитого екстрагентом матеріалу протягом визначеного часу з наступним зливом екстрагенту та заміною його свіжим. При перколяції (витісненні) екстракт безперервно витісняють з шару матеріалу чистим розчинником. При безперервному

екстрагуванні найкращий ефект дає багатоступеневий контакт прототечійного, протитечійного і комбінованого способів.

Апарати, які використовують для реалізації процесів екстракції, характеризуються досить різноманітними конструкціями. Апарати-екстрактори класифікують:

- за способом дії: періодичні та безперервні
- за напрямком руху розчинника і твердої фази: протитечійні, прототечійні, з процесом повного змішування, комбіновані;
- за характером циркуляції розчинника: з однократним проходженням, з рециркуляцією, зрошувальні.

При розрахунках продуктивності реактора екстрагування кожного типу базуються на заданому ступені вилучення або залишковому вмісті цільового компонента в твердому матеріалі, визначаючи необхідний час екстрагування по кінетичній кривій.

Бактеріальне вилуговування. Відома важлива роль мікроорганізмів в створенні та руйнуванні гірських порід і мінералів. Здатність деяких мікроорганізмів переводити нерозчинні мінеральні сполуки в певних умовах в розчинний стан є основою методу бактеріального вилуговування. Даний метод ефективно використовується для вилучення цінних компонентів з твердих відходів гірничих підприємств.

Відома досить велика кількість видів мікроорганізмів, які можна використовувати для бактеріального вилуговування окремих елементів із руд. На даний час у промисловості поширено застосування *тіонових бактерій* (сіркобактерій), які окислюють сполуки сірки. В технології бактеріального вилуговування металів із руд використовуються *залізобактерії* (один із видів тіонових бактерій), які розвиваються в сильно кислому середовищі (до рН = 1) і розкладають сульфідні метали при окислюванні з S (II) до S (III). Своєю клітинною масою вони будують з H₂O і C, який одержують шляхом засвоєння CO₂ з атмосфери та руд. Єдиним джерелом енергії для життєвих процесів таких мікроорганізмів є реакції окислення неорганічних сполук різних металів з утворенням елементарної сірки.

Хімічні процеси в присутності залізобактерій відбуваються таким чином. Сульфат заліза (II) бактеріями перетворюється в сульфат заліза (III), який в свою чергу є окислювачем і розчинником сульфідів металів/

Сульфат заліза (III) у процесі реакції регенерується в сульфат заліза (II), а потім знову перетворюється залізобактеріями в сульфат заліза (III), що прискорює розчинення деяких мінералів у 7–18 раз.

Залізобактерії застосовують також для вилуговування міді з відходів і бідних руд. Для цього використовують водний розчин на основі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ з сірчаної кислоти в присутності $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і тіонових бактерій, які переводять сульфіди міді в розчин.

Одержаний розчин мідного купоросу обробляють відходами металічного заліза для вилучення металічної міді.

Проводяться дослідження бактеріального вилуговування тіоновими бактеріями ряду інших елементів: Zn, Mn, Co та ін. Результати дослідів показують широкі можливості та перспективи застосування методу бактеріального вилуговування для переробки твердих відходів.

Метод розчинення

Метод розчинення широко використовується в практиці переробки багатьох видів твердих відходів.

Даний метод полягає в гетерогенній взаємодії твердої речовини та рідини з переходом твердої речовини в розчин. Можливість самочинного розчинення твердої речовини може бути оцінена величиною зміни енергії Гіббса, яка визначає корисну роботу системи при протіканні ізобарно-ізотермічного процесу за формулою:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (6.1)$$

де ΔG – зміна енергії Гіббса;

ΔH – зміна ентальпії;

ΔS – зміна ентропії;

T – абсолютна температура.

У цьому рівнянні член ΔH характеризує ентальпійний фактор, а член $T\Delta S$ – ентропійний фактор проходження реакції. Зменшення енергії Гіббса процесу ($\Delta G < 0$) свідчить про його принципову можливість. Збільшення ж енергії Гіббса ($\Delta G > 0$) вказує на неможливість самовільної реакції за даних умов.

Розчинність твердої речовини в рідині обмежена концентрацією насичення. Швидкість процесу розчинення також обмежена дифузійною розчиненої речовини від поверхні твердої фази в розчин. В деяких випадках швидкість розчинення визначається швидкістю міжфазного переходу речовини в розчин, наприклад, дія складних солей $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Процеси розчинення здійснюють в апаратах періодичної та безперервної дії різних конструкцій. При невеликих продуктивностях періодичних апаратів розчинення проходить в стаціонарному шарі твердих частинок або при перемішуванні. В апаратах безперервної дії розчинення відбувається в завислому шарі або при перемішуванні. Для інтенсифікації розчинення використовують різні способи накладання полів коливальних.

Метод кристалізації

Виділення твердої фази у вигляді кристалів із насичених та пересичених розчинів, розплавів або пари має широке застосування в технологіях переробки різних твердих відходів. Швидкість процесу кристалізації залежить від таких факторів: ступеню пересичення розчину, температури, інтенсивності перемішування, вмісту домішок. Швидкість процесу змінюється в часі.

Існують два основних способи створення необхідного для кристалізації пересичення розчинів: ізогідрична кристалізація, яку здійснюють при охолодженні гарячих насичених розчинів, та ізотермічна кристалізація, яка протікає при випаровуванні частини розчинника. Іноді застосовують їх комбінацію: вакуум-кристалізацію, фракційну кристалізацію, кристалізацію з випаровуванням розчинника в потоці повітря або газу. Поряд з даними способами використовують ще наступні способи кристалізації:

- кристалізація висалюванням, тобто введенням в розчин речовин, які знижують розчинність солі;
- кристалізація виморожуванням, тобто охолодження розчинів до мінусових температур з виділенням кристалів солі;
- кристалізація за рахунок хімічної реакції, яка забезпечує пересичення розчину:
- високотемпературна кристалізація, яка забезпечує можливість одержання кристалогідратів з мінімальним вмістом кристалізаційної води.

Процеси кристалізації здійснюються в апаратах різної конструкції. Найбільш надійні випарні апарати-кристалізатори з нагрівальною камерою і примусовою циркуляцією розчину. Для кристалізації розчинів використовують також кристалізатори з повітряним або водним охолодженням різної конструкції.

Механохімічні методи

Механохімічні методи на сьогодні тільки починають застосовуватись в технологічних процесах переробки сировини та відходів виробництва. Механохімія – це наука про зміни хімічних властивостей речовин під дією механічних сил та ефективний спосіб інтенсифікації фізико-хімічних процесів. Найкраще механохімічні явища спостерігаються при тонкому і надтонкому подрібненні або при диспергуванні речовин.

Відомо, що речовини в тонкодисперсному стані характеризуються досить незвичайними властивостями: вони стають більш хімічно активними, бурно, іноді з вибухом, реагують з іншими речовинами, плавляться при більш низьких температурах, краще спікаються тощо. Також відомо, що речовини змінюють свій склад або будову під дією механічних сил. Один з прикладів хімічних реакцій, які витікають в результаті тертя, – запалювання сірникової головки та її горіння.

Таким чином, суто фізичні процеси (тертя або удар), які пов'язані з застосуванням механічних сил, можуть бути причиною хімічних реакцій або зміни реакційної здатності твердих речовин, а метод підвищення хімічної активності речовин механічними силами називається методом механоактивації.

Основний акт механічної обробки матеріалів – контактна взаємодія частинок одна з одною і з робочими органами подрібнювача. При цьому різниця кінетичної енергії до і після взаємодії витрачається па нагрівання матеріалу і робочих тіл, руйнування частинок, а також на підвищення їх внутрішньої енергії за рахунок структурних, фазових та інших перетворень.

Подрібнення при механоактивації – це не просто зміна розмірів частинок, це складний фізико-хімічний процес збільшення потенційної енергії речовини і підвищення її хімічної активності внаслідок збільшення поверхневої енергії та енергії внутрішньої будови. Зміну енергетичного стану речовини при її подрібненні прийнято називати активацією.

Основні способи механічної дії на тверде тіло при подрібненні – це удар і тертя. Ці фізичні явища, які супроводжують удар і тертя, ведуть до хімічних перетворень, тобто до механохімічних реакцій.

Активацію речовин при подрібненні можна умовно поділити на чотири стадії:

перша стадія передуює руйнуванню, коли формуються зони залишкових напружень;

друга стадія утворює нові поверхні, в результаті чого відбувається трансформація механічної енергії апарату в поверхневу енергію матеріалу без порушення внутрішньої структури;

третя стадія – стадія тонкого подрібнення, коли із збільшенням вільної поверхні відбувається змінення внутрішньої структури матеріалу;

четверта стадія - стадія надтонкого подрібнення, коли вихідний матеріал перетворюється на зовсім нову речовину з іншою будовою, властивостями і навіть елементним складом.

Таким чином, механічні дії па тверді тіла ударом або тертям викликають ряд змінень хімічного порядку, що і є основою механохімії і методологічною основою розробки технологічних процесів на базі ефектів механічної активації речовин.

Механохімічне руйнування і подрібнення гірських порід спостерігається в формі морозного вивітрювання, при переміщенні піщаних мас повітряним потоком і при транспортуванні водами. Але найбільш виразно це протікає в прибережній зоні моря. В цьому природному галечниковому млині перероблена майже вся маса гірських порід, які складають стратиграфічну оболонку землі. Вона покриває 75–80 % поверхні сучасних материків, при цьому майже 90 % їх об'єму складають осадові породи, які відклалися в морських басейнах. Дослідженнями океанологів встановлено, що робота хвиль у прибережній зоні подібна до роботи галечникового млина з класифікатором: подрібнюючі тіла і матеріал рухаються упорядковано і подрібнюються. Саме в цих умовах закладаються основи наступної осадової гірської породи і механохімічні реакції визначають мінеральний склад порід, які формуються. Як вважають вчені, більше 70 % корисних копалин, які використовує людина, генетично пов'язані з осадовими породами і утворилися в умовах механохімічної переробки гірських мас, які надходять у водойми. Серед них – нафта, вугілля, самородні метали, залізні руди, боксити, сировина для будівельних матеріалів тощо. Але в природі механохімічні реакції проходять дуже повільно. Для практичного впровадження їх необхідно значно прискорити, що роблять за допомогою сучасних технічних засобів.

Гетерогенні хімічні реакції взаємодії твердих реагентів з твердими речовинами, рідинами та газоподібними речовинами лежать

в основі багатьох технологічних процесів. Результати дослідів показують, що більшість екологічних задач, пов'язаних з утилізацією відходів, вже зараз можуть вирішуватися за допомогою механоактивації речовин і при тому ж з економічним ефектом.

Наприклад, в умовні відвали складається мінеральна сировина із значним вмістом кольорових, рідкісних і дорогоцінних металів, вилучення яких на сучасному рівні розвитку технології економічно недоцільне. Умовні відвали накопичуються у вигляді піритних огарків сірчано-кислотного виробництва, сульфідних хвостів магнітного збагачування залізних руд, відходів свинцево-цинкових і мідно-нікелевих заводів і залишків після ціанування золотоносних руд. Ліквідація сульфідних відвалів і піритних огарків є невідкладною екологічною задачею, вирішення якої дозволить виключити забруднення оточуючого середовища. Відомо, що кожна тонна піриту в відвалах – це дві тонни сірчаної кислоти, вилученої з промислової сфери і викинутої в оточуюче середовище. Крім сульфідної сірки такі відвали містять миш'як, ртуть, свинець, цинк ті інші елементи, забруднення якими ґрунтів, вод та атмосфери небажано. Крім того, утилізацію умовних відвалів слід розглядати як додаткове джерело дешевої мінеральної сировини. Після вилучення металів і сірки умовно відвальну сировину можна перевести в розряд безумовних відвалів, мінеральна маса яких може бути використана для закладки гірничих виробок або в дорожньому будівництві.

Експериментальні дані показують, що активація подрібненням підвищує ступінь вилучення миш'яку з 3,5 до 42–49 % і суттєво впливає на інтенсивність бактеріального вилуговування, підвищуючи вилучення до 75–78 %.

Активація подрібненням знаходить застосування при вирішенні питань комплексного використання мінеральних ресурсів і зниження шкідливої дії продуктів переробки сировини на довкілля.

Під дією механоактивації кварцумісні матеріали набувають в'язучих властивостей. Здатність кварцумісних матеріалів набувати в'язучих властивостей під дією механоактивації є основою розробки технологічних процесів утилізації всіх золошлакових відвалів з метою одержання будівельних матеріалів. За допомогою методів механоактивації можливе вирішення проблеми одержання безцементних в'язучих матеріалів. За статистиці із всієї енергії, яку споживає людство, майже 15 % витрачається на виробництво будівельних матеріалів. Тому заміна хоча би деякої їх частини

матеріалами, одержаними з відходів, дозволить значно знизити витрати енергоресурсів. Активація мінеральних речовин з успіхом може бути застосована також при виробництві добрих, композиційних сумішей для порошкової металургії та в інших галузях промисловості.

Ступінь активації мінеральних речовин завжди залежить від технічних характеристик подрібнюючого апарату. Існують три класи апаратів в залежності від способу дії на матеріал: апарати ударної дії, апарати ударно-стираючої дії і апарати фізичної дії.

Апарати ударної дії. Дезінтегратор має два диски з пальцями-билами, які обертаються назустріч один одному. Пальці одного диску при обертанні проходять між пальцями другого диску. Подрібнення-активація відбувається при багаторазових ударах, частота яких залежить від частоти обертання дисків і кількості пальців. Чим більша частота ударів, тим більший ступінь активації матеріалу. Дезінтегратор з успіхом використовується як активатор мінеральних речовин піскової крупності при сухому подрібненні.

Струминний млин. Подрібнення в струминному млині відбувається в результаті ударів струменя частинок з частинками зустрічного струменю. Частинки до удару розганяються потоком газу або повітря. Подрібнення в струминних млинах здійснюється на зустріч них потоках і активація відбувається майже без зносу робочих органів і не супроводжується приносом інших матеріалів, тобто є можливість одержувати продукти високої чистоти. На сьогодні ефективність таких млинів доведена на прикладах подрібнення залізистих кварцитів, обробки сульфідних концентратів і механохімічному розкритті рідкісноземельної сировини.

Апарати ударно-стираючої дії. Апарат з вихровим шаром, в основі конструкції якого використовують кільцевий індуктор обертового електромагнітного поля, в середині якого знаходиться робоча камера з подрібнюючими тілами із феромагнетиту індуктора. Подрібнюючі тіла приводяться в рух дією бігучого магнітного поля. Матеріал подрібнюється у вихровому шарі подрібнюючих тіл. Ефективність апарату з вихровим шаром як подрібнюючого апарату і активатора фізико-хімічних процесів дуже висока.

Планетарний млин відрізняється від звичайного шарового млина тіш, що його робочий барабан, який обертається навколо власної осі, рухається ще по круговій орбіті навколо головної осі планетарного механізму. Матеріал подрібнюється під дією подрібнюючих тіл при ударах і стиранні. Використання відцентрових сил замість сил тяжіння

відкрило можливість створення високоенергонапружених механізмів. Ефективність планетарних млинів як апаратів для швидкого та дуже тонкого подрібнення відображається таким порівнянням: тонка дисперсність кварцу досягається в планетарному млині на протязі двох хвилин, а така ж дисперсність у звичайному шаровому млині досягається після 10–12 год. подрібнення. Невеликі габарити, висока енергонапруженість, швидке подрібнення та дуже високі ступені дисперсності висунули планетарні активатори-подрібнювачі в число важливіших технічних засобів.

Апарати фізичної дії. На сьогодні все більшого значення набувають подрібнюючі апарати фізичної дії. Вони відрізняються від механічних подрібнювачів тим, що в апаратах цього типу відсутній сам принцип механічного подрібнення матеріалу або механічної дії.

Гідродинамічні апарати. До цього типу апаратів належать роторно-пульсаційні та роторно-турбулізуючі апарати. В них тверда фаза подрібнюється в режимі гідродинамічної кавітації та високоградієнтного турбулентного потоку рідини. Основним елементом є ротор з хаотично розміщеними отворами. Ротор змонтований на робочому колесі насоса. Матеріал, проходячи через отвори і турбулізуючі елементи ротору, підпадає дії кавітації, яка виникає внаслідок різкого змінення величини і напрямку швидкості руху та тиску. Апарат діє вибірково: зменшується вихід крупного класу фракцій, збільшується вихід класу середньої крупності. Таке вибіркоче подрібнення дуже важливе в процесах збагачування.

Ультразвукові диспергатори. Апарати даного типу давно вже використовують для тонкого подрібнення неміцних матеріалів. Одна з основних частин апаратів – генератор ультразвукових частот, які перетворюються на коливання матеріалу за допомогою п'єзокристалів.

7. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ СІРЧАНОКИСЛОТНОГО ВИРОБНИЦТВА

У хімічній промисловості найбільша кількість твердих відходів утворюється при виробництві сірчаної кислоти, мінеральних добрив і кальцинованої соди.

Сірчана кислота належить до крупнотоннажних продуктів основної хімічної промисловості. Вона використовується майже у всіх галузях народного господарства. Тому з розвитком промисловості збільшується їх використання, і відповідно зростає кількість твердих відходів. Масштаби утворення цих відходів вимірюються десятками тисяч і мільйонів тонн на рік.

Методи одержання сірчаної кислоти

Для одержання сірчаної кислоти в промисловості спочатку з сировини одержують сірчистий ангідрид SO_2 , який потім переробляють на сірчану кислоту.

Для одержання сірчистого ангідриду використовують сировину чотирьох видів:

- сірчану руду, яка містить елементарну сірку;
- сульфідні мінерали (пірити, халькопірити, цинкову обманку та інші);
- сульфати;
- сірководень – побічний продукт очистки коксового газу і нафтопродуктів.

Розглянемо основний спосіб одержання сірчаної кислоти із сульфідної руди. У першу чергу спалюють FeS_2 (сірчаний колчедан) або сульфіди кольорових металів у печах. Такий процес називається окислювальним випалюванням сульфідних руд і полягає у швидкому продуванні повітря через шар тонкоподрібненого колчедану. Одержана газова суміш містить сірчистий ангідрид SO_2 і має багато огаркового пилу. Потім з SO_2 одержують кислоту двома методами: нітрозним і контактним. На даний час основним методом одержання сірчаної кислоти з сірчистого ангідриду є контактний метод, який полягає в окислюванні SO_2 до SO_3 , який потім поглинається водою.

Відходи виробництва. Їх хімічний склад

Твердими відходами виробництва сірчаної кислоти з сірчаного колчедану є піритні огарки, пил сухих електрофільтрів і шлам.

Огарки. При випалюванні колчедану в печах утворюється оксид заліза у вигляді піритних огарків, які, як правило, містять залізо (40–

63 %), мідь (0,33–0,47 %), цинк (0,42–1,35 %), свинець (0,32–0,58 %), дорогоцінні метали (10–20 г/т) та інші метали. Залежно від сировини розрізняють три види піритних огарків: огарки з колчеданів, огарки з флотаційних хвостів збагачування сульфідних руд та вуглисті огарки, які відрізняються один від одного не тільки хімічним складом, а й фізичними характеристиками. При випалюванні сірчаного колчедану відходи піритних огарків складають 70 % від маси колчедану. На 1 т виробленої сірчаної кислоти вихід огарків в кращому випадку складає 0,55 т.

Пил сухих електрофільтрів утворюється при випалюванні колчедану. Пічний газ проходить очистку в сухих електрофільтрах, де уловлюється пил, утворюючи відходи даного виробництва.

Шлами утворюються в процесі додаткової очистки пічних газів від пилу, які накопичуються в промивних баштах, у відстійниках, збірниках та холодильних камерах кислоти. Крім того утворюються шлами з мокрих електрофільтрів.

Шляхи утилізації піритних огарків

Утилізація піритних огарків можлива за деякими напрямках: для вилучення кольорових металів, для виробництва чавуну і сталі, в цементній і скляній промисловості.

Використання в цементній промисловості. Цементна промисловість є головним споживачем піритних огарків і використовує їх як домішок до оксиду заліза, який входить до складу клінкера портландцементу. При випалюванні цементного клінкеру це дозволяє економити залізну руду. Проте, використання огарків у цементній промисловості веде до втрати таких цінних компонентів, як мідь, кобальт, цинк, свинець, срібло та золото.

Утилізація методом випалювання. Даний метод використовується для вилучення цінних компонентів. Існують різні методи випалювання. Якщо сірчаний колчедан містить до 0,5 % міді, то огарок доцільно переробляти методом хлорного випалювання, який дозволяє вилучити до 85–90 % всієї міді та значну долю благородних металів. Оптимальна температура протікання процесу випалювання огарків знаходиться в межах 550–600 °С.

У результаті випалювання огаркова мідь перетворюється на водорозчинну сіль CuCl_2 з якої її вилуговують теплою водою в декілька стадій. З підвищенням температури процес вилуговування прискорюється. Після такої обробки залишки огарка агломеруються або брикетуються і направляються на доменну плавку. Переробка 1 т огарка з умістом міді 0,5 % дає до 4,5 кг міді та 900 кг агломерату.

Утилізація методом відновлення. Метод використовується також для вилучення цінних елементів і передбачає обробку піритних огарків хлористим воднем в апаратах киплячого шару. При цьому в парову фазу вилучаються хлориди важких металів і одержують оксиди заліза, які потім використовують для доменної плавки. У процесі обробки піритних огарків використовують до трьох послідовних реакторів киплячого шару. В першому реакторі підтримують температуру 600–800 °С, при якій розкладаються всі залишкові сульфіди. В другому реакторі огарки вступають в реакцію з HCl. В третьому реакторі оксиди заліза відновлюються до магнетиту Fe₃O₄.

Гази, які виходять з реактора гідрохлорування, містять хлориди всіх кольорових металів огарків. Гази уловлюються водою з утворенням суспензії, яка направляється на фільтрування, із одержаного фільтрату-розчину вилучають мідь і цинк, а із залишків на фільтрі – срібло, золото, свинець.

Одержаний у процесі переробки магнетит збагачують магнітною сепарацією і брикетують. Брикети містять 63–66 % Fe і направляються на доменну плавку.

Використання огарків в доменному виробництві. Безпосередньо, без попередньої обробки, використання піритних огарків в доменних плавках обмежене з таких причин:

- ступінь дисперсності, що може привести до забивання доменної печі;
- значний вміст в деяких видах огарків Pb, Cu, Zn, Al, що ускладнює процес доменної плавки і забруднює продукти плавки;
- підвищений вміст сірки (її вміст в огарках після випалювання залишається в межах 1,0–3,5 %), що веде до утворення чавуну низької якості.

Проте, деяка кількість піритних огарків використовується як сировина для доменної плавки без попереднього вилучення кольорових і дорогоцінних металів. У цьому випадку необхідно попередньо вилучити з огарків сірку і провести окусковування. Найбільш поширеним процесом для одночасного вирішення цих задач є агломерація.

На агломерацію надходить шихта з піритних огарків і палива (коксу або вугілля). Попередні операції полягають у підготовці компонентів по крупності, усередненню по хімічному складу, змішуванню і зволоженню шихти. Огарковий дріб'язок під дією високої температури спікається з одночасним вигоранням сірки. Крупні куски готової продукції її після агломерації подають на охолодження, а потім додають до шихти в процесі доменної плавки.

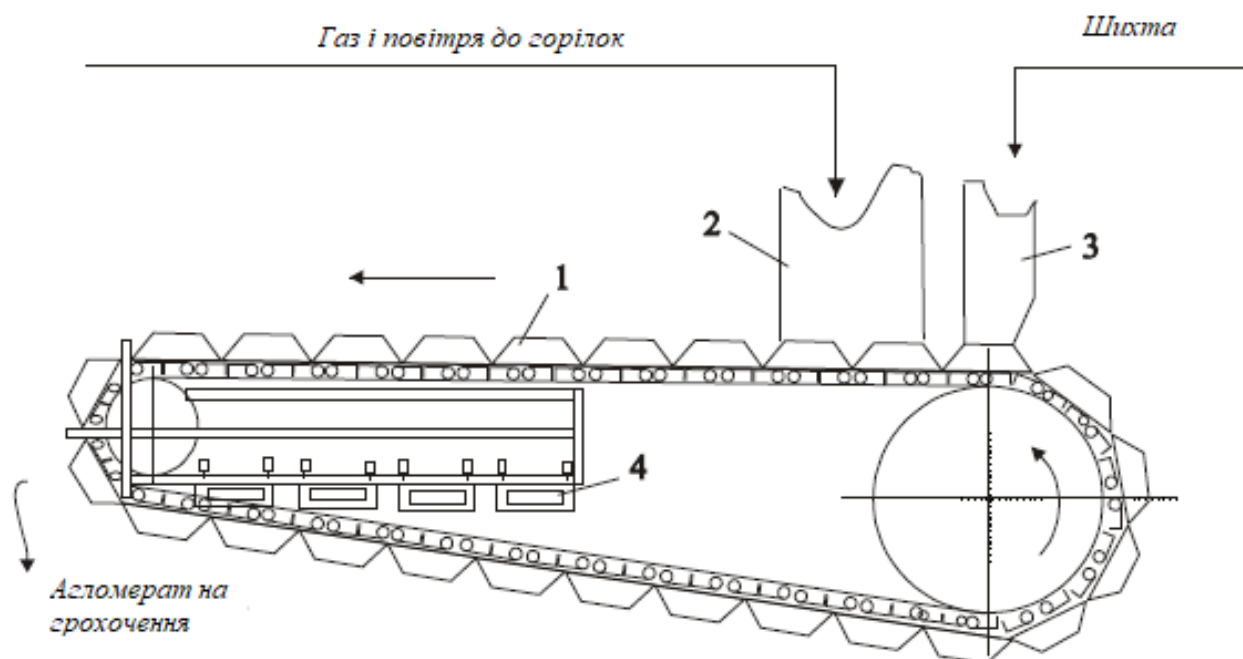


Рис. 7.1. Апарат для агломерації колчеданових огарків (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

- 1 – стрічка з чавунних скриньок-палет;
- 2 – запальна камера;
- 3 – бункер для завантаження суміші огарка з паливом;
- 4 – камера для підсосу гарячих газів

Інші шляхи використання піритних огарків. Піритні огарки використовуються, але в менших масштабах, в кольоровій металургії як залізовмісні флюси, в промисловості будівельних матеріалів як залізистий барвник, для одержання інсектицидів, а також по ряду інших напрямків. Вирішення проблеми повної утилізації піритних огарків пов'язане з одержанням з них залізорудних окатишів та вилученням кольорових, рідкісних і дорогоцінних металів.

Виробництво пігментів

Невелику кількість огарків та пилу сухих електрофільтрів використовують для одержання мінеральних пігментів: залізного сурику, мумії та вохри.

Для одержання пігментів типу залізного сурику огарки та пил при нагріванні обробляють концентрованою сірчаною кислотою. Одержаний сульфат заліза змішують з алебастром, крейдою, глиною і випалюють у печах. Залежно від температури випаровування та обраних домішок в результаті хімічних взаємодій одержують пігменти різних відтінків. Недоліком такої технології є присутність у пігментах сірки та її сполук, що приводить до корозії металів.

На даний час існує технологія одержання мінеральних пігментів, на основі яких одержують фарби, які не спричиняють корозію. Згідно даної технології для одержання пігменту типу залізного сурику замість використати сірчаної кислоти застосовують дрібну фракцію огарків 1,3–0,3 мм найбільш багатою оксидом заліза. Ці огарки подрібнюють, висушують та пропікають перед змішуванням з наповнювачем для одержання готового продукту.

Огарковий пил, осаджений у сухих електрофільтрах, відрізняється від огарків декілька більшим вмістом водорозчинних солей заліза. Його використовують як сировину для одержання пігментів типу жовтої вохри. Технологічний процес одержання жовтої вохри полягає в проведенні наступних операцій. Огарковий пил у реакторі перемішують з водою і повітрям, після чого розчин відстоюється. Забарвлену рідку фазу зливають і змішують з крейдою і глиною, в результаті чого утворюється волога маса. Її висушують і подають у шаровий млин і одержують сухий мінеральний пігмент типу жовтої вохри.

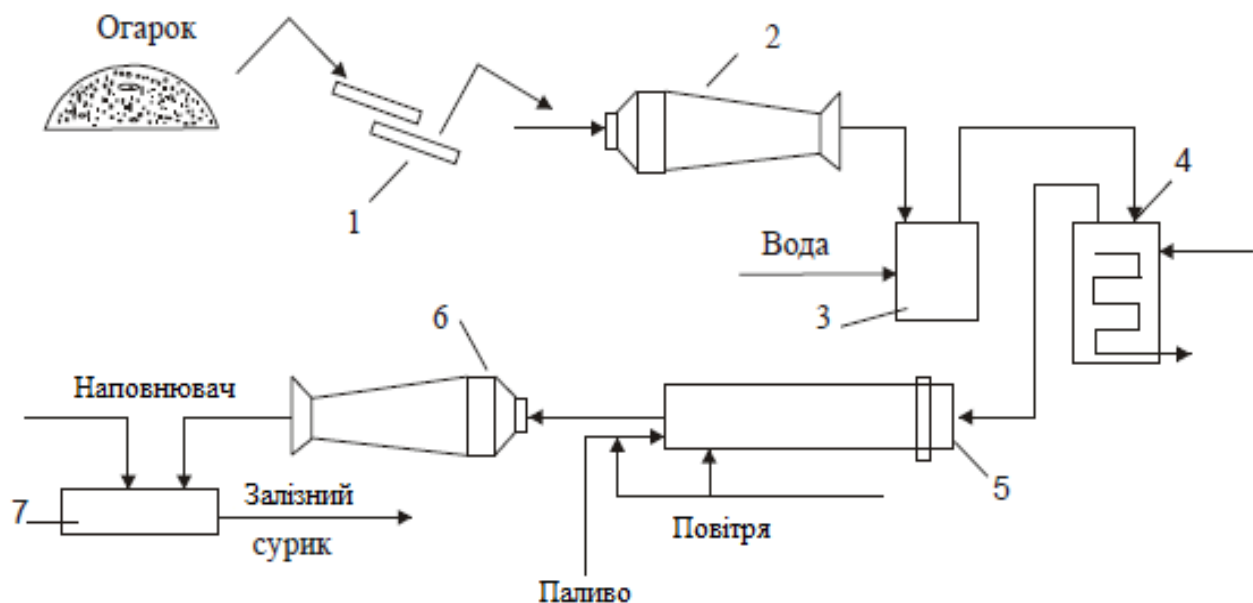


Рис. 7.2. Схема виробництва металевого сурика з огарка (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

- 1 – сито; 2, 6 – шарові млини; 3 – промивний чан; 4 – сушила;
5 – обпальвальна піч; 7 – змішувач

Нерозчинний осад з реактору після розчинення пилу і відстоювання висушують і випалюють при 800–900 °С для випалювання сірки. Потім напівпродукт подрібнюється в шаровому млині разом з глиною. Таким чином одержують мінеральний пігмент типу мумії.

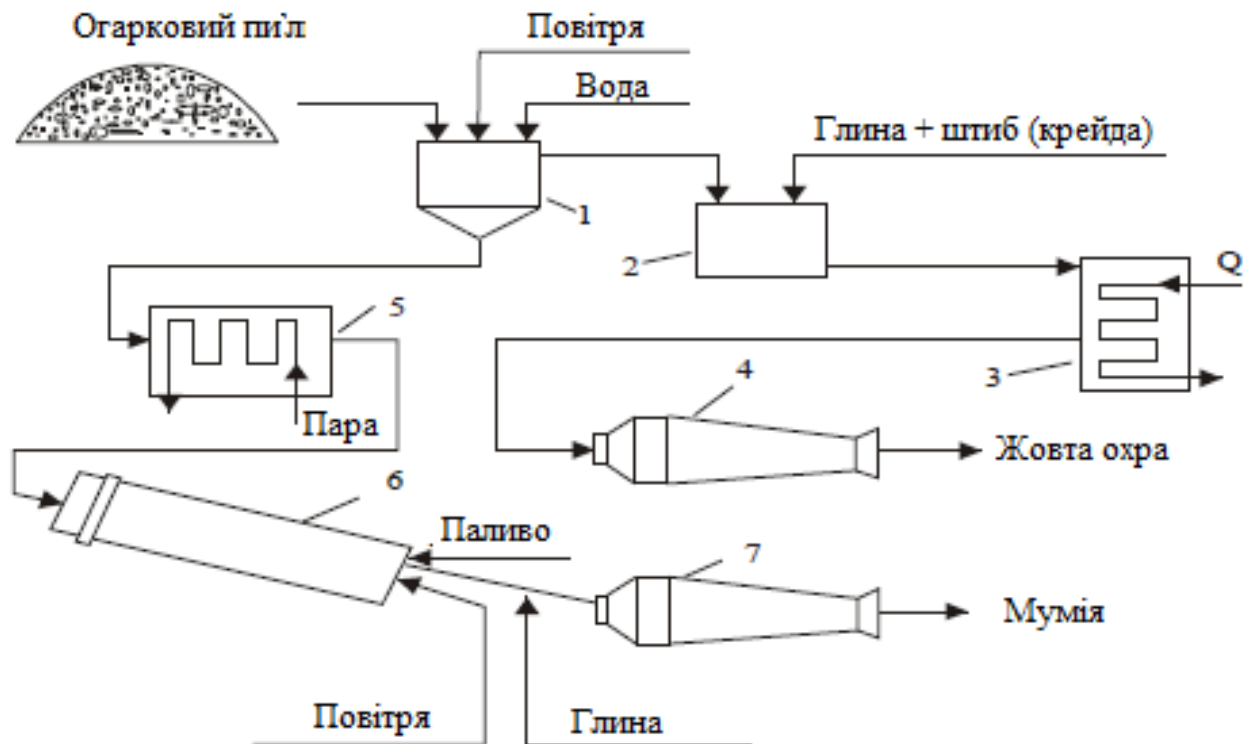


Рис. 7.3. Схема виробництва жовтої охри і мумії з огаркового пилю (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):
 1 – реактор-розчинювач; 2 – змішувач; 5 – сушила; 4, 7 – шарові млини; 6 – обпалювальна піч

Одержані мінеральні пігменти мають стабільний колір і високу стійкість в часі. Олійна фарба на їх основі не відстає, а вапняна добре схоплюється.

Одержання селену з шлаків

Сірчаний колчедан, який використовують для виробництва сірчаної кислоти, містить 0,002–0,02 % селену – хімічного аналогу сірки. Тому при його випалюванні поряд з 80 г утворюється оксид селену. Селен зустрічається в природі дуже в малих концентраціях, від десяти тисяч до тисячних і дуже рідко до сотих відсотка. Він утворюється у вигляді сполук, супутніх сульфідів металів (Te, Cu). Тому відходи переробки піриту в сірчаноокислотному виробництві є головним джерелом одержання селену. Основна його частина вилучається шламами в промивних баштах та мокрих електрофільтрах системи очистки випалювальних газів.

Механізм вилучення селену з випалювальних газів досить складний. При очистці випалювального газу SeO_2 поглинається туманом і краплями сірчаної кислоти і відновлюється до металічного селену. Розчинність SeO_2 в сірчаній кислоті дуже висока і

збільшується з підвищенням температури. Розчинений в сірчаній кислоті SO_2 відновлює SeO_2 до металічного Se .

Відновлення селену найбільш повно проходить в розбавлених кислотах. Утворений металічний селен осаджується разом з частинками пилу у відстійниках, збірниках і холодильниках кислоти у вигляді шламу, який називається бідними, тому що він містить до 5 % селену. Друга частіша металічного селену осаджується разом з сірчаноокислим туманом і залишками пилу в мокрих електрофільтрах. Цей осад містить багато селену, до 50 %, і називається багатим шламом. Весь селен, який осаджується в процесі очистки газу, приблизно порівну розподілений між бідним і багатим шламом. Відомо декілька способів переробки шламу з метою вилучення селену. Один з найбільш поширених способів такий. Зібраний шлам розводять водою і прогривають парою. Утворену при цьому пульпу фільтрують і одержаний осад промивають водою і 0,5 %-ним розчином соди. Потім шлам висушують при 90–100 °С. Аналогічно обробляють і багатий шлам з мокрих електрофільтрів. Ступінь вилучення селену становить 30–60 %.

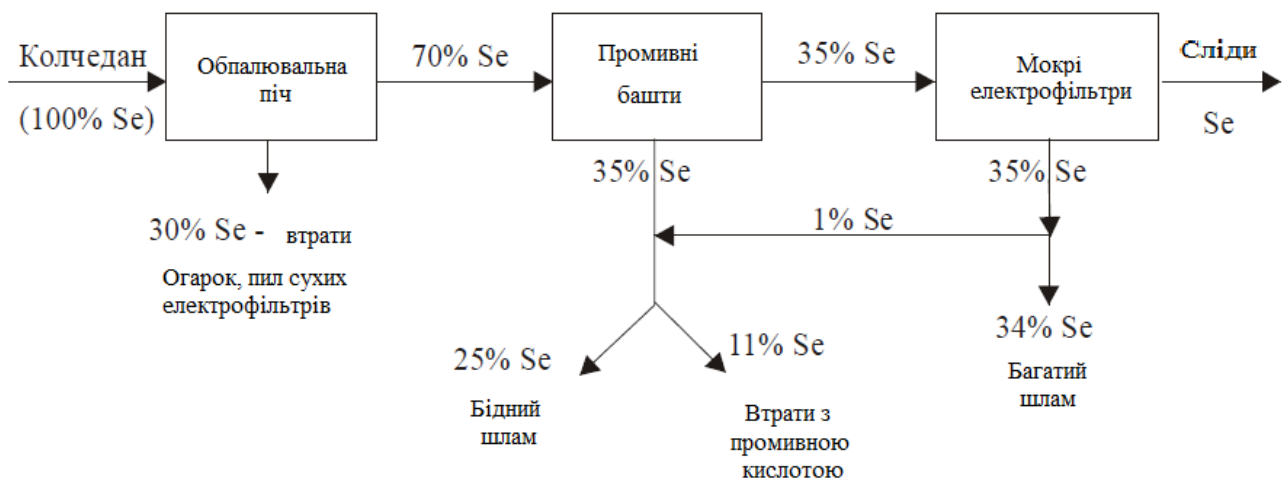


Рис. 7.4. Баланс селену для одного з контактних цехів, обладнаних механічними печами (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014)

8. УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОРНОЇ СИРОВИНИ

Основна кількість фосфатних руд призначена для виробництва фосфорних мінеральних добрив, фосфору та його сполук. Найбільш важливі із них – апатитові та фосфоритові руди, які містять мінерали апатитової групи і мінерали-домішки (apatит – $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3$; фосфорит – це суміш апатитів з карбонатами, піском і глиною). Утворення твердих відходів у виробництві мінеральних добрив, як і в інших галузях промисловості, обумовлено наявністю різних домішок у вихідній сировині та відсутністю технології комплексної її переробки.

Методи хімічної переробки природних фосфатів

Залежно від складу руди та деяких інших факторів застосовують різні методи переробки природних фосфатів. Як правило, руду попередньо подрібнюють і збагачують. Процеси збагачування руд супроводжуються утворенням великої кількості твердих відходів у вигляді хвостів і пилу.

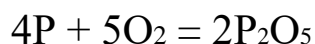
Концентрати фосфорної сировини переробляються двома хімічними методами.

Перший метод – екстракційний метод переробки фосфатів з одержанням фосфорної кислоти, яка необхідна для виробництва різних продуктів, у тому числі і мінеральних добрив. Даний метод полягає в розкладі природних фосфатів сірчаною і фосфорною кислотами з наступним розділенням на фільтрах утвореної кислоти та нерозчиненого осаду CaSO_4 .

Другий метод – термічний метод переробки сировини з одержанням елементарного фосфору в умовах електротермічного відновлення коксом у присутності кремнезему (SiO_2) природних фосфатів при температурах 1400–1600 °С.

Значна маса виробленого фосфору переробляється на фосфорну кислоту та фосфорні добрива на її основі.

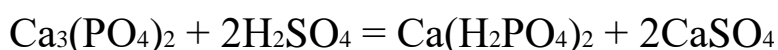
Фосфорна кислота одержується при спалюванні фосфору до фосфорного ангідриду:



і подальшій його гідратації:



Суперфосфати одержують з природних фосфатів (apatитів і фосфоритів) або з апатитового концентрату при їх обробці сірчаною кислотою:



Відходи виробництва, їх хімічний склад

Основними відходами переробки фосфатів є відходи виробництва фосфорної кислоти. Твердими відходами виробництва фосфорної кислоти екстракційним методам є фосфогіпс – сульфат кальцію з домішками фосфатів. Залежно від умов одержання фосфорної кислоти в осаді утворюються дигідрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, напівгідрат $\text{Ca SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ та безводний сульфат Ca SO_4 , що дає назву продуктам – фосфогіпс, фосфонапівгідрат і фосфоангідрит.

Дані відходи мають вигляд дрібного кристалічного порошку, який комкується і має вологість до 25–40 % (залежно від умов одержання фосфорної кислоти). Основні домішки в них складають непрореаговані фосфати, деякі оксиди, сполуки фтору та стронцію, не відмита фосфорна кислота, органічні речовини, також присутні сполуки марганцю, молібдену, кобальту, цинку, міді, рідкісноземельних і деяких інших елементів.

На 1 т P_2O_5 в фосфорній кислоті утворюється 3,6–6,3 тонни фосфогіпсу залежності від вихідної сировини.

При виробництві фосфорної кислоти термічним методом утворюються шлами, які містять фосфор, пил, сажу, SiC_2 , CaO ; ферофосфор, вихід якого залежить від вмісту у вихідній руді оксидів заліза; пил, який містить P_2O_5 і K_2O ; газ. У печах утворюються фосфорні шлаки, які за своїм складом дуже близькі до доменних шлаків. Вони містять 38–43 % SiO_2 , 44–48 % CaO , 2–5 % Al_2O_3 , 0,5–3,0 %, P_2O_5 , 0,5–1,0 % MgO , 0,5–1,0 % Fe_2O_3 та інші компоненти.

В Україні у відвалах накопичено до 30 млн т фосфогіпсу, придатних для меліорації засолених ґрунтів та виробництва в'язучих гіпсових матеріалів. Відвали займають площу понад 500 га, щорічне поповнення відвалів становить приблизно 3 млн т, а використовується менше 0,8 млн т.

Загальна схема шляхів утилізації відходів переробки фосфорної сировини наведена на рис.8.1.

Шляхи утилізації фосфогіпсу

Основну масу фосфогіпсу на даний час направляють у відвали. Транспортування фосфогіпсу у відвали та його зберігання пов'язано з великими капіталовкладеннями. Тому вже давно виникла і продовжує загострюватися проблема необхідності використання даних відходів у народному господарстві.

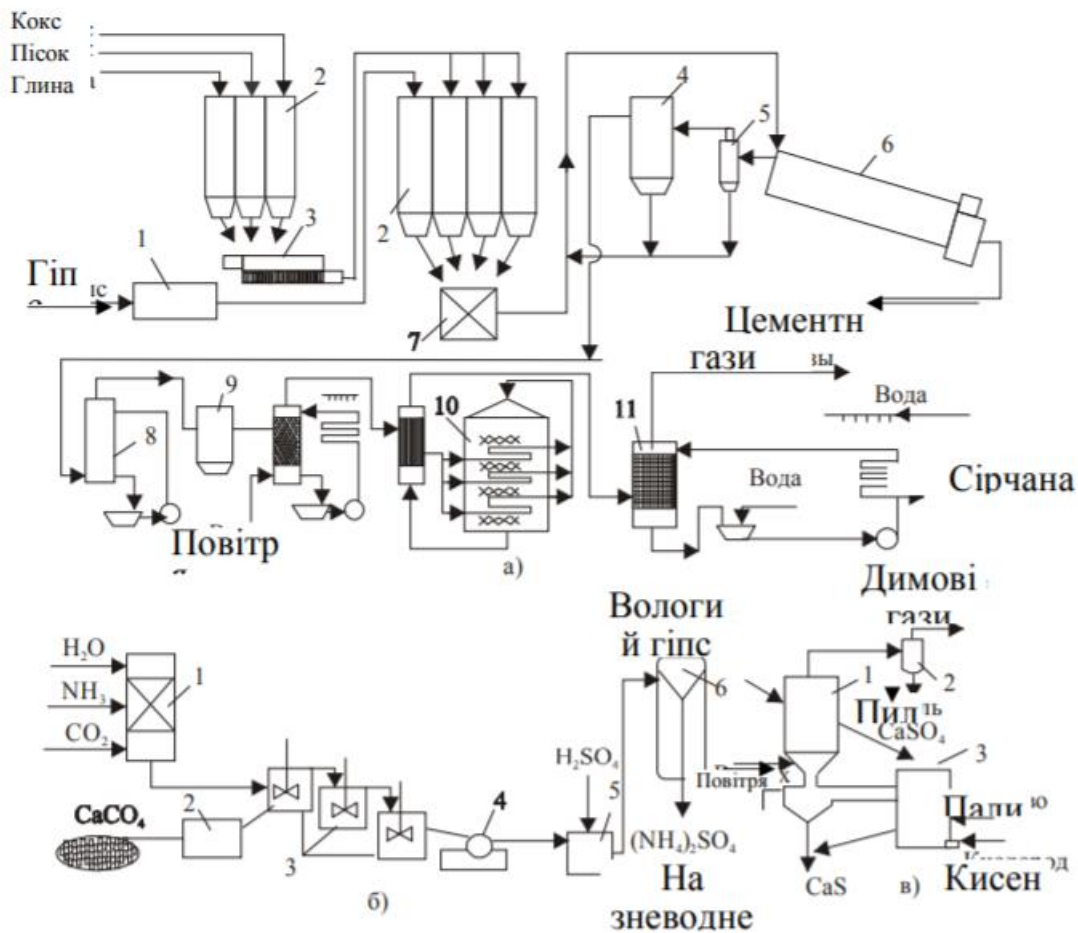


Рис. 8.1. Схема можливих шляхів утилізації відходів переробки фосфорної сировини (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): а – при переробці фосфоангідрита на сірчану кислоту та цемент: 1 – сушила; 2 – силоси; 3 – млин; 4 – електрофільтри; 5 – циклон; 6 – обертова піч; 7 – змішувач; 8 – холодильник; 9 – сушильна башта; 10 – конвертор; 11 – абсорбер; б – при переробці фосфогіпсу на сульфат амонію: 1 – реактор для приготування $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 2 – млин; 3 – реактор подвійної заміни; 4 – барабанний фільтр; 5 – реактор-нейтралізатор; в – при переробці фосфогіпсу на сульфід кальцію: 1 – реактор I; 2 – циклон; 3 – реактор II

На сьогодні вже існує можливість економічно ефективно використовувати фосфогіпсу в таких галузях: у сільському господарстві; у виробництві сульфату амонію; у цементній промисловості як мінералізатор при випалюванні і як домішок до цементного клінкеру замість гіпсу; для виробництва гіпсових в'язучих – замість використання природного гіпсу; для виробництва сірчаної кислоти; для виробництва елементарної сірки. Важливе значення в агрохімії належить сірці, яка займає четверте місце серед

поживних елементів. Тому фосфогіпс сам по собі може використовуватися як мінеральне добриво, яке містить сірку і фосфор. Так як він відноситься до низькоконцентрованих добрив за вмістом фосфору, то його використання економічно доцільне на відстані до 500 км від заводів по переробці фосфорної сировини.

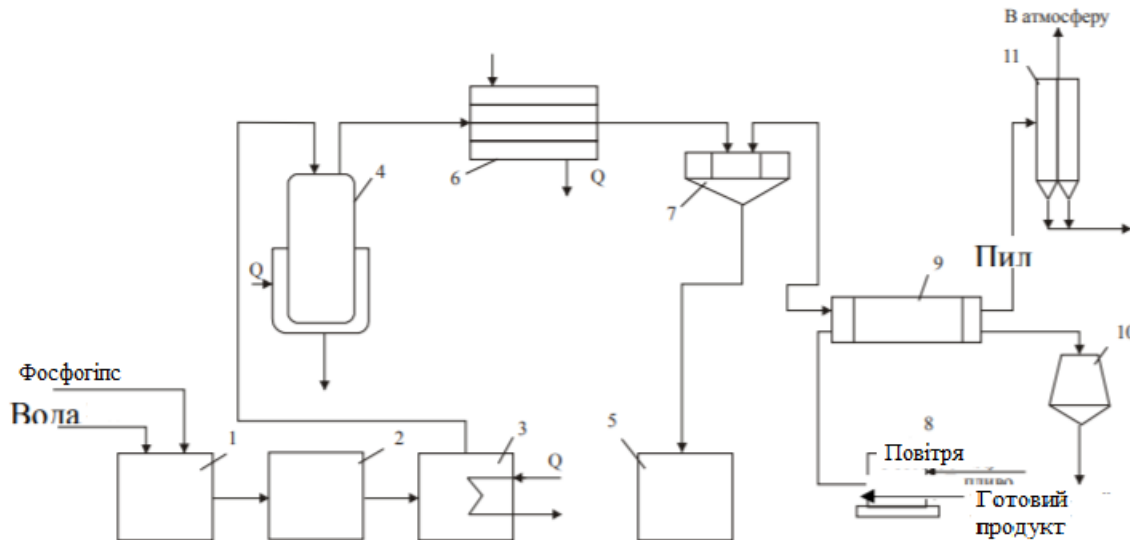
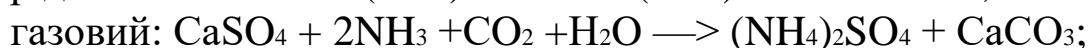


Рис. 8.2. Схема дослідно-експериментальної установки переробки гіпсових відходів (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): 1 – змішувач; 2 – ємність - наповнювач; 3 – витратна ємність; 4 – автоклав; 5 – збірник фільтрату; 6 – теплообмінник; 7 – стрічковий вакуум-фільтр; 8 – топка; 9 – сушильний барабан; 10 – бункер; 11 – циклон

Масштаби споживання фосфогіпсу в сільському господарстві можуть бути значно збільшені, так як потреба в сульфаті кальцію велика. Збільшення споживання фосфогіпсу сільським господарством може бути і за рахунок внесення його в кислий ґрунт в суміші з вапном.

Використання у виробництві сульфату амонію. На деяких підприємствах за кордоном існує виробництво сульфату амонію із фосфогіпсу. Існують два способи одержання сульфату амонію:

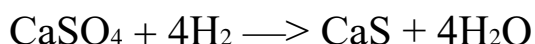
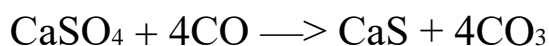
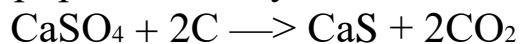


При виробництві 1 т сульфату амонію з фосфогіпсу виділяється 760 кг високоякісної крейди, яка може бути використана у виробництві будівельних матеріалів, для вапнування ґрунтів та з іншою метою. Процес може бути і більш складним. Осаджену крейду випалюють з подальшим розчиненням утвореного CaO. Одночасно одержують концентрат нерозчинених рідкісноземельних елементів.

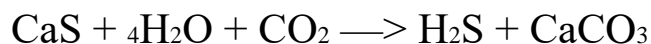
Використання в цементному виробництві. Застосування фосфогіпсу в цементному виробництві зменшує втрати палива, збільшує продуктивність печей і покращує якість цементного клінкеру. Використання його як мінералізатора при випалюванні сировинної суміші забезпечує економічний ефект у порівнянні з використанням природного гіпсу.

Одержання в'язучих матеріалів. Фосфогіпс обробляють в автоклавах з введенням поверхнево-активних речовин і деяких водорозчинних неорганічних сполук як регуляторів кристалізації. Одержаний продукт при використанні змішують з водою і утворену суспензію застосовують для виробництва будівельних виробів як в'язучий наповнювач.

Переробка на елементарну сірку та вапно та сірчану кислоту. При проведенні даного процесу CaSO_4 відновлюють коксом або продуктами конверсії природного газу:



Потім CaS обробляють у водній суспензії газоподібним CO_2 для одержання H_2S :



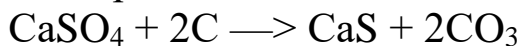
З метою одержання сірчаної кислоти H_2S повністю спалюють до SO_2 , а для одержання елементарної сірки його відновлюють. CaCO_3 випалюють для одержання CaO .

Деяке практичне значення має бактеріальне вилуговування сірки з фосфогіпсу за допомогою сульфатредукуючих та інших бактерій.

Переробка фосфоангідриту

Значну увагу приділяють процесу переробки фосфангідриту CaSO_4 для одержання сірчаної кислоти і використанню в цементній промисловості.

Існуючі схеми переробки фосфоангідриту розрізняються тільки способом приготування шихти і елементами технічного оснащення. Шихта має вміщувати фосфоангідрит, кокс, пісок і глину. Існують три способи її приготування: сухий, мокрий та комбінований. Технологічний процес полягає в розкладі CaSO_4 в присутності відновника. Дана реакція проходить в дві стадії:



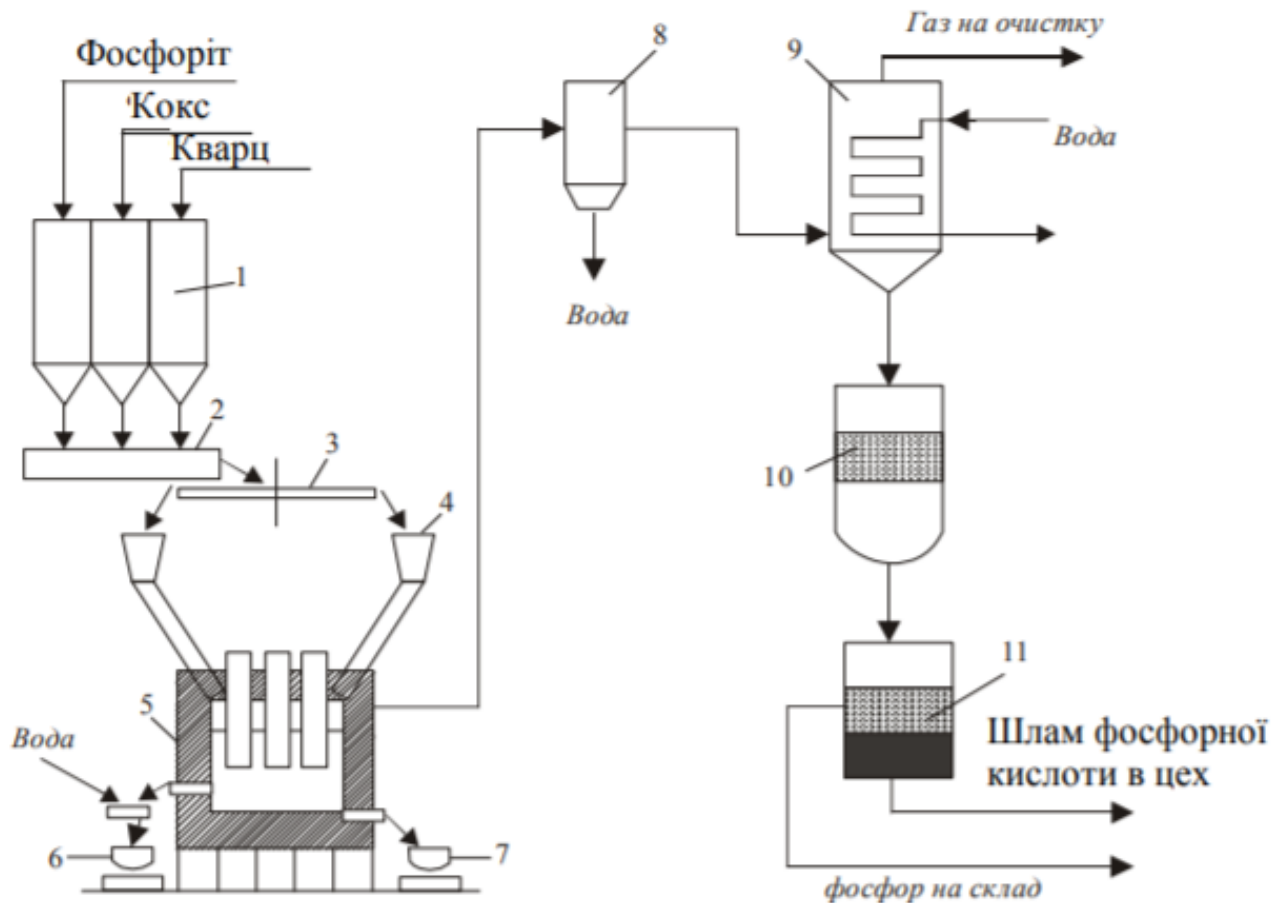


Рис. 8.3. Схема виробництва фосфору (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): 1 – бункери сировини; 2 – змішувач; 3 – коловий живник; 4 – бункер шихти; 5 – електропіч; 6 – ковш для шлаку; 7 – ковш для ферофосфору; 8 – електрофільтр; 9 – конденсатор; 10 – збирач рідинного фосфору; 11 – відстійник

Гарячий газ, який містить SO_2 , очищують в циклонах і електрофільтрах і ногім подають на сірчаноокислотну установку. При 1200°C в присутності надлишку відновника одержують газ з концентрацією в ньому 10–30 % SO_2 . Залишковий вміст сірки в твердій фазі складає 0,2–0,5 %. SO_2 потім направляється на виробництво H_2SO_4 , а CaO до цементної промисловості.

Утилізація шламу, ферофосфору, пилу та газів

Рідкий фосфор, який утворюється в конденсаторах в процесі виробництва фосфорної кислоти термічним методом, збирається під шаром води в збірниках і направляється у відстійники, де фосфор розшаровується з утворенням шламу (фосфор, пил, SiO_2 , сажа), який потім може перероблятися на фосфорну кислоту.

При відновленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з домішками Fe_2O_3 утворюються фосфіди заліза (Fe_2P , Fe_3P), які під час застигання утворюють

чавуноподібну масу – ферофосфор. В основному його використовують у металургії в ливарному виробництві, як розкислювач, а також як захисний матеріал від радіоактивного опромінювання. Пил, який утворюється при очистці нічних газів, може бути використаний як мінеральне добриво завдяки вмісту до 15–22 % P_2O_5 і K_2O . Газ із конденсорів, який містить до 85 % CO , 0,05 % P , 0,2–0,4 % PH_3 , 0,5–1,0 % H_2S та інші домішки, використовують як паливо. Проте більш доцільно використовувати CO після очистки в хімічних синтезах.

Утилізація шлаків

Шлакові розплави утворюються при електротермічній переробці фосфорної сировини. Проблема утилізації фосфорних шлаків ускладнюється особливостями їх хімічного складу. Шлаки використовують лише на 50 % і на даний час розроблені методи переробки шлаків в будівельні матеріали та вироби з них: гранульовані шлаки, шлаковий щебінь, шлакову пемзу, мінеральну вату та безцементні в'язучі на їх основі. Шлакова пемза одержується гідротермічною обробкою розплавлених шлаків безпосередньо після їх одержання. Розплавлені шлаки подрібнюють струменем води або водяною парою під тиском.

Залишки фосфору, який міститься в шлаках, утворює з киснем P_2O_5 . У результаті виділення газів шлак спучується, а гази відводяться через газовідвідні труби. Таким чином утворюється шлакова пемза, яка застосовується в будівельній промисловості.

Гранульовані фосфорні шлаки можна використовувати як активний мінеральний домішок (до 15 %) до цементної шихти. Їх застосування в цементній промисловості дозволяє знизити витрати палива на 6–7 %. Вироби з шлакопортландцементу на основі фосфорних шлаків мають більшу міцність, ніж вироби із звичайного цементу.

Фосфорні шлаки використовують також й для вапнування ґрунтів. Важлива увага приділяється питанню хімічної переробки фосфорних шлаків з метою одержання цінних компонентів і концентратів рідкісноземельних елементів. Проте поки що таких технологій для промислового застосування немає.

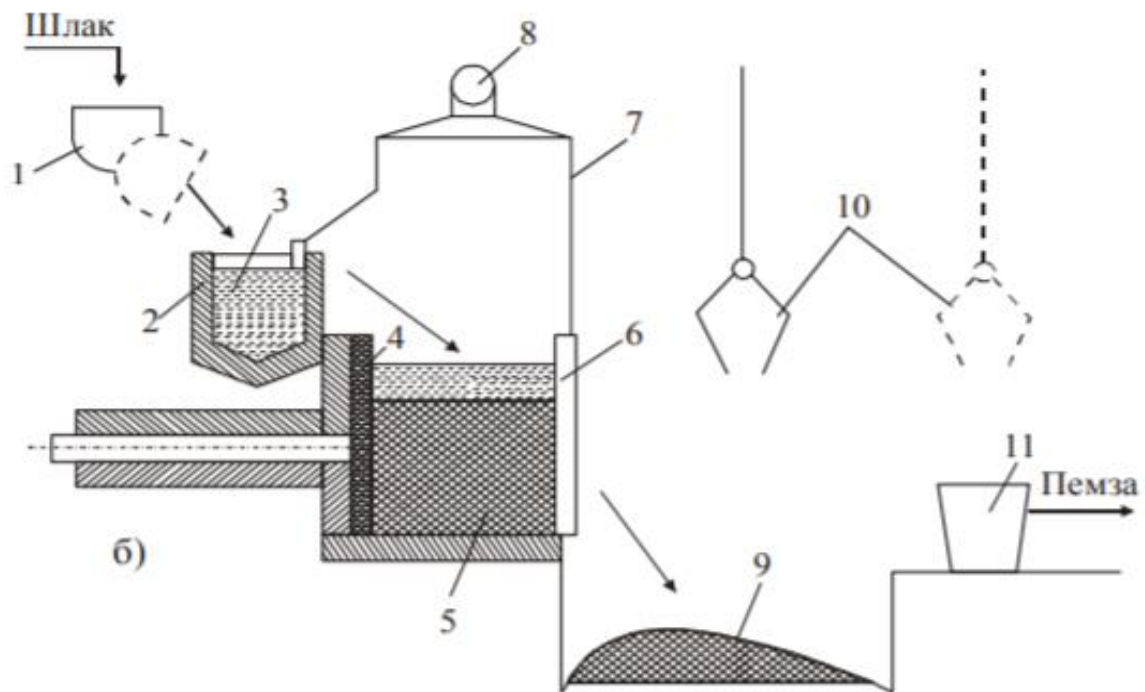
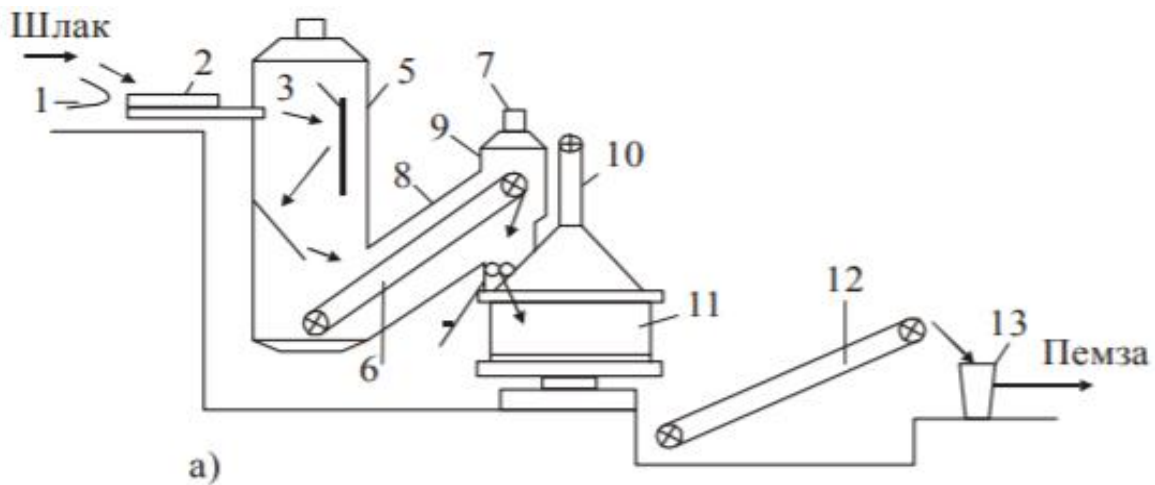


Рис. 8.4. Схеми виробництва шлакової пемзи: а – вододуттєвим засобом (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): 1 – шлаковий жолоб електропечі; 2 – струменевий вододуючий апарат; 3 – екран; 4 – газовивідні труби; 5 – газозабірна камера; 6 – пластинчатий конвеєр; 7 – валкова дробарка; 8 – нахильна галерея; 9 – розвантажувальна камера; 10 – повітряпровід; 11 – чашечний охолоджувач; 12 – транспортер; 13 – бункер-приймач дробильно-сортувального вузла; б – басейновий засіб: 1 – шлаковий ківш; 2 – шлаковий жолоб; 3 – гідрозатвор; 4 – протовкувач; 5 – стаціонарний басейн; 6 – відхільна стінка; 7 – газозбірна камера; 8 – відводна труба; 9 – приямок для шлакової пемзи; 10 – грейферний захват; 11 – бункер-приймач дробильно-сортувального вузла

9. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КАЛІЙНИХ ДОБРИВ

Методи переробки калійної сировини

Більше 90 % калійних солей, які видобуваються з надр і переробляються заводськими методами, використовують як мінеральні добрива. Основними калійними мінералами є силівніт – суміш силівіну KCl і галіту $NaCl$, які містять нерозчинні домішки, і карналіт – $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$.

Калійні руди переробляються різними методами. Основні: методи флотаційного збагачування породи та роздільної кристалізації із розчинів. Крім того, неконцентровані калійні добрива одержують механічною переробкою: дробленням, подрібненням та сортуванням деяких природних калійних солей.

Технологія одержання концентрованих калійних добрив – KCl , K_2SO_4 , K_2CO_3 , калімагнезії $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ – досить складна та різноманітна в залежності від сировини і домішок, а також від наявності в даному регіоні інших виробництв. Калійна сировина дуже дешева і її транспортування на далекій відстані економічно недоцільне, тому для переробки калійної сировини необхідні комплекси підприємств подібних до комплексу в м. Калуші Івано-Франківської області.

Відходи виробництва, їх хімічний склад

При переробці та збагачуванні сировини в калійній промисловості щорічно утворюються мільйони тонн твердих галітових відходів та сотні тисяч тонн глинисто-сольових шламів. На 1 т KCl , яка виробляється з силівнітових руд, у вигляді відвалів утворюється 3–4 т галітових відходів. Крім основного компоненту $NaCl$, який складає 90 %, вони містять до 5 % KCl , 5 % $MgCl_2$, 1 % $CaSO_4$, бром та інші нерозчинені речовини. Крім того, на 1 т виробленого KCl одержують 0,6 м³ глинисто-сольових шламів із вмістом твердої фази 0,32 т.

Відходи зберігаються в амбарах і є дуже шкідливими для оточуючого середовища. В результаті дії атмосферних опадів на кожному гектарі солевідвалів утворюються до 4 млн м³ на рік насичених розсолів з концентрацією 300–350 г/л.

Шляхи утилізації галітових відходів

У зв'язку з тим, що КСІ одержують головним чином з сильвініту, в результаті чого утворюються значні маси галітових відвалів, актуальності набуває проблема переробки цих видів відходів.

Проведені дослідження і набутий досвід показують, що відходи виробництва калійних добрив ефективно використовувати:

- як сировину для одержання харчової та технічної солі;
- як сировину для одержання глинистого порошку для бурових розчинів;
- як матеріал для експлуатації шляхів;
- як матеріал для закладки вироблених шахт;
- як добрива.

Галітові відходи, які містять менше 90 % NaCl, можуть бути використані також як сировина для содового та хлорного виробництва. Проте, безпосередньо використання даних відходів у хлорному виробництві ускладнюється наявністю в них сульфатів, нерозчинних солей і залишків КСІ, що обумовлює незначне використання відходів уданому напрямку.

З усіх технологій переробки галітових відходів особливе значення має технологія одержання очищеної кухонної солі. Майже 30 % кухонної солі, яка використовується для технічних потреб, можна замінити технічною сіллю, одержаною з відходів калійного виробництва. Існують способи одержання кухонної солі з галітових відходів як флотаційного збагачування калійних руд, так і переробки руд методом роздільної кристалізації з розчинів.

Одержання NaCl з галітових відходів флотаційного збагачування калійних руд. Найбільшим вмістом КСІ і вмістом нерозчиненого осаду в галітових відходах характеризується фракція зерен більше 0,1 мм. Відділена фракція менше 0,1 мм вже відповідає харчовій солі першого гатунку за вмістом Са. Технологічний процес переробки галітових відходів у технічну кухонну сіль полягає в знешламленні хвостів флотації з наступним вилуговуванням КСІ з них. Одержану сіль збагачують мінеральними домішками. Важливою операцією є обов'язкове виділення вологи та залишків амінів флотаційного збагачування.

Одержання NaCl з галітових відходів переробки калійних руд методом роздільної кристалізації із розчинів. Дані відходи не містять домішок флотореагентів (амінів), і тому технологія їх переробки значно простіша. Особливість цих відходів полягає в тому, що основна

кількість КСІ знаходиться в крупній фракції 5 мм і домішки рівномірно розподілені за всіма фракціями. Технологічний процес полягає в класифікації відходів, промивці їх водою та подальшій обов'язковій сушці готового продукту з подальшим його збагачуванням мікроелементами (Co, Cu, Fe, Mn, Zn, I).

Незначна маса галітових відходів використовується для потреб теплоенергетичних підприємств та управлінь експлуатації шляхів. Проводяться випробування підземного скиду розсолів для заводнення нафтових пластів, а також у відпрацьовані газоносні пласти та підсольові горизонти через існуючі свердловини.

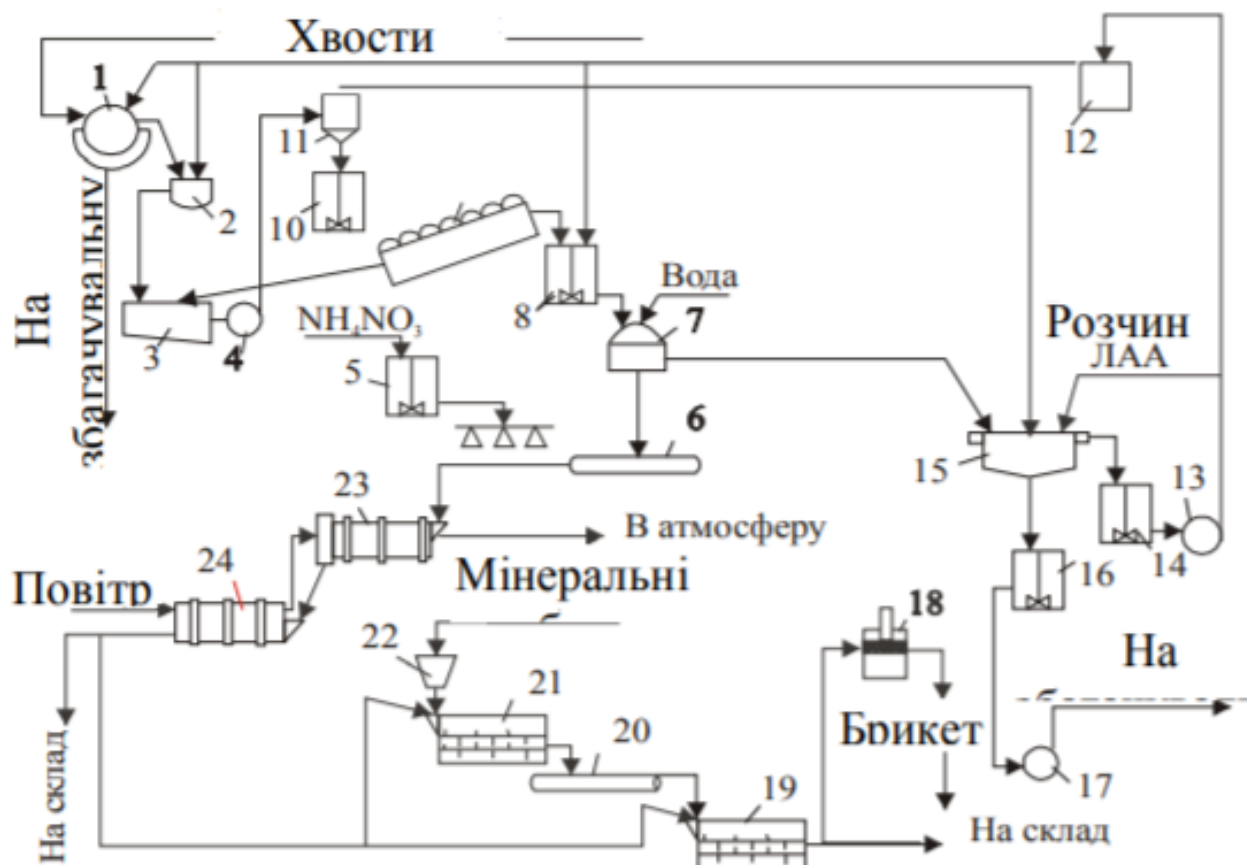


Рис. 9.1. Схема виробництва кормової повареної солі з галітових відходів флотаційних фабрик (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): 1 – барабанний вакуум-фільтр; 2 – горизонтальна мішалка; 3 – зумпф; 4, 13, 17 – насоси; 5, 8, 14, 16 – мішалки; 6, 20 – стрічкові конвеєри; 7 – центрифуга; 9 – гідравлічний класифікатор; 10 – контактний чан; 11 – гідроциклон; 12 – напірний бак; 15 – згущувач; 18 – прес для брикетування; 19, 21 – шнекові змішувачі; 22 – багатокомпонентний дозатор; 23 – сушильний барабан; 24 – барабанний холодильник

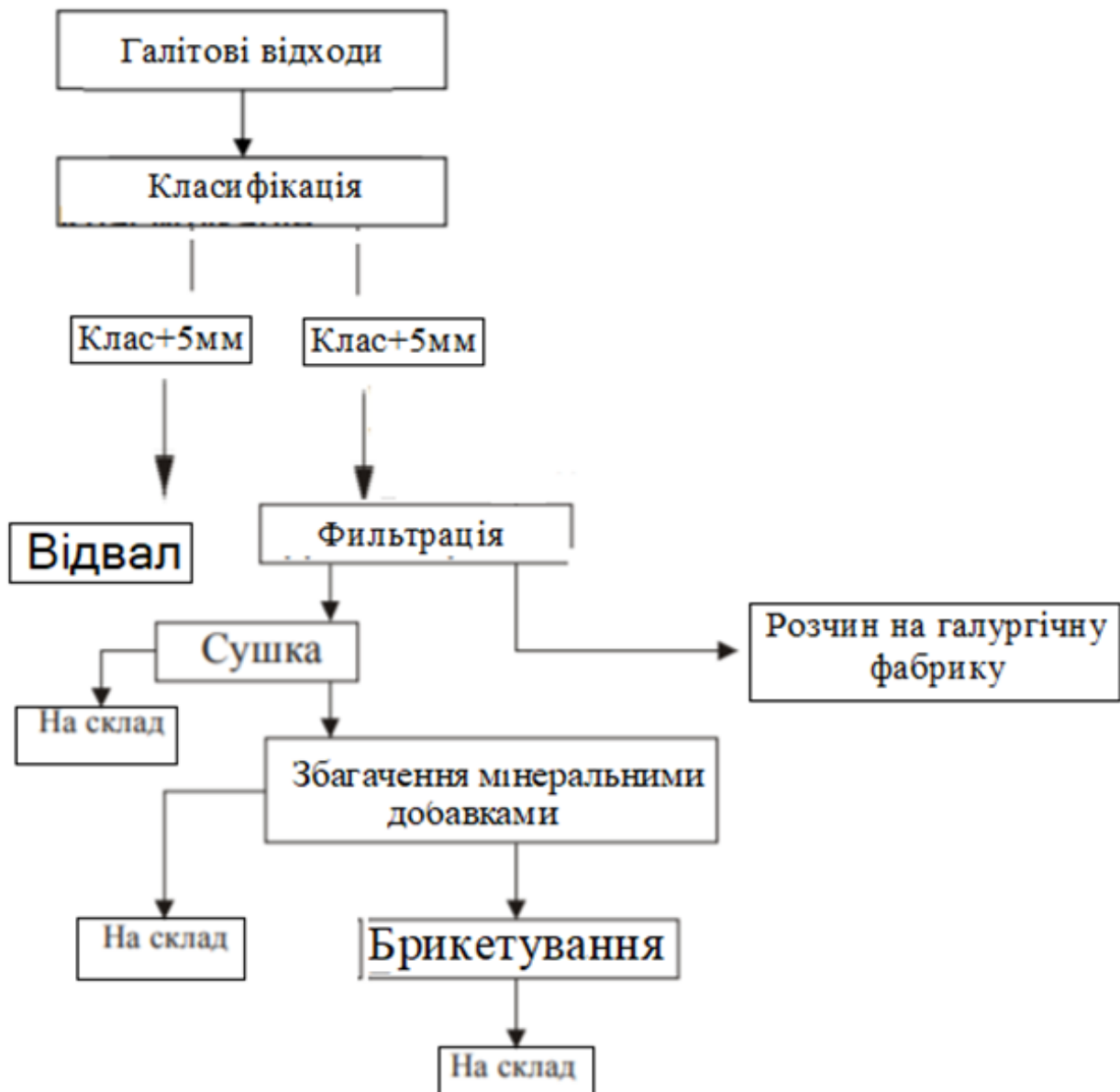


Рис. 9.2. Схема виробництва кормової повареної солі з галітових відходів галургічної фабрики (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014)

Переробка глинисто-сольових шламів

Калійні підприємства, які переробляють сильвінітові руди, технологічно можуть забезпечити і переробку глинисто-сольових шламів із одержанням KCl і кухонної солі $NaCl$, як товарних продуктів.

На сьогодні використовується технологія переробки глинисто-сольових шламів методами їх розчинення та роздільної кристалізації. Відповідно до цієї схеми глинисто-сольовий шлам після загущення у відстійниках подають у вигляді суспензії в реактор для розчинення. Рідка фаза суспензії містить до 11 % KCl , до 20 % $NaCl$, до 1,5 % $MgCl_2$, до 0,5 % $CaSO_4$, до 0,4% $CaCl_2$. В реакторі гарячим маточним розчином (рідка фаза шламової суспензії) проводять майже повне

вилуження KCl із твердої фази шламу. Потім гарячу суспензію, яка поступає з реактора, загущують знову у відстійниках-освітлювачах. Освітлений розчин направляють у випарний апарат, де його концентрують. Концентрований розчин у вигляді суспензії, тверда фаза якої містить 99,0–99,8 % NaCl, подають у відстійник, де відбувається кристалізація NaCl. Залишковий розчин з KCl зливають і подають в кристалізатори, які охолоджуються водою, де з розчину осаджується дрібнокристалічний KCl.

Шлам, який залишається після відстоювання в реакторі-освітлювачі, виводять із нього у вигляді суспензії та передають на шламонакопичувачі.

Існують також інші напрямки утилізації глинисто-сольових шламів. Серед них необхідно відзначити їх використання в таких напрямках:

- замість домішок до незбагаченої руди при виробництві змішаної калійної солі;
- як мінеральне добриво;
- як сировина для виробництва будівельної кераміки;
- як сировина для приготування бурових розчинів.

Проводяться дослідження можливості використання шламів разом з торфом як калійних добрив. За результатами досліджень вони більш ефективні порівняно зі звичайними калійними добривами на 10–15 %.

Комплексне використання калійної сировини

На даний час проводяться роботи по зменшенню об'ємів утворення сольових відходів. У першу чергу, це застосування методу селективного видобування калійних руд, що значно зменшує втрати KCl в порівнянні з видобуванням його разом з пустою породою. Також важливе значення має повернення хвостів флотації у виробки рудників. Як свідчить досвід, до 80 % відходів збагачувальних підприємств можуть бути розміщені у виробках калійних шахт. Проте процес цей досить складний і дорогий. У цілому при переробці силвініту можливе комплексне використання всіх компонентів руди з одержанням KCl, NaCl, Br₂, MgCl₂ (хлормагнієвий луг або бішофіт) у вигляді розчину як готової продукції.

На калійних підприємствах застосовуються методи комплексного використання калійної сировини – одержання калійних добрив, розсолів для содового виробництва, сировини для кухонної та технічної солі, сировини для виробництва магнею та інших продуктів.

Використання відходів переробки калійної сировини для виробництва кальцинованої соди

Технологія одержання кальцинованої соди. Кальцинована сода Na_2CO_3 – безводний карбонат натрію. Виробництво соди – це окреме багатотоннажне виробництво хімічної промисловості. Наприклад, один із заводів такого виробництва, Кримський содовий завод, найбільший виробник соди в Україні, випускає щорічно понад 500 тис. тонн високоякісної продукції. Виробництво базується на використанні кримської сировини: балаклавського вапняку та ропи озера Сиваш. Але виробництво соди можливе також на базі використання відходів переробки калійної сировини.

Існують два принципових хімічних процеси одержання соди.

За сірчаноокислотним методом кам'яну сіль під дією концентрованої сірчаної кислоти перетворюють на сульфат натрію. Потім суміш Na_2SO_4 з подрібненим вапняком і вугіллям нагрівають до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином одержують декагідрат соди $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тому її необхідно прогрівати для зневоднення (кальцинувати). Даний метод був розроблений в XVIII ст. Лебланом.

Згідно з аміачним методом (метод Сольве) спочатку одержують NH_3 , H_2O і CO_2 гідрокарбонат амонію, а потім NH_4HCO_3 реагує з NaCl . Утворений осад відфільтровують і нагрівають до $140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$, що приводить до утворення Na_2CO_3 , тобто відбувається процес кальцинації. Для виділення аміаку розчин з NH_4Cl нагрівають з вапняним молоком (розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$) і аміак знову повертається у виробництво. Процеси протікають при невеликих температурах, тому даний метод більш економічно ефективний.

При виробництві кальцинованої соди сірчаноокислотним методом утворюється велика кількість HCl як готового продукту і CaS , який складається у відвали. Твердий залишок дистилерної рідини (дистилерний шлам) у сухому вигляді являє собою світло-сіру масу щільністю близько 970 кг/м^3 , що на $70\text{--}80\%$ складається з часток розміром $0,1\text{--}0,2\text{ мм}$. Його склад залежить від якості сировинних матеріалів, деяких технологічних і інших факторів. У ньому міститься близько $56,7\text{--}75,5\%$ CaCO_3 , $5,2\text{--}15,7\%$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $0,7\text{--}6,8\%$ CaSO_4 , $0,03\text{--}10,4\%$ CaCl_2 , $4,75\text{--}15,0\%$ SiO_2 , $3,21\text{--}7,61\%$ R_2O_3 та інші компоненти. Таким чином, твердий залишок дистилерної рідини включає ряд оксидів, що представляють собою частини сполук силікатних систем, які володіють в'язкими властивостями, що вказує на принципову можливість одержання в'язучих матеріалів на основі

цих відходів. При цьому недолік у дистилерному шламi кремнеземистого компонента вимагає його компенсації, наприклад, кварцовим піском.

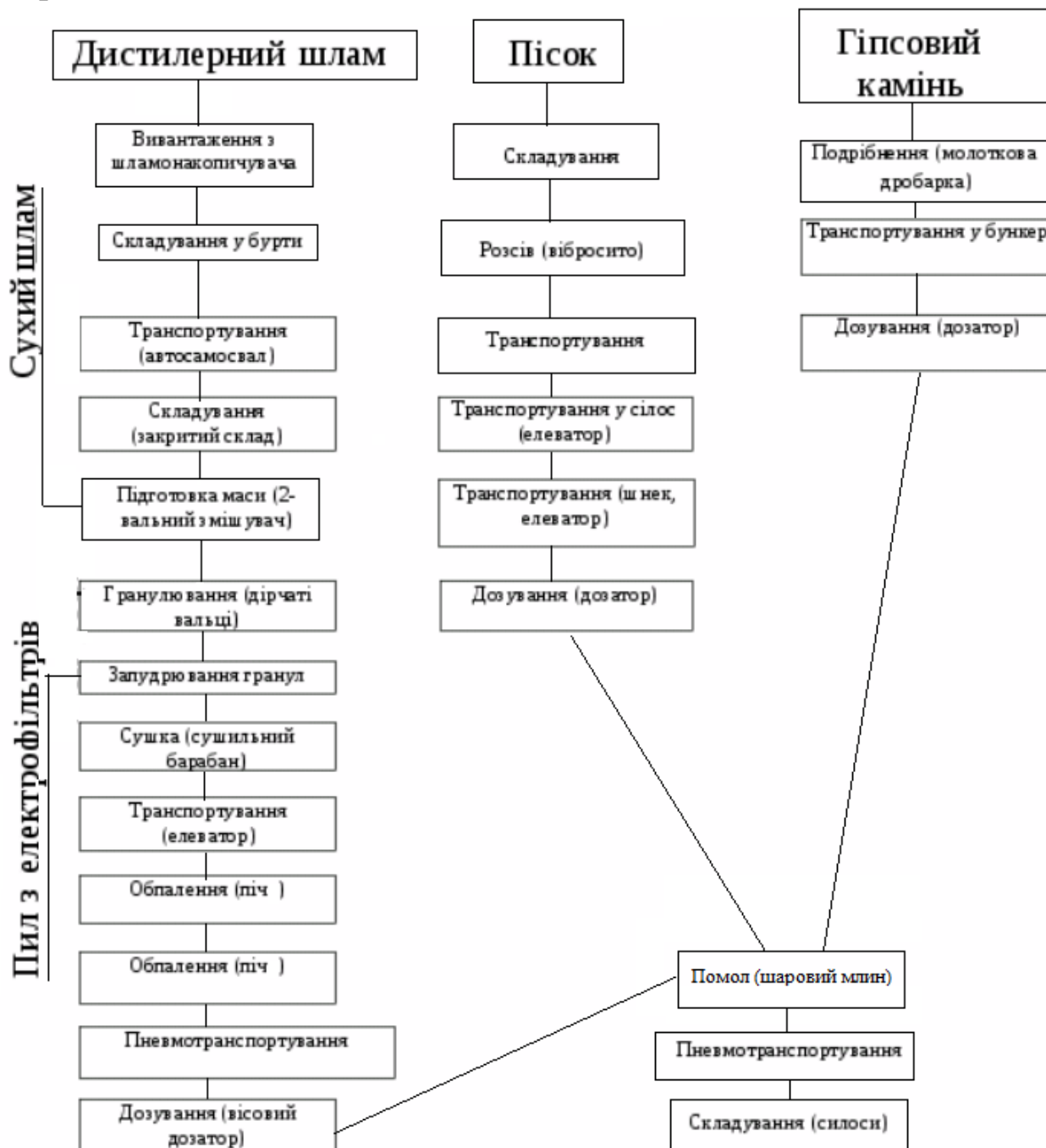


Рис. 9.3. Схема одержання в'язучого на основі обпаленого дистилерного шламу (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014)

На сьогодні існують різні способи одержання в'язучих матеріалів на основі дистилерних шламів содового виробництва. Найбільш простий метод полягає в подрібненні сухого дистилерного шламу разом з кварцовим піском у шаровому млині. Готовим продуктом є без

клінкерний в'язучий матеріал. Проте, вироби на його основі мають певелику міцність через незначний вміст активних компонентів CaO та MgO у вихідному шламі, в кількості всього 12–14 %. Забезпечення стабільної міцності виробів ускладнено також непостійним складом дистилерних шламів.

Процес випалювання дистилерного шламу дозволяє збільшити кількість CaO та MgO до 40 %, що забезпечує підвищення міцності виробів на основі такого в'язучого матеріалу. Технологічний процес випалювання дистилерного шламу полягає у попередньому його гранулюванні та висушуванні з подальшим випалюванням. Потім продукт подрібнюють разом з піском і гіпсом. Одержаний готовий продукт містить 58 % CaO та MgO. На основі цієї технології організоване виробництво блоків пористого бетону.

Існує також технологія одержати автоклавного в'язучого з високими фізико-механічними властивостями виробів на їх основі та відносно простою технологією виробництва. Технологія полягає у висушуванні дистилерного шламу з кварцовим піском в автоклаві з наступним випалюванням висушеної суміші. Присутність у відходах содового виробництва ефективних мінералізаторів CaCl₂ та CaSO₄ сприяє значній інтенсифікації процесів мінералоутворення під час випалювання. Готовим продуктом є сірий сипучий порошок. На його основі організовано виробництво силікатної цегли.

Крім використання дистилерних шламів для одержання в'язучих матеріалів перспективним вважається використання шламів як заміників цементу для приготування тампонажних розчинів і як наповнювача у виробництві асфальтобетонів.

10. УТИЛІЗАЦІЯ ШЛАКІВ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА. ПЕРЕРОБКА ЗОЛ ТА ШЛАКІВ ТЕС

Відходи чорної металургії, їх хімічний склад та класифікація

Основними видами відходів у металургійному виробництві є доменні і сталеплавильні шлаки. За своїм складом і властивостями шлаки досить різноманітні, що дає можливість їх застосування в різних галузях. Важливими характеристиками шлаків є їх фізико-хімічні властивості та здатність до гранулювання.

Доменні шлаки чорної металургії утворюють найбільшу масу металургійних шлаків. Вони класифікуються за хіміко-мінералогічним складом. Головними складовими шлаків є оксиди: SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , MgO , MnO , P_2O_5 , K_2O , Na_2O , CaO , оксиди деяких кольорових металів Al , Zn , Cu , Ni , а також сульфати та інші сполуки. За хімічним складом металургійні шлаки поділяються на основні зі значним вмістом CaO і MgO , кислі з підвищеним вмістом SiO_3 та нейтральні з однаковим вмістом зазначених оксидів. Амфотерні оксиди Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 в основних шлаках поведуть себе як кислі, а в кислих – як основні.

Таблиця 10.1

**Хімічний склад (в %) металургійних шлаків
(за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014)**

Вид шлаку	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	MnO	SO_3
Доменні шлаки заводів Півдня	33–38	4–9	45–50	2–4	0,5–1,5	1–3	2–3	2–4
Те ж заводів Центру	37–40	7–9	44–48	1–3	0,1–0,3	0,3–0,5	0,5–1,5	2–4
Те ж заводів Уралу та Сибіру	35–37	12–16	30–38	4–7	0,1–0,3	0,1–0,4	0,5–2,0	0,5–1,5
Мартенівські шлаки	22–25	2–6	38–40	9–14	2–4	5–12	6–9	0,2–0,6
Ваграночні шлаки	38–46	9–13	20–32	0,5	0,5	5–13	5–8	0,2–0,4
Шлак кольорової металургії (нікелеві, мідьплавильні та ін.)	35–40	6–10	16–18	2–7	1–2	20–35	0,1–0,4	0,5–2,0

Масштаби утворення сталеплавильних шлаків приблизно вдвічі менші за доменні. Основна їх маса 87 % направляється у відвали. Сталеплавильні шлаки містять до 24 % Fe, до 11 % MnO, різні оксиди (SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Cr₂O₃, P₂O₅, ZnO, CuO, NiO) та сульфід заліза та магнію.

У металургійному виробництві та 1 т сталі відходи в цілому складають 0,4 т, з всіх шлаків, які утворюються на підприємствах чорної металургії, використовується лише 53 %, а решта надходить у відвали.

Крім шлаків, різні види металургійного виробництва дають великі маси різних за складом шлаків. Загальна кількість шлаків, які містять до 50 % заліза, становить на заводах чорної металургії приблизно 10 млн т/рік.

Шляхи переробки та використання відходів чорної металургії

Підприємствами чорної металургії накопичений достатньо великий досвід виробництва різних матеріалів із шлаків, що показує принципову можливість організації безвідходного виробництва в металургії. Як вже відзначалося, до складу металургійних шлаків входять оксиди SiO₂, CaO, MgO, тому шлаки чорної металургії перш за все є цінною сировиною для виробництва ряду будівельних матеріалів та виробів для будівництва. Як показує досвід, будівельні матеріали, одержані з використанням металургійних шлаків, характеризуються підвищеною міцністю і є більш дешевими порівняно до будівельних матеріалів, вироблених з природної сировини. Завдяки цьому шлаки найбільше застосовані мають у галузі виробництва будівельних матеріалів і в самому будівництві.

Самими масовими видами продукції з металургійних шлаків є гранульований шлак, доля якого в загальному обсязі продукції складає 54 % та шлаковий щебінь, доля якого складає 35 %. Процес грануляції шлаку полягає у швидкому охолодженні та дробленні розплаву шлаку з одержанням гранул розміром 1–5 мм. Гранульовані шлаки характеризуються підвищеною гідратичною активністю, що дозволяє використовувати їх після подрібненім в цементній промисловості для одержання шлакопортландцементу. Шлакопортландцемент на основі доменних гранульованих шлаків використовується для виробництва бетонних виробів. Такі бетони характеризуються високою корозіє- та морозостійкістю, високою водонепроникністю. Шлаковий щебінь одержують звичайним дробленням металургійного шлаку.

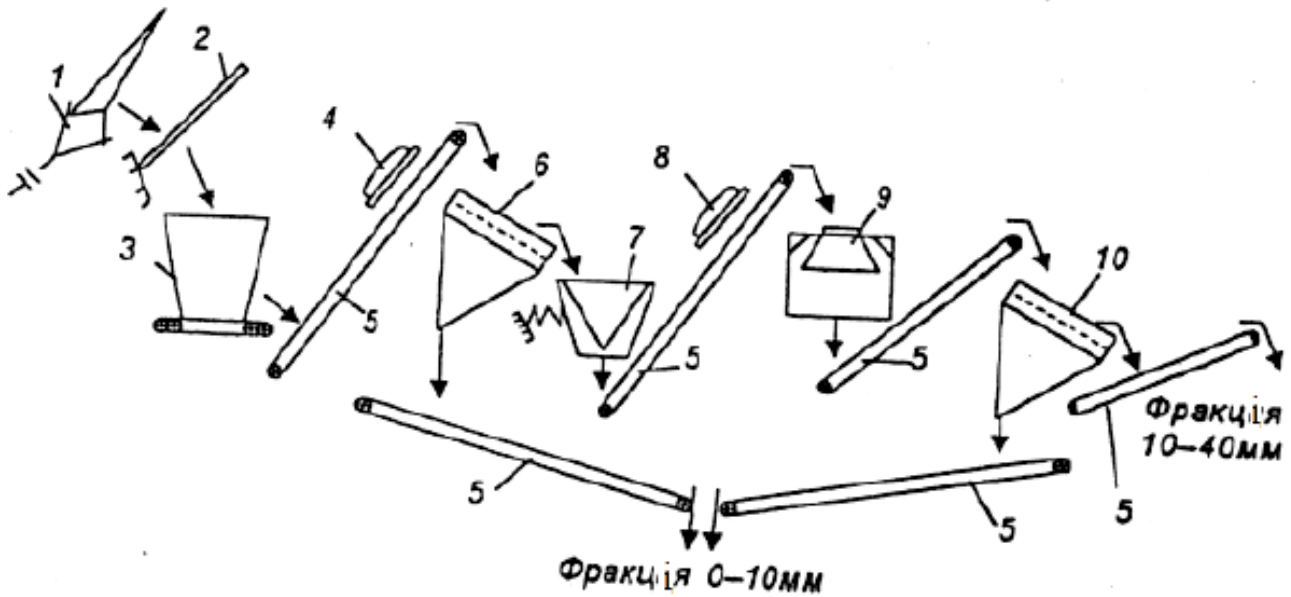


Рис. 10.1. Принципова схема процесу напівсухої грануляції шлакових розплавів на барабанах (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): 1 – приймальний лоток; 2 – проміжна ванна; 3 – зливний жолоб; 4 – барабан-гранулятор; 5 – скреперний ківш; 6 – бункер; 7 – транспортер; 8 – скреперна лебідка

Існує ще один напрям використання шлаків чорної металургії. Ряд металургійних шлаків утворюється із значним вмістом фосфору, оксиду кальцію та інших елементів, що дає можливість їх використання як добрива та агентів, які покращують структуру ґрунтів. Технологія переробки шлаків в даному випадку полягає в їх подрібненні до частинок розміром менше 2 мм з одночасною магнітною сепарацією.

Відміни в хімічному складі доменних і сталеплавильних металургійних шлаків обумовлюють й переважні напрями їх застосування та переробки.

Доменні шлаки придатні для виробництва цементу, шлакового щебню, шлакової пемзи, що теж використовується в будівництві. На основі шлакової пемзи організоване масове виробництво крупнопанельних конструкцій промислового і сільськогосподарського призначення. Гранульовані доменні шлаки з успіхом використовуються для будівництва шляхів. їх можна комбінувати з менш міцними кам'яними матеріалами. Після обробки в'язкими бітумами гранульовані доменні шлаки можуть замінити гарячі асфальтобетонні суміші. Бітумно-шлакові покриття шляхів у 2,5 раза дешевші за асфальтно-бетонні. Особливий інтерес має створення

нових будівельних матеріалів на основі доменних шлаків: шлакоситалу і сиграну.

Сталеплавильні шлаки на відміну від доменних шлаків містять ряд цінних елементів, тому їх раціонально використовувати в металургії, наприклад, як домішок до шихти в ливарному і доменному виробництві. В цілому вони мають використання аналогічне використанню доменних шлаків: будівництво шляхів, одержання шлакового щебню, гранульованого шлаку, а також в цементній промисловості. Крім того, сталеплавильні шлаки можуть використовуватися для виробництва губчастого заліза, металшлакових труб та декоративних матеріалів завдяки наявності домішок.

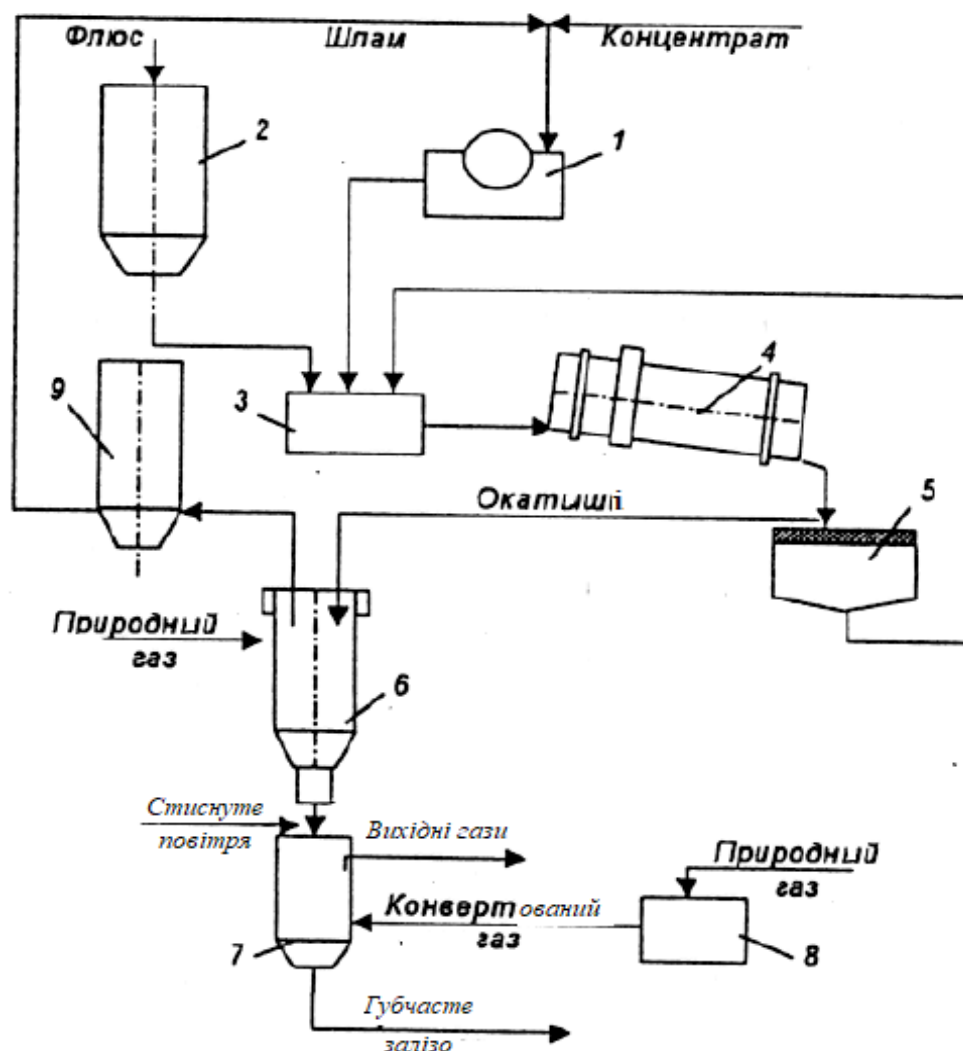


Рис. 10.2. Схема виробництва губчастого заліза (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

- 1 – дисковий фільтр; 2 – бункер флюсу; 3 – змішувач;
- 4 – барабанний окомковувач; 5 – грохіт; 6 – піч для випалення окатишів; 7 – шахтна піч для отримання губчастого заліза;
- 8 – установка конверсії; 9 – циклон

Відходи кольорової металургії, їх хімічний склад та класифікація

Залежно від сировини вихід шлаків кольорової металургії складає 10–200 т на 1 т одержаного металу. У зв'язку з цим об'єми утворення шлаків у кольоровій металургії, незважаючи на значно менші масштаби виробництва, майже однакові з виходом шлаків у чорній металургії. Відвальні шлаки кольорової металургії містять значну кількість цінних компонентів.

Залежно від хімічного складу шлаки кольорової металургії можуть бути умовно об'єднанні в три групи:

- шлаки нікелевих заводів і певна частина шлаків мідних заводів, які містять незначну кількість кольорових металів і заліза;
- мідні шлаки з умістом Sn і Pb менше 5 %; олов'яні та цинкові шлаки, а також деякі мідні шлаки з значним вмістом Sn, Pb, Cu.

Шляхи переробки відходів кольорової металургії

Перспективним напрямком використання шлаків кольорової металургії є їх комплексна переробка, так як вміст деяких кольорових металів у них досить великий. Комплексна переробка включає три етапи:

- вилучення кольорових і рідкісних металів;
- виділення заліза;
- використання силікатної частини шлаків для виробництва будівельних матеріалів та будівельних виробів, мінеральних добрив.

Технологічна схема переробки шлаків кольорової металургії залежить від їх складу і фізико-хімічних властивостей. Для переробки шлаків використовують різні способи ф'юмінгування, вальцювання та електротермічної обробки.

Процес ф'юмінгування широко застосовується для переробки твердих цинкумісних свинцевих шлаків. Процес полягає у тому, що через шар розплавленого шлаку продувають під тиском повітря з вугільним пилом, у результаті чого утворюються оксиди металів, які виносяться газовим потоком із печі і відокремлюються в пиловловлювачах. Залишок шлаку після продувки гранулюють з метою виділення бідного штейну при наявності в шлаку Cu та Ag.

Процес вальцювання застосовується для переробки рідких шлаків і полягає у відновленні цинку, свинцю та інших рідкісних елементів при постійному перемішуванні реакційної маси при 1100–1200 °С. Благородні метали і мідь під час даного процесу залишаються в твердому залишку – клінкері, який потім переробляється з метою їх вилучення.

Електротермічним способом можна переробляти як рідкі, так і тверді шлаки. Цей метод полягає у відновленні цинку при 1200–1500 °С в результаті взаємодії розплаву і коксу, який знаходиться на його поверхні. Пари цинку поступають у конденсор, де перетворюються на рідкий метал. Низькоконденсований цинк потрапляє в пилоуловлювачі. Залишок шлаку направляється у відвали або на вилучення заліза та міді.

Як і шлаки чорної металургії, шлаки виробництв кольорових металів є сировиною для одержання будівельних матеріалів і будівельних виробів різного призначення. Технологія виробництв у обох випадках майже однакова.

Шлаки мідної та нікелевої плавки є сировиною для приготування в'язучих матеріалів автоклавного твердіння. Найбільшим перспективним напрямком використання шлаків кольорової металургії є їх переробка на пісок і щебінь після вилучення металів.

Золи та шлаки ТЕС, їх хімічний склад

При спалюванні твердих палив утворюються шлак – осад мінеральної частини палива в топці, зола виносу – продукт випалювання мінеральної частини палива при 1200–1700 °С, та зола палива – залишок після пропікання при 800–850 °С. Вихід шлаку залежить від зольності палива та режиму горіння. За своїм хімічним складом дані відходи містять до 90 % SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO .

До складу цих відходів також належать залишки неспаленого палива до 0,5–20 % та сполуки титану, ванадію, германію, галію, сірки та урану.

Зола нафти і вугілля містить майже всі метали. Іноді концентрація їх в золі така, що стає вигідним їх вилучення. Концентрація Cr, V, Zn досягає 10 кг на 1 т золи. Вміст урану в золі бурого вугілля деяких родовищ може бути 1 кг/т. Зола торфу містить значну кількість Co, Cu, V, Zn, Pb.

У нашій країні більшість теплових електростанцій працює теж на твердому паливі. На даний час з загального об'єму відходів ТЕС використовуються лише 9 %, що обумовлює постійне збільшення об'ємів золошлаковідвалів. Для зберігання відходів кожної крупної ТЕС відчужуються значні площі землі. Наприклад, питома утворення золи на Бурштинській ТЕС (Івано-Франківська область) становить 22,4 % від кількості спаленого вугілля, а шлаку – 5,2 %. Під шлаками зайнято 43,8 га землі, а золовідвали займають площу 91,0 га. Загальний

об'єм відходів Бурштинської ТЕС за станом на 1997 р. становив понад 33 млн т.

Шляхи переробки та використання відходів ТЕС

Присутність у відходах SiO_2 в достатній кількості, а також Al_2O_3 , CaO дає можливість одержувати з них широкий асортимент будівельних матеріалів і виробів.

Тонкодисперсні золи з успіхом можуть бути використанні для виробництва автоклавних пористих і щільних бетонів, блоків, панелей та інших виробів, а також як компонент для виробництва в'язучих матеріалів, силікатної цегли, будівельної кераміки.

Паливні гранульовані шлаки і пилоподібні золи використовують у виробництві золошлакових портландцементів. Зольні в'язучі є напівфабрикатами для виробництва різних видів цементних і безцементних бетонів і виробів.

Застосування золошлаковідходів під час виробництва силікатної цегли дає можливість знизити на 10 % витрати вапна, збільшити міцність і марку цегли.

Існуючий досвід будівництва автомобільних шляхів підтверджує можливість широкого використання золи-виносу в дорожньому будівництві. Кускові шлаки можуть бути використані як наповнювач бетонів в дорожньому будівництві та в теплоізоляційних засипках.

Основними перешкодами використання золошлаковідходів є відсутність відповідної техніки для їх переробки та відсутність економічної зацікавленості підприємств будівельної галузі.

За кордоном використання золи та шлаків ТЕС складає в США – 20 %, в Англії – до 60 %, у Франції – 72 %, в Фінляндії – 84 %, в Польщі – 38 %.

11. УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ГІРНИЧОВИДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Відходи гірничовидобувної промисловості, їх склад

Твердими відходами гірничовидобувної промисловості є розкривні породи відкритого видобутку корисних копалин, вміщуючі та супутні породи шахтного видобутку. Щорічно на підприємствах гірничовидобувної промисловості утворюються мільйони тонн твердих відходів, з яких лише 6–7 % знаходять подальше застосування.

В основному відходи гірничовидобувної промисловості містять осадові породи - пісковики, алевроліти, аргіліти, пісковики, суглинки, а також гравійно-піщані та глинисті породи. Іноді зустрічаються вапняки і породи вулканічного походження – діабазы, базальти. У вміщуючих породах найбільш поширені вогнетривкі і тугоплавкі піски, керамічні та бентонітові глини. Більшість родовищ містить дефіцитні супутні корисні та цінні компоненти, які не є головними для даного видобутку і тому надходять у відвали.

Щорічно в Україні видобувається 25–30 млн м³ скельних порід, з яких переробляється тільки 2 млн м³ загальні запаси розкривних порід становить 5,5 млрд м³. Загальна територія відвалів становить понад 65 тис га угідь.

Більша частина розкривних, супутніх і вміщуючих порід (до 70 %) складається у відвали, під які відводяться значні площі родючих земель і які порушують природний ландшафт і забруднюють повітря. Між тим відвали відкритої та шахтної розробки корисних копалин, як правило, є цінною сировиною для виробництва ряду матеріалів, особливо будівельних, так як містять різноманітні глини, пісковики, крейду і інші в'язучі компоненти.

Але сумісне складування різних за складом порід в більшості випадків не дозволяє в подальшому їх використовувати з економічних причин. Крім того, через економічну недоцільність їх розділення деякі відходи, які навіть окремо складуються, при зберіганні під дією атмосферних умов змінюються і втрачають свої технологічні властивості і практичну цінність. Внаслідок цього відходи краще використовувати безпосередньо після видобутку корисних копалин.

Шляхи утилізації відходів

Проблема утилізації відходів взагалі, а гірничовидобувних зокрема, повинна розглядатися перш за все, виходячи з мінералогічного складу і властивостей відходів, а також з врахуванням вимог окремих споживачів. Властивості і склад відходів гірничовидобувних підприємств різні для різних корисних копалин і родовищ, окремих шахт і кар'єрів. З цих позицій шляхи використання відходів гірничовидобувних підприємств слід розглядати в залежності від джерел їх утворення.

З аналізу виконаних науково-дослідних робіт і досвіду роботи окремих підприємств можна виділити такі основні напрямки використання даного виду відходів:

- для закладки вироблених об'ємів;
- у дорожньому будівництві;
- для виробництва будівельних матеріалів;

з метою вилучення з відходів цінних компонентів;

- для виробництва мінеральних добрив;
- в окремих випадках як сировину для інших галузей промисловості;
- як низькокалорійне паливо.

Відходи гірничих підприємств чорної металургії (підприємства по видобутку залізних руд) містять різноманітні карбонати, піщано-глинисті та глинисті породи. Об'єми відходів, які утворюються па багатьох залізородних родовищах дозволяють будувати крупні підприємства по виробництву щебню, цементу, вапна, цегли та бетону. На багатьох гірничовидобувних підприємствах може бути організований випуск 2–3 видів продукції.

Основну масу відходів видобувних підприємств кольорової металургії використовують для господарсько-технологічних потреб, для закладки вироблених об'ємів, для дорожнього будівництва і будівництва дамб та насипів, а також для засипки кар'єрів. Широке використання відходів в таких напрямках обумовлено невисокими вимогами до якості матеріалів і наявності в їх складі домішок різних компонентів. Але таким чином втрачаються цінні компоненти супутніх і вміщуючих порід.

Одним із головних напрямів використання відходів видобутку корисіших копалин є виробництво будівельних матеріалів. З відходів

одержують щебінь і будівельний пісок, причому рентабельність від реалізації щебню на деяких підприємствах перевищує рентабельність основного виробництва. Крім того, крейда може бути використана для виробництва білого цементу і вапна, мінеральної вати, скла і гумових виробів. Глинисті сланці є якісною сировиною для виробництва портландцементу. З піщаних порід можна виробляти тарне скло, а піщано-глинисті породи можна використовувати для виробництва цегли. На основі таких відходів можна одержувати наповнювачі для бетонів, штукатурних розчинів. Основою для виробництва майже всіх відомих будівельних матеріалів можуть бути палені породи – пусті породи, які супроводжують поклади кам'яного вугілля і обпалені при підземних пожежах. Тонкоподрібнені палені породи, як активні гідратичні домішки, можуть економити тисячі тонн клінкерного цементу. Із палених порід можна виготовляти цеглу, будівельну кераміку і різні архітектурні деталі та інші будівельні вироби. Будівельні деталі із суміші палених порід з вапном і армовані металом є корозійностійкими.

Деякі гірничорудні відходи можна використовувати і використовують як добрива.

В окремих випадках, у залежності від складу та економічної доцільності, відходи видобутку корисних копалин використовують з метою вилучення цінних компонентів або як сировину для інших галузей промисловості. Іноді відходи вуглевидобутку можуть бути низькокалорійним паливом. Наприклад, шахтні породи Донбасу є сировиною для отримання рідкісноземельних металів, після вилучення яких порода може бути використана для виробництва будівельних матеріалів:

– глиниста складова використовується для виробництва глинистої цегли;

– піщана складова – для виробництва силікатної цегли;

– кам'яновугільний штиб – для виробництва брикетів.

У цілому, існуючий досвід свідчить про можливість високоефективного використання відходів гірничовидобувних підприємств у багатьох галузях народного господарства.

Особливості використання відходів для закладки вироблених об'ємів

У більшості випадків з метою більш повного видобутку корисних копалин застосовують видобуток разом з закладкою вироблених об'ємів. При звичайній технології видобутку для компенсації тиску під землею необхідно залишати десятки і сотні мільйонів тонн корисних копалин. Практикується засипка вироблених об'ємів пустою породою, що забезпечує тимчасове кріплення покрівлі на період видобутку. Але при такому методі через усадку на 50 % закладного матеріалу на земній поверхні виникають провали. Тому застосовують монолітний закладний матеріал з міцністю на стиск 2,0–2,5 МПа, що забезпечує усадку лише на 5 %. Для забезпечення необхідної міцності до нього додають відповідні активатори.

Виробництво керамзиту

Серед відходів гірничовидобувної промисловості значне місце належить пластичним глинам, які є сировиною для виробництва керамзиту. Керамзит – це штучний пористий наповнювач для легких бетонів, який є якісним теплозвукоізоляційним матеріалом. Як правило, керамзит одержують шляхом випалювання легкоплавких (до 350 °С) глинистих порід з домішками матеріалів (солярове масло, торф, тирса, сульфат-спиртова барда тощо), які сприяють спучуванню. У більшості випадків керамзит одержують у вигляді гравію або щебню. На даний час існує такий технологічний процес виробництва керамзиту. Глинисту сировину після переробки у вальцях для видалення каменів, потім у глиномішалках та вальцях тонкого подрібнення подають в башти для гомогенізації. Потім глиномаса надходить до формувального агрегату. Сформовані гранули вводять в двобарабанну ніч, яка поділена на камери. В одній частині печі відбувається підсушка гранул, а в другій – випалювання. З метою попередження їх спікання передбачений спеціальний пристрій для введення в зону випалювання вогнетривкого порошку для обсіпки сформованих гранул. Контроль і коректування процесу випалювання забезпечується за допомогою вимірювальних приладів, які визначають насипну густину керамзиту. Одержані гранули керамзиту на виході з печі охолоджують і розсівають за фракціями.

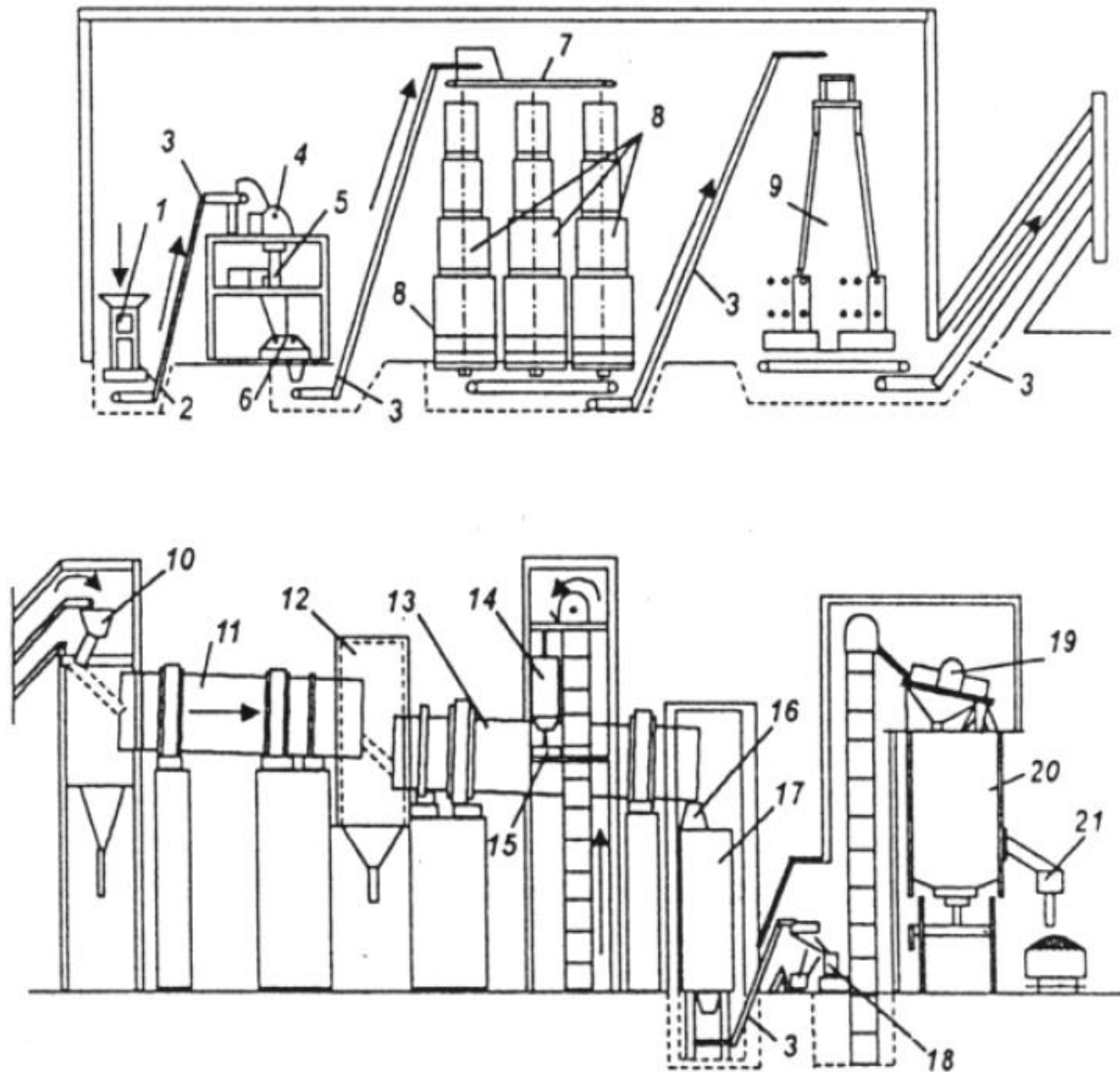


Рис. 11.1. Схема виробництва керамзитового гравію (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

1 – глинорихлильна машина; 2 – пластинчатий живильник; 3 – конвеєр; 4 – каменевиводячі вальці; 5 – глиномішалка; 6 – вальці тонкого помелу; 7 – конвеєр; 8 – вежі гомогенізації; 9 – агрегат формування сирцевих гранул; 10 – тарільчатий живильник; 11 – барабан теплової підготовки; 12 – перевантажувальна камера; 13 – обпалювальний барабан; 14 – бункер обпудрюючого порошку; 15 – пристрій для обпудрювання; 16 – вимірювальник щільності; 17 – холодильник; 18, 21 – мірники керамзиту; 19 – сита, 20 – силос готового продукту, утримуючий десятки і сотні мільйонів тонн руди і твердого палива

Застосування геотехнологічних методів видобутку корисних копалин

В останній час велика увага приділяється розробці геотехнологічних процесів видобутку корисних копалин, які виключають винос на земну поверхню пустої породи. Видобуток руди геотехнологічним методом проводять через свердловину, а засобом видобутку є робочий агент (теплоносії або розчинник). Переробку руди проводять, як правило, на місці її залягання, а управління процесом проводять з поверхні землі.

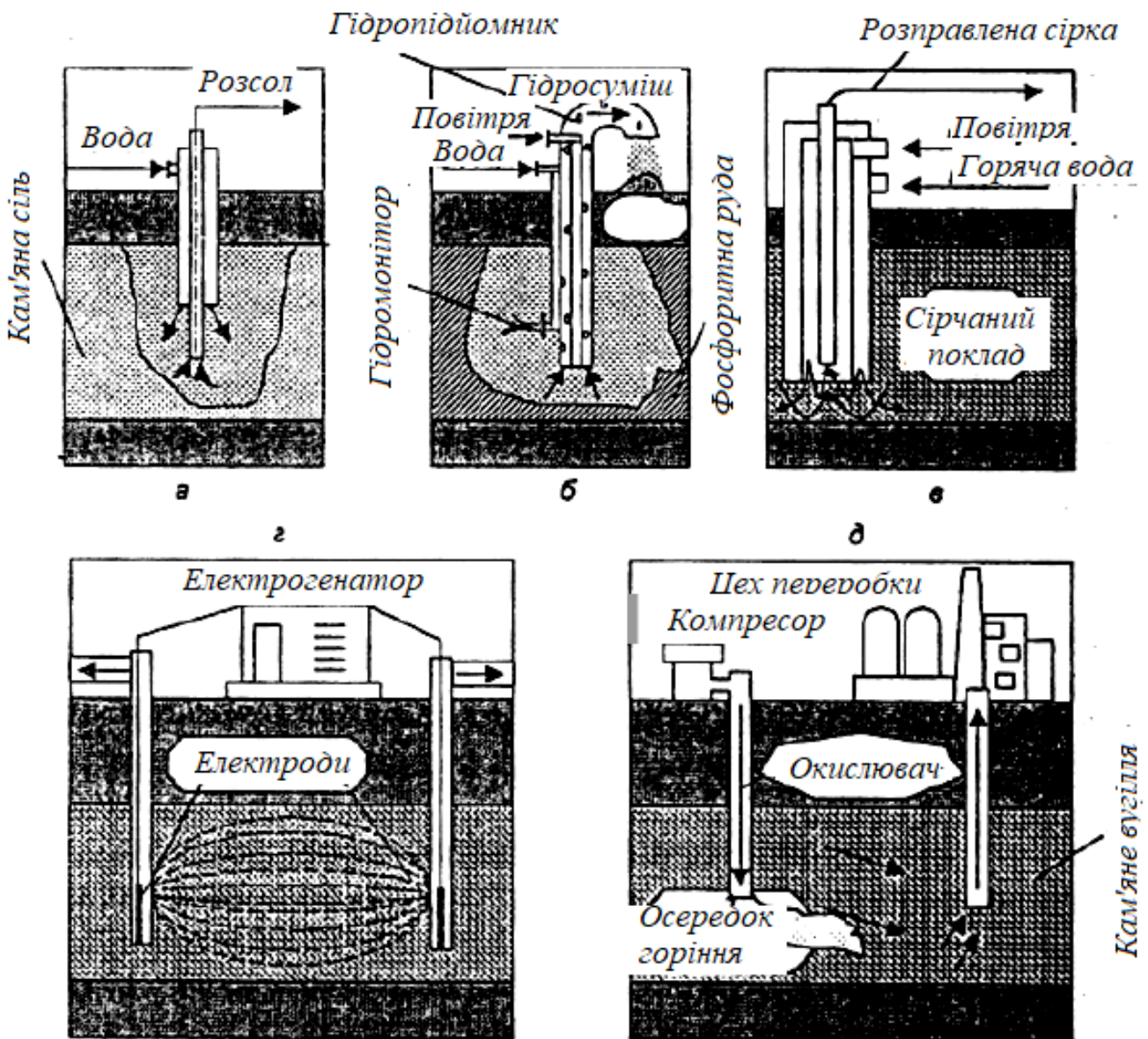


Рис. 11.2. Приклади використання геотехнологічних методів видобутку корисних копалин (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): а – підземне вилуження солі; б – свердловина гідровидобутку; в – підземна виплавка; г – електротехнологічний видобуток; д – підземна газифікація

До геотехнологічних методів в основному відносять свердловинний гідровидобуток, підземне випалювання корисних копалин, підземну газифікацію вугілля тощо.

Свердловинний гідровидобуток широко застосовується, наприклад, для одержання розсолів. У свердловину, яка пробурена до покладів кам'яної солі, напитають воду і таким чином одержують розсіл. Аналогічним чином можна проводити видобуток і калійних солей. Існує метод гідромеханічного руйнування руди з одержанням її через свердловину у вигляді гідросуміші. Цим методом можна ефективно розробляти розсипи корисних копалин і більшість розсипчастих руд.

У промислових масштабах застосовується і підземне випалювання легкоплавких мінералів, наприклад, сірки. Метод заснований па одночасній подачі в свердловину по одній трубі води під тиском і з температурою 150–160 °С, а по другій – стисненого повітря.

Принцип підземної газифікації видобутку горючих копалин базується па переводі їх у газоподібний стан.

Бактеріальне вилуговування

Велике значення для витягання з відвалів гірських і збагачувальних (а також ряду інших) підприємств цінних компонентів, що містяться в них, мають методи технічної мікробіології – однієї з різновидів геотехнологічних методів.

Важлива роль мікроорганізмів в створенні і руйнуванні гірських порід і мінералів широко відома. Здатність ряду видів мікроорганізмів в певних умовах переводити нерозчинні мінеральні сполуки в розчинний стан все ширше використовують в останні роки для витягання цінних компонентів, що містяться в твердих відходах гірських і збагачувальних підприємств, за допомогою методів кучного і підземного бактеріального вилуговування.

Під бактеріальним вилуговуванням звичайно розуміють процес вибіркового витягання хімічних елементів з багатокомпонентних сполук в процесі їх розчинення у водному середовищі мікроорганізмами. Метод бактеріального вилуговування може бути застосований при будь-якому способі вилуговування, якщо в ньому не використовують підвищені температури і тиск.

Відомо досить велике число видів мікроорганізмів, які можна застосовувати для бактеріального вилуговування різних елементів з руд.

Однак в промисловості найбільш широко для цієї мети використовують тіонові бактерії (і залізобактерії), які можуть окислювати двовалентне залізо до тривалентного, а також сульфідні мінерали.

Свою клітинну масу вони будують з води і вуглеводу, який отримують шляхом засвоєння CO_2 , що виділяється з атмосфери або з руди. Єдиним джерелом енергії для життєвих процесів цих мікроорганізмів, що є хемоавтотрофами, служать реакції окислення неорганічних сполук різних металів, елементної сірки.

Технологічний процес бактеріального вилуговування може бути оформлений у вигляді різних варіантів в залежності від вигляду матеріалу, що обробляється (відвали збагачувальних підприємств, підземні поклади, шлаки та ін.). Найбільш складним серед них є варіант підземного вилуговування, більш простим по оформленню є купчасте вилуговування відвалів.

Комбінована схема цих процесів приведена на рис. 11.3. Згідно рисунку, бактеріальний розчин вищенаведеного складу насосом 1 зі ставка 2 подається на зрошення мідьмісних відвалів 3 або закачується через колектор 4 в свердловини 5, пробурені для зрошення дільниці рудного покладу 6. Профільтрований через товщу відвальної породи і збагачений міддю розчин через дренажну систему самопливом або насосом прямує у відстійник 7. Сюди ж насосами подається аналогічний розчин із збірників 8 різних горизонтів 9 шахти мідного рудника. З відстійника 7 насичений міддю розчин подається в цементатор 10, звідки цементна мідь (концентрат) передається на сушку (11) і затарювання (12), а оброблений розчин повертається в ставок 2. Для регенерації і вирощування мікроорганізмів в ставках подається повітря з компресорної 13.

Оптимальними умовами для розвитку тіонових бактерій є температура 25–35 °С і кислотність розчину, що відповідає значенням рН 2–4.

У нашій країні на ряді комбінатів і рудників працюють установки, що забезпечують отримання декількох тисяч тонн за рік дешевої міді (перша промислова установка по підземному вилуговуванню міді була введена в експлуатацію в 1964 р.).

У світовій практиці метод бактеріального вилуговування в значних масштабах використовують для вилучення з руд урану. Проводяться дослідження по бактеріальному вилуговуванню за допомогою тіонових бактерій ряду інших елементів (Zn, As, Co та ін.).

Ведеться пошук інших видів мікроорганізмів з метою вилучення більш широкого кола корисних речовин. Метод бактеріального вилуговування дуже перспективний для переробки твердих відходів гірничозбагачувальних і інших підприємств, оскільки він дозволяє значно знизити собівартість цінних корисних копалин (чому сприяє швидке розмноження мікроорганізмів і простота апаратури, що використовується) і розширити сировинні ресурси промисловості, забезпечуючи реалізацію можливості більш глибокого комплексного використання мінеральної сировини.

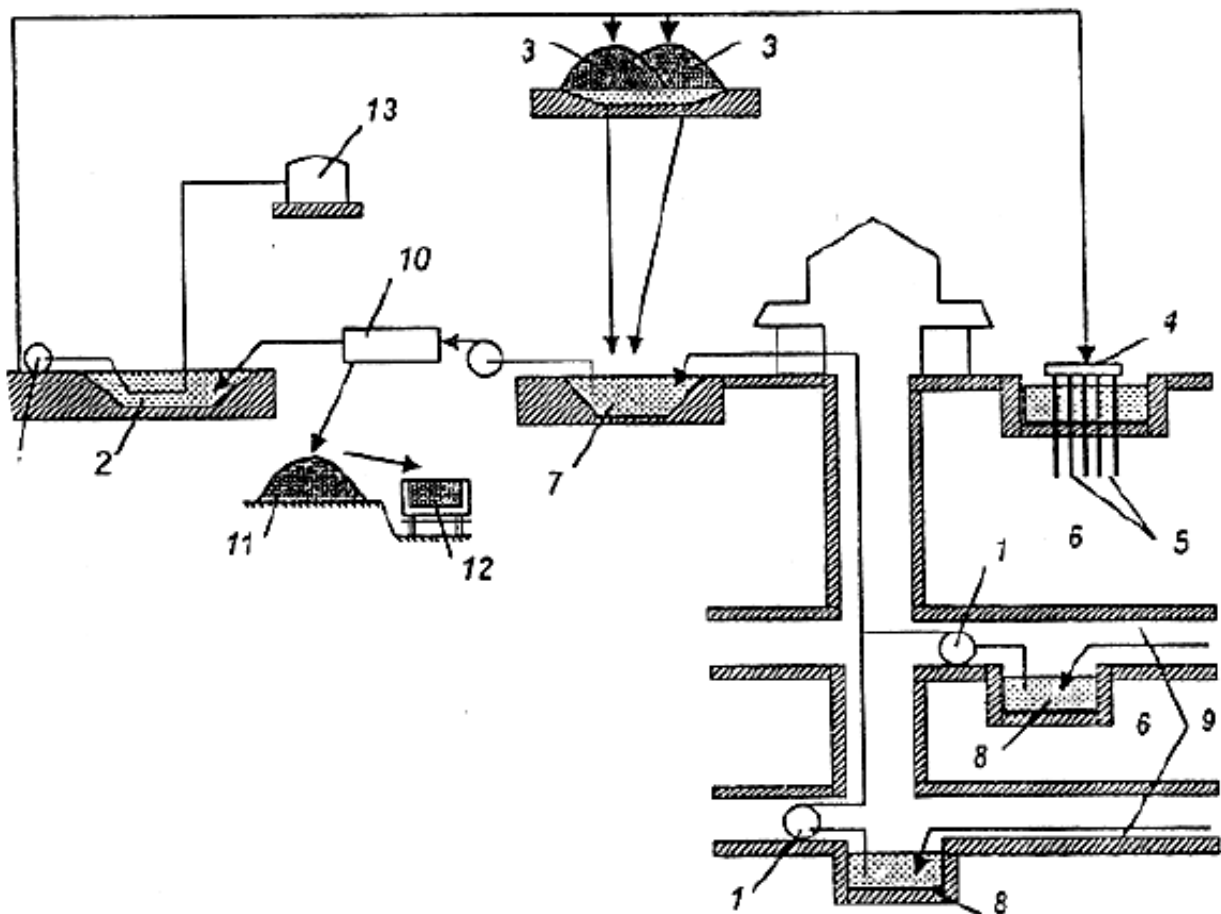


Рис. 11.3. Схема купчастого і підземного бактеріального вилуговування мідної руди (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): 1 – насос; 2 – ставок для вирощування і регенерації бактерій; 3 – відвали мідьмісних руд; 4 – колектор; 5 – свердловини для зрошення рудного тіла; 6 – дільниця рудного покладу, що обробляється; 7 – відстійник для мідьмісних розчинів; 8 – збірник насичених міддю розчинів в гірському виробленні; 9 – горизонтальне гірське вироблення; 10 – цементатор (сушка цементної міді); 12 – вагон; 13 – компресорна установка для збагачення киснем бактеріального розчину

12. УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ЗБАГАЧУВАЛЬНИХ ПІДПРИЄМСТВ

Відходи збагачувальних підприємств

Відходи збагачування корисних копалин у залежності від того, в якому аспекті вони розглядаються, поділяються за галузями утворення, за агрегатним станом, за технологічними стадіями їх утворення, за вмістом цінних компонентів, за характером виливу на оточуюче середовище і за витратами на їх утилізацію.

На збагачувальних підприємствах чорної металургії найбільша кількість відходів утворюється в результаті збагачування марганцевої та хромової руди, у відвалах накопичуються значні об'єми вапняку, доломіту, вогнетривких глин та інших нерудних матеріалів. Для прикладу можна навести стан діяльності гірничо-збагачувальних підприємств Кривого Рогу. П'ять комбінатів міста випускають на рік 12 млн т концентратів залізної руди, а тільки на одному гірничозбагачувальному комбінаті утворюється 40–50 млн т відходів: 25–27 млн т розкривних порід і 18–23 млн т хвостів збагачування. Всього на даний час у відвалах нагромаджено понад 300 млн т розкривних порід і 350 млн т хвостів, з яких використовують всього 1 млн т піску, небагато щебню і кварцитів. Вартість складування відходів становить 90–95 % собівартості продукції. У хвостосховищах збагачувальних підприємств кольорової металургії знаходяться мільярди тонн хвостів, що містять багато цінних компонентів. Існуючі технології збагачування направлені на вилучення окремих елементів, а решта, в тому числі рідкісні та дорогоцінні, які не є метою даного виробництва, потрапляють у відвали та хвостосховища.

Шляхи утилізації відходів збагачування

На даний час проводяться роботи по використанню хвостів збагачувальних підприємств як закладного матеріалу в об'єми виробок, для виробництва будівельних матеріалів і формувальних пісків. Значна увага приділяється вилученню супутніх металів, що значно зменшує втрати цінних компонентів і зменшує кількість відходів.

Використання піскової фракції хвостів флотації в підземних виробках як закладного матеріалу має широке застосування і дозволяє не використовувати для цієї мети бетон на гравійно-пісковій основі. Також для закладки гірничих виробок використовується легка фракція важких суспензій. Вона, крім того, знаходить застосування при

будівництві дамб, шляхів місцевого призначення, її використовують як флюсуєчий домішок у металургійному процесі.

Глиниста фракція, яка одержується в процесі підготовки пісків до збагачування, може бути з успіхом використана для виробництва кераміки і як формова глина.

Проведені дослідження показали можливість використання хвостів збагачування дрібно-піритних руд для виробництва силікатної цегли, пінобетону, облицювальних плиток, асфальтобетону, склотари. Для здійснення безвідходного збагачування деяких золотовмісних руд проведені напівпромислові випробування використання хвостів у виробництві будівельної кераміки, кислотостійких замазок і бетонів з тонкоподрібненими наповнювачами.

У процесі збагачування сірчаних руд хвости флотації виводять у вигляді пульпи. З них 60 % об'єму представлена тонкими класами помелу, які не можуть бути зневоднені традиційними способами. Використання технології зневоднення тонких класів у постійному електричному полі в комбінації з іншими методами дозволяє виробляти мільйони тонн добрив. Необхідність утилізації відходів переробки сірчаних руд викликана потребою сільського господарства у вапняних добривах.

Утилізація відходів збагачування апатит-нефелінових руд як приклад комплексної переробки мінеральної сировини

Принципи раціонального ресурсокористування передбачають організацію виробництв з комплексною переробкою сировини.

Можливість та значення комплексної переробки корисних копалин може бути розглянуто на прикладі переробки апатит-нефелінових руд. При переробці апатит-нефелінової сировини, крім значної кількості розкритих порід, які є також цінною нефеліновою сировиною, до хвостонакопичувачів надходять мільйони тонн відходів збагачування, з яких існуючими на даний час технологіями можна вилучати значні об'єми інших корисних мінералів. Доцільність комплексного використання апатит-нефелінової сировини пояснюється тим, що вона містить найцінніші мінерали: апатит – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, нефелін – $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$, титаніт (сфен) – CaTiSiO_5 , титаномагнетит – Fe_2TiO_4 з Ti та егірин – $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. До складу цих мінералів входять приблизно 22 хімічних елемента, із яких найважливішими є P, Al, Na, K, Ti, Fe, рідкісноземельні тощо. Поряд з нефеліном і темнокольоровими мінералами досить велика кількість їх

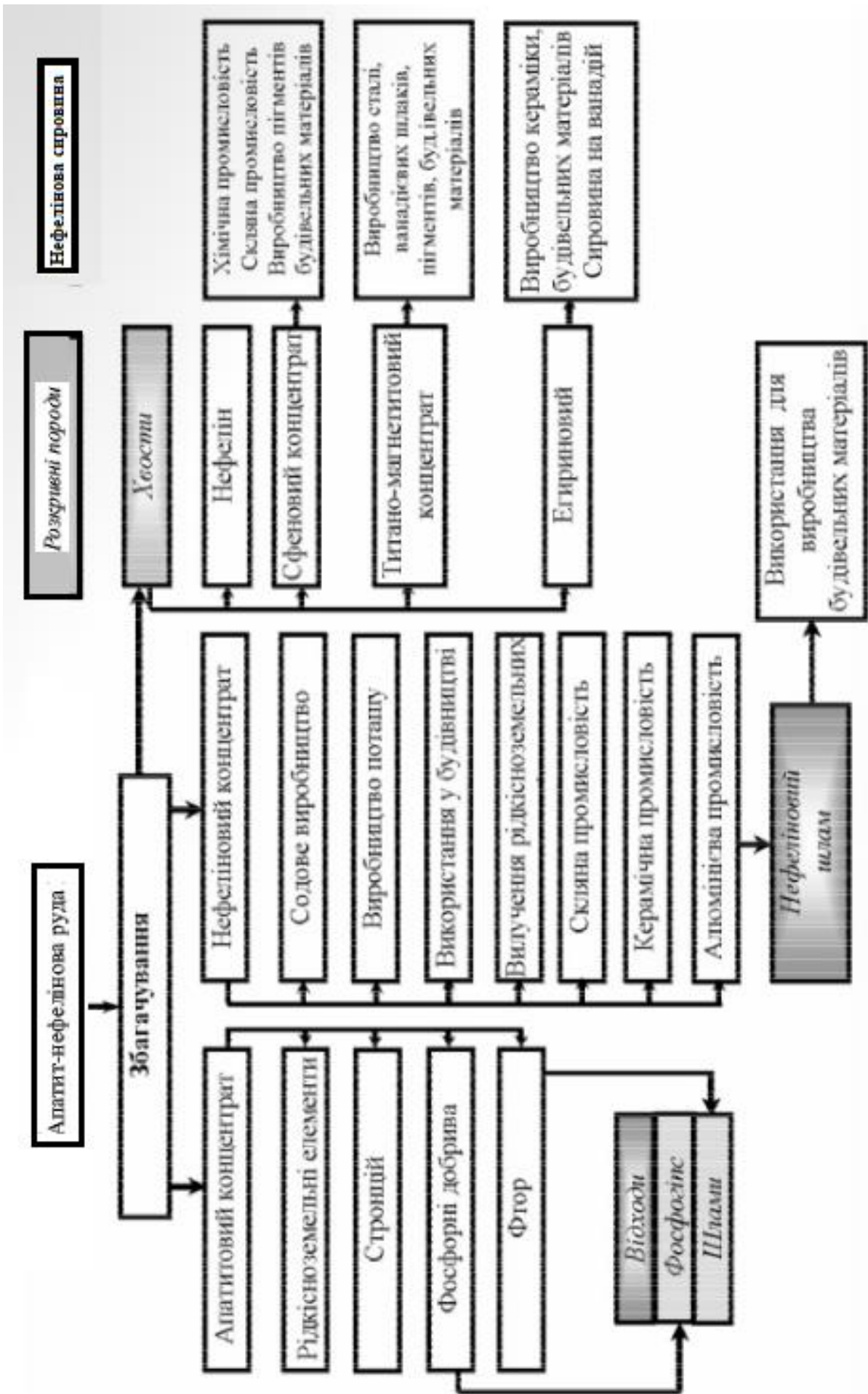


Рис. 12.1. Схема комплексної переробки апатит-нефелінових руд (за В.В. Орфановою)

залишається у відходах збагачувальних підприємств. Наявність цінних мінералів і елементів у них вказує на те, що апатит-нефелінові руди і відвальні хвости є джерелом сировини для хімічної промисловості, кольорової та чорної металургії, виробництва будівельних матеріалів і для інших галузей промисловості. На даний час з концентратів, які можуть бути одержані з апатит-нефелінової сировини, можливе виробництво після їх хімічної переробки до 25 видів готової продукції. Не дивлячись на великі можливості використання апатит-нефелінової сировини, руду до цього часу використовують як фосфатну сировину, із якої вилучають апатит і невелику частішу нефеліну (10 %), що сумарно складає приблизно 50 % від руди, яка поступає на переробку, або 60 % вартості корисних копалин. Решта частіша нефеліну, титаніту, титаномагнетиту, егірину і інших мінералів попадає у відходи апатитового виробництва.

Апатитовий концентрат містить 39,4 % P_2O_5 , приблизно 1 % рідкісноземельних елементів, по 3 % стронцію та фтору. Він в основному переробляється на фосфорні добрива, у зв'язку з чим з нього вилучають лише фосфорний ангідрид і незначну частину фтору (майже 40 %). Решта частина фтору та інших корисних мінералів безповоротно втрачається з добривами, фосфогіпсом, стічними водами і газами.

До того ж з вилученого фтору лише 50 % є готовою продукцією, а решта поступає в стічні води і шлами. Тому завдання більш повного вилучення фтору є дуже важливою і необхідною. По-перше, доведено, що сполуки фтору, які знаходяться у фосфатних добривах, дуже шкідливі для рослин, а по-друге, дуже швидко зростає потреба різних галузей промисловості в солях фтору. Крім фтору, апатитовий концентрат може бути джерелом для вилучення рідкісноземельних елементів і стронцію. На даний момент вже розроблена технологія одночасного вилучення стронцію і рідкісноземельних металів при переробці апатитового концентрату, що в 2,5–3,5 рази нижче вартості їх вилучення з ліпариту і целестину.

Нефеліновий концентрат містить більше 29 % глинозему, 22 % оксидів лужних металів (Na, K) 43 % кремнезему і ряд інших елементів. Нефеліновий концентрат – це пінна комплексна сировина. Основними споживачами нефелінового концентрату є алюмінієва, хімічна, керамічна, скляна і будівельна промисловість. Можливість використання концентрату в першу чергу пояснюються потребою в глиноземах, содопродуктах, цементі, лужних і рідкісноземельних

металах. Доцільність використання нефелінового концентрату обумовлена також потребою в кальцинованій соді. Основну кількість соди одержують аміачним способом, який характеризується утворенням великої кількості шкідливих відходів. Тому через шкідливі відходи та задоволення потреби в цьому продукті необхідна організація виробництва соди на основі нефелінового концентрату. Нефеліновий концентрат також є основним джерелом для одержання поташу (K_2CO_3), який широко застосовується у виробництві кристалю, електровакуумного і художнього скла, будівельних матеріалів, в сільському господарстві як безхлорне висококонцентроване добриво, потреба в якому задовольняється лише на 30 %. Із хвостів збагачування можна додатково одержати ряд корисних продуктів: нефелін – основний мінерал для виробництва алюмінію, титаномагнетитовий та егириновий концентрати, які є сировиною для виробництва широкого асортименту товарів. Економічна ефективність комплексної переробки нефелінового концентрату в значній мірі визначається виробництвом цементу і знижує його собівартість.

Титанітовий концентрат завдяки вмісту в ньому близько 40 % TiO_2 є перспективною сировиною для виробництва різних сполук титану, які можуть бути застосовані в хімічній, скляній та інших галузях промисловості. Титанітовий концентрат при сірчаноокислотному розкладі дає титано-кальцієвий і кальцієво-кремнеземний пігменти, які використовуються для приготування білил, водоемульсійних і олійних фарб. Проте проблема широкого використання титанітового концентрату залишається не вирішеною.

Титаномагнетитовий концентрат містить приблизно 60 % Fe, 18 % TiO_2 , 1 % V_2O_5 . Цей концентрат є сировиною для виробництва сталі, ванадієвого і титанового шлаків. Ванадієві шлаки знаходять широке застосування у виробництві ферованадію – основного домішку при виплавці високоякісної сталі, а титанові шлаки, які містять 50–70 % TiO_2 – у виробництві пігментного окису титану.

Егириновий концентрат містить до 20 % Fe_2O_3 , більше 45 % кремнезему, приблизно 6 % оксидів лужних металів, 5 % оксиду титану. Цей концентрат може використовуватися як корисний домішок у виробництві різних керамічних виробів, чорної і коричневої глазури підвищеної якості, силікатних продуктів. Егириновий концентрат має практичний інтерес і як сировина, яка містить V. Найбільш перспективним напрямком використання концентрату при

виробництві будівельних матеріалів є виробництво пінокарлиту з підвищеними тепло- і звукоізоляційними властивостями. Не дивлячись на реальну можливість використання цього концентрату, проблемі використання його приділяється досить мало уваги. У зв'язку з цим відсутня раціональна технологія переробки егиринового концентрату.

У цілому стан технології комплексної переробки апатит-нефелінових руд на сьогодні характеризується:

– на стадії промислового збагачування освоєно виробництво апатитового і нефелінового концентрату;

– на рівні промислового виробництва освоєно вилучення фтору з апатитового концентрату, глинозему, содопродуктів, цементу і галію – з нефелінового концентрату;

– на стадії дослідно-промислових робіт показана можливість вилучення стронційумісних продуктів з апатиту, лужних і рідкісноземельних металів з нефеліну, пігментного двоокису Ті зі титаніту і титаномагнетиту;

– майже відсутня на сьогодні технологія переробки егиринового концентрату.

Відходи вуглезбагачування та їх використання

Технологія збагачування вугілля не відрізняється від загальноприйнятої технології збагачування мінеральної сировини.

Аналіз хімічного складу технологічних відходів вуглезбагачування показав досить стабільний вміст в них Al_2O_3 і SiO_2 . У вихідному стані такі відходи не розмокають у воді, але після подрібнення і помелу їх глиниста складова визволяється і відходи здатні утворювати пластичну масу з водою.

За рахунок вмісту у вугіллі сірки і піриту хвости флотації є сировиною для одержання сірчаної кислоти і цегли. Відходи вуглезбагачування використовуються як домішки до шихти у виробництві цегли і глини. Перспективне їх використання і як основної сировини для виробництва виробів пустотілої будівельної кераміки. При цьому за рахунок економії технологічного палива (в результаті вмісту у відходах паливних компонентів) і витрат на видобуток глинистої сировини значно зменшується собівартість продукції. Вміст у відходах Al_2O_3 і SiO_2 дозволяє використовувати їх як сировину для виробництва керамічних виробів. Відходи вуглезбагачування можуть бути використані як сировина для виробництва глинозему (Al_2O_3).

Виробництво аглопориту. Вугілля, яке знаходиться у відходах вуглезбагачування, може бути використане як паливо при їх термічній переробці у суміші з глинистими породами для виробництва цегли, кераміки та інших будівельних матеріалів. На основі штучних пористих наповнювачів, одержаних з відходів вуглезбагачування, можливе виготовлення аглопоритбетону і теплоізоляційного бетону. Технологія виробництва аглопориту (штучного легкого пористого наповнювача для бетонів) може бути різною. Як правило, вона полягає в термічній обробці методом агломерації гранульованої шихти з глинистих порід та відходів видобутку, збагачування і спалювання вугілля з наступним подрібненням одержаного продукту і виділенням при розсіві необхідних фракцій наповнювача.

Одержання діоксиду сірки. Збагачування методом зменшення вмісту сірки у вугіллі супроводжується утворенням вуглистого колчедану (пірит або сірчаний колчедан) з умістом сірки 42–46 % і вуглецю 5–8 %. Вуглистий колчедан є сировиною для виробництва сірчаної кислоти. Проте, безпосередня його переробка в SO_2 під час випалювання призводить, до одержання низькоконцентрованих газів і до технічних труднощів відводу надлишкового тепла екзотермічних реакцій. Високотемпературна переробка вуглистого колчедану разом з гіпсом (40–45 %) не забезпечує розклад гіпсу більш ніж на 20 % і приводить до утворення високосірчистого огарку. Тому в промисловій практиці використовують спосіб виробництва SO_2 за допомогою термічної переробки вуглистого колчедану разом з сульфатами заліза. Термічний розклад колчедану – екзотермічний процес, а сульфатів заліза – ендотермічний процес, що дозволяє проводити процес одержання SO_2 за необхідного температурного режиму.

13. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ПЛАСТИЧНИХ МАС

Основною сировиною для виробництва продуктів з органічних речовин є різні види горючих корисних копалин.

Тверді відходи утворюються в ряді технологічних процесів в нафтопереробці, коксохімії, нафтохімічному і органічному синтезах, у виробництві гумових технічних виробів, у виробництві пластичних мас і різноманітних полімерних матеріалів. Крім того, значну масу складають відходи споживання окремих видів продукції тих самих виробництв, наприклад, різноманітні пластмасові та гумові вироби. Методи переробки та утилізації відходів виробництва та відходів споживання продуктів на органічній основі в цілому аналогічні. Але в проблемах утилізації відходів виробництва і споживання таких продуктів є суттєва різниця. Якщо відходи виробництва можуть перероблятися безпосередньо на підприємствах, які виробляють продукцію, то для переробки відходів споживання погрібна велика попередня робота по збору, класифікації та сортуванню відходів, що на даний час практично не виконується. У зв'язку з цим проблеми переробки відходів виробництва і споживання продуктів з органічної речовини розглядаються окремо.

Відходи виробництва пластичних мас та шляхи їх переробки

Відходи пластичних мас, як правило, поділяються на відходи виробництва пластмасових виробів та відходи споживання.

Виробництво пластмасової сировини супроводжується утворенням твердих технологічних відходів у вигляді злитків, брил, бракованих волокон тощо. Виробничі відходи різних процесів формування виробів з пластмас – це браковані вироби та шматки пластмас. Використання таких технологічних відходів доцільне насамперед на обробляючих підприємствах, так як вони не потребують хімічних перетворень та спецобладнання для їх переробки. Відходи виробництва як пластмасової сировини, так і відходів виробництва пластмасових виробів переважно переробляють в двох напрямках:

- з метою виробництва аналогічного продукту, в процесі виготовлення якого утворився даний вид відходів;
- для виготовлення виробів іншого призначення.

При переробці в першому напрямку відходи використовують безпосередньо після їх утворення. Іноді їх автоматично збирають і подають на подрібнення, а потім змішують з основним продуктом-

сировиною і направляють на формувальні агрегати. Вміст відходів у сировині, як правило, складає 5–10 %, але може бути й 20 %.

Другий напрямок полягає в сортуванні відходів, їх подрібненні та гранулюванні з наступним виготовленням на їх основі виробів широкого вжитку (іграшок, сувенірів, тари тощо).

Проблема знешкодження та використання відходів споживаний виробів з пластмас

На сьогодні час проблема знешкодження та використання відходів споживання пластмас дуже сильно загострилась, так як їх кількість зростає вдвічі за кожні 5 років. Нагромадження пластмасових відходів споживаюся суттєво змінює навколишнє середовище. Це пов'язано з тим, що цей вид відходів є дуже хімічно стійким у природних умовах. Проблема утилізації відходів споживання пластмас ускладнюється наявністю великої кількості видів різноманітних за своїми фізико-хімічними характеристиками та хімічним складом пластичних мас, що, безумовно, потребує своїх методів переробки та попереднього сортування відходів.

З відходами пластмас втрачається велика кількість органічних продуктів, повторне використання яких дозволило би зменшити використання природної сировини (нафти і газу): і, відповідно, зменшити забруднення навколишнього середовища. Важливу роль має те, що собівартість вторинних полівінілхлориду, поліетилену, полістиролу в 2,5–6,0 разів, а вторинного капрону – в 12 разів менше за вартість первинних матеріалів. Але незважаючи на це, відходи споживання пластичних мас дуже мало утилізують, а основним методом їх знешкодження є їх спалювання.

Сучасні методи переробки

Як вже зазначалось, методи переробки відходів виробництв пластичних мас та відходів споживання пластмасових виробів» аналогічні, тому і розглядаються разом.

Збір, сортування, очистка від домішок, ущільнення та гранулювання передують процесам переробки відходів пластмас. Методи переробки відходів залежать від чистоти, геометричних форм виробів, зовнішнього вигляду, вмісту домішок та ряду інших факторів. Найбільш важливими методами переробки цих відходів є подрібнення, екструзія, наповнення, деполімеризація, розчинення, хімічна модифікація.

Відходи побутового споживання пластмас, як правило, відокремлюють від інших побутових відходів головним чином механічними методами, екстракцією та деякими іншими способами.

Найбільш повне уявлення про вказані способи та послідовність їх виконання надає схема регенерації пластмас з відходів споживання, яка застосовується на сьогодні в Японії. На переробку надходять пластмасові відходи з домішками каучуку (до 10 %), металу, скла та інших матеріалів. Відповідно до цієї схеми відходи підлягають дробленню, промивці, сепарації. Після цього вони додатково подрібнюються і пропускаються через магнітний сепаратор з метою вилучення залишків металу. Потім їх промивають, висушують і направляють до таблетувальної машини, після чого відходи направляють на подальшу хімічну переробку.

Останнім часом серед відходів споживання пластичних мас значну частку займають різні види пластикової упаковки, що створює досить серйозну екологічну проблему. Процес переробки поліетиленової упаковки дорогий і не завжди можливий через вміст великої кількості добавок до основного матеріалу.

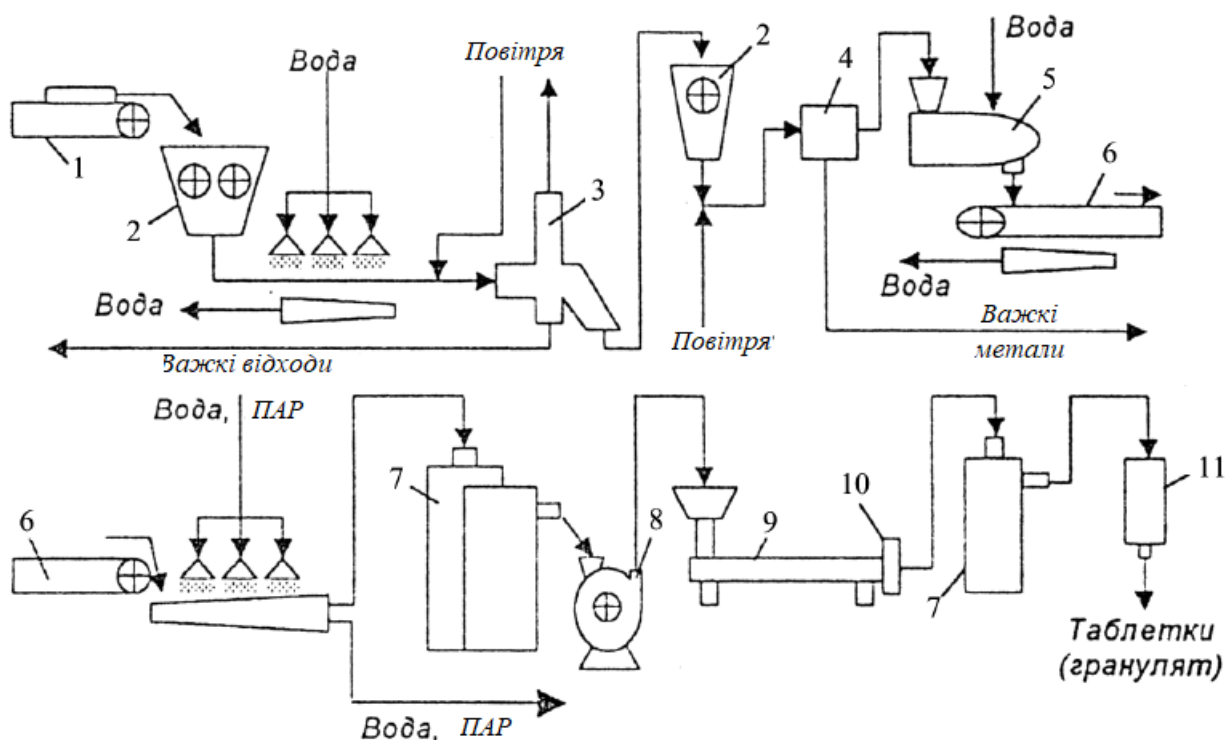


Рис. 13.1. Схема регенерації пластмасових відходів (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

- 1 – конвеєр для подачі мішків; 2 – дробарки; 3 – повітряний класифікатор; 4 – магнітний сепаратор; 5 – промивач; 6 – конвеєр;
7 – відцентрова сушарка

Схема переробки виробничих відходів більш проста, так як їх непотрібно класифікувати за видами, промивати і висушувати. На першому етапі переробки пластмасових відходів пластмасу

відокремлюють від інших матеріалів різними способами. Для відокремлення термопластмас від тканинної основи застосовують повітряну сепарацію. При такому процесі потоком повітря найлегша тканина відокремлюється від подрібнених відходів і відводиться в трубопровід, де змішується з тканинним пилом.

При використанні флотації деякі види подрібнених пластмас спливають з бульбашками, а інші з домішками осаджуються на дно. Після цього проводять переробку безпосередньо пластичної маси. Після очистки та сушки відходи полімерів переробляють в порошки та гранули і використовують у двох напрямках: як структуруючі або наповнюючі матеріали в аграрних роботах, у будівельних матеріалах або при виготовленні технічних виробів, і для невеликих домішок в полімерні композиції при виготовленні нових пакувальних матеріалів.

Із ряду вторинних пластмас досить перспективне виробництво «сендвичматеріалів» методом соекструзії, коли шар вторинних полімерів знаходиться між двома шарами свіжого полімеру.

Методи неструктуривної та структуривної переробки відходів

У практиці переробки відходів полімерних матеріалів використовують технології, метою яких є або їх ліквідація, або їх перетворення на вторинні продукти шляхом неструктуривної переробки, тобто без змінення хімічного складу вихідних полімерів, або структуривною переробкою – шляхом хімічної або термічної деструкції.

Неструктуривну переробку відходів пластичних мас краще розглядати залежно від видів пластмас (рис. 13.2).

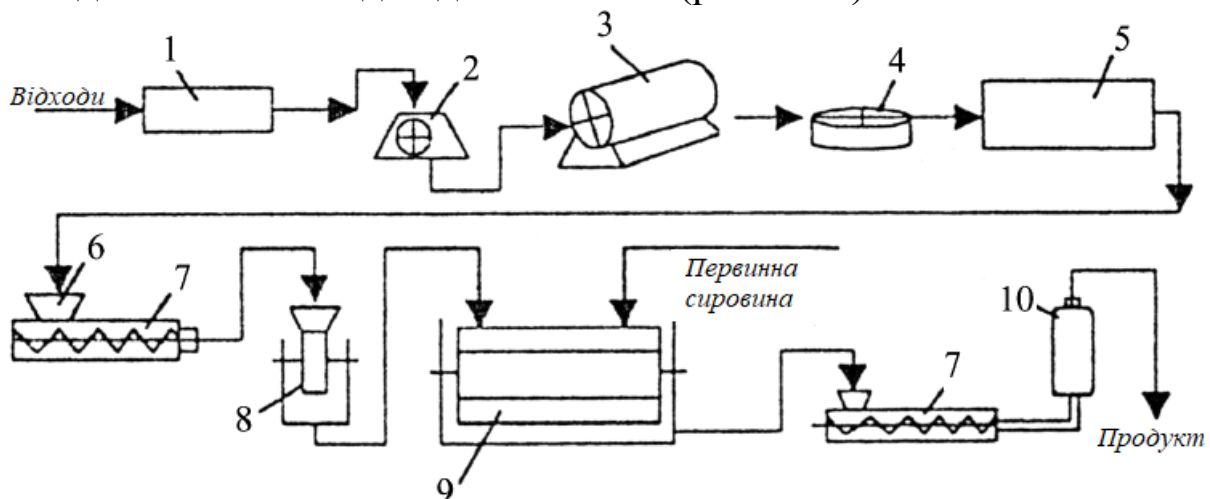


Рис. 13.2. Схема виробництва повторної поліетиленової плівки (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

- 1 – вузол сортування відходів; 2 – дробарка; 3 – миюча машина;
- 4 – центрифуга; 5 – сушарка; 6 – живильник; 7 – екструзійні преси;
- 8 – гранулятор; 9 – змішувач; 10 – плівковий агрегат

Нерозділені на класи відходи пластмас можна переробляти в готові вироби, як правило в будівельні. У цьому випадку відходи промивають, подрібнюють і гранулюють або, для збільшення міцності, пресують. Такі відходи можна використовувати для виробництва будівельних плит, блоків, черепиці, а також як домішок до інших сировинних матеріалів або промислових відходів. З цією метою використовують процеси пресування і плавлення. Не дивлячись на досить високий рівень технології переробки основних полімерних матеріалів, відходи виробничого споживання пластмас не використовують у значних масштабах через відсутність їх централізованого збору. Найбільш широко застосовується переробка цих відходів на вторинний гранульований продукт з подальшим використанням для виробництва різних виробів. Необхідно зауважити, що змішані відходи поліетилену, полістиролу, полівінілхлориду при плавленні набувають здатності зв'язувати рідкі шлами процесів очистки виробничих стоків від іонів токсичних металів – Pb, Cr, тощо. Це дозволяє проводити їх сумісну переробку у вироби низького гатунку.

Відходи полімерних матеріалів, які розділені на класи, переробляють такими методами – екструзією, модифікацією, методом лиття під тиском.

На цей час розроблені та діють технологічні схеми переробки поліетиленової плівки в труби для сільського господарства, у вторинну поліетиленову плівку та інші вироби. Використана поліетиленова плівка містить не більше 5 % домішок. Для одержання пухкої маси сортовану плівку подрібнюють до частинок розміром 2–3 мм. Потім цю масу промивають спеціальними миючими розчинами в декілька етапів, висушують і гранулюють. Одержані гранули змішують з первинним гранульованим поліетиленом, що забезпечує стабільність процесу виробництва вторинної плівки. Для облагороджування плівки під час процесу змішування вводять різноманітні барвники і домішки. Одержану масу переробляють методом екструзії в плівкових агрегатах з виходом поліетиленової плівки завтовшки 80–200 мкм.

Проводяться також роботи з модифікації поліетиленових відходів за допомогою введення до їх складу мінеральних наповнювачів, змішуючих агентів і еластомерів.

Для переробки полівінілхлоридних відходів широко застосовують процес вальцювання. Він полягає в послідовній обробці попередньо підготовлених відходів у суміші з первинною сировиною, класифікаторами і барвниками.

Методи розчинення полівінілхлориду використовують для відокремлення полівінілхлоридної ізоляції електричних дротів від металу. Для цього подрібненні відходи поміщають в рідину для набухання і розм'якшення, після чого оболонку відокремлюють від металу в центрифугах.

З метою використання відходів політетрафторетилену як покриття або мастильного матеріалу вони підлягають опроміненню у комбінації з термообробкою і подрібненням. Така обробка знижує міцність полімеру, а решта його характеристик залишається незмінними.

Часткова деструкція термопластових відходів робить неможливим їх використання як матеріалу, рівноцінного первинному. Утилізація таких відходів найбільш доцільна у вигляді порошків. Порошки з відходів можна одержувати при низьких температурах подрібнення за допомогою обробки рідким азотом або CO₂. Існують різні варіанти проведення криогенного процесу, але найбільш ефективним є попереднє охолодження пластмасових відходів з наступним їх подрібненням. При переробці термопластичних відходів часто використовують їх модифікування. Як правило, застосовують два способи модифікувати: хімічний і за допомогою наповнювачів.

Відповідно до першого способу, наприклад, для переробки відходів па основі капрону, фенолу і формальдегіду можна використовувати сополімер, який сумісний з фенолформальдегідними смолами. Одержаний продукт використовують для склеювання фанери і приготування прес-порошків.

Другий різновид модифікації полімерних відходів полягає в уведенні до складу композицій наповнювачів, роль яких виконують порошкоподібні матеріали: каолін, крейда, графіт тощо. Введення наповнювачів значно покращує більшість фізико-механічних характеристик готових виробів і забезпечує зниження їх собівартості.

Деструктивна переробка. Для окремих видів відходів є різні види хімічної і термічної їх переробки, пов'язані з деструкцією полімерів.

За одною зі схем тверді капронові відходи розщеплюють разом з концентратом екстракційних вод. Одержану суміш концентрують до 80 % і очищують. Вихід мономеру становить 75–80 % і він може бути повторно використаний на виробництві.

Пінополіуретанові відходи можна переробляти методами гідролізу, який дає можливість одержувати багатоатомний спирт, діамін і діоксид вуглецю, які використовують для одержання поліуритану.

Що стосується переробки вторинних поліетиленів, то існує технологічний процес одержання поліетиленового воску методом термічної деструкції. Ці продукти використовують як компоненти формувальних мас у ливарному виробництві і як домішок до асфальтобітумних сумішей.

Перспективним напрямком переробки пластмас є їхній піроліз, продукти якого є сировиною для промисловості органічного синтезу або для палива. Процес піролізу полімерних відходів, як правило, проводять при температурах 300–900 °С з використанням рідких продуктів розкладу розплавів солей KCl, MgCl₂ та інших матеріалів, а також при використанні енергії електричної дуги або струменів високої частоти.

Значна маса відходів виробництва пластмас представлена осадами відповідних виробничих стічних вод із складним хімічним складом. Не дивлячись на те, що ці відходи скидаються у відвали, вони могли б бути ефективно утилізовані. Так, наприклад, осад виробництва акрилбутадієнстирольних пластиків може бути використаний для одержання адсорбентів для очистки газових викидів і виробничих стоків.

Серед нових ідей в галузі деструктивної переробки відходів пластмас необхідно відзначити їх обробку розігрітою плазмою, яка призначена для синтезу важкого водню. Для цього відходи пластмас іонізують з утворенням нового виду плазми, йони якої поділяються на групи окремих елементів. Проте конструктивно цей процес поки ще не розроблений.

Ліквідація відходів

Недосконалість сучасних технологій переробки відходів пластичних мас сприяє постійному їх нагромадженню, що обумовлює необхідність їх ліквідації.

Одним із найбільш простих способів ліквідації пластмасових відходів є їх спалювання в печах різної конструкції. Попереднє тонке їх подрібнення і розпилювання забезпечує майже повне перетворення відходів в CO₂ і H₂O. Проте спалювання деяких видів полімерів приводить до утворення токсичних газів: хлориду водню, оксиду азоту, аміаку тощо. Особливо небезпечне спалювання полімерних матеріалів, які містять хлор, так як при цьому утворюються такі небезпечні речовини, як діоксини та фурани, які викидаються в атмосферу і забруднюють прилеглі території. Одним із таких матеріалів є полівінілхлорид, продукт хлорного виробництва, з якого

виробляють велику кількість пластмасових виробів (кабель, лінолеум, водопровідні та каналізаційні труби, канцтовари, вікна, двері, дитячі іграшки, побутові вироби). Сам по собі полівінілхлорид не є токсичним, але його виробництво, переробка та особливо спалювання призводить до утворення та викидів значних об'ємів діоксинів. На сьогодні доведено, що, економічна ефективність спалювання відходів пластмас у цілому менша за інші методи їх утилізації. Крім того необхідно зауважити, що під час спалювання втрачаються вуглеводневі продукти. Але незважаючи на існуючі недоліки і завдяки простій організації метод спалювання, на жаль, досить широко застосовується на практиці.

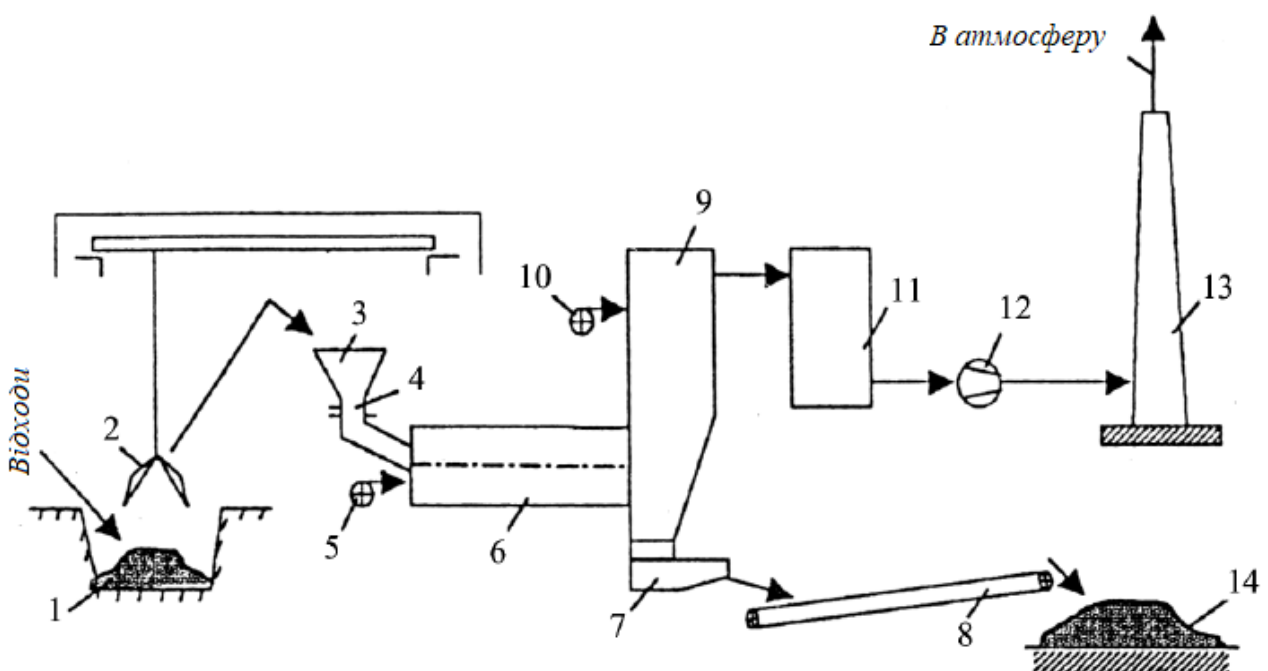


Рис. 13.3. Схема установки термічного знешкодження твердих відходів (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): 1 – бункер-накопичувач; 2 – грейферний захоплювач, 3 – завантажувальна лійка; 4 – завантажувальний бункер; 5 – запальник; 6 – ротаційна піч; 7 – збірник шлаку; 8 – транспортер; 9 – камера доспалювання; 10 – палик; 11 – устрій для охолодження; 12 – димосос; 13 – вихлопна труба; 14 – склад шлаку

Стійкість пластмасових відходів у природних умовах призвела до необхідності пошуку можливості їх самоліквідації безпосередньо в місцях їх складувати. Дослідження показали, що самознешкодження відходів пластмас можливе під час дії деяких факторів – сонячного світла, води, мікроорганізмів і їх комбінацій. Наприклад, поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид здатні до біодеградації під впливом

бактерій, грибків. А пластмаси, які знаходяться в землі, здатні руйнуватися ґрунтовими мікроорганізмами, які мали мутації під впливом опромінювання. Тобто для ліквідації відходів деяких пластмас необхідно внесення до місць складування відповідних видів бактерій.

Для ліквідації відходів споживання пластмас можна також використовувати здатність деяких виробів руйнуватися під впливом ультрафіолету – фотодеградацію. Для активації і стабілізації процесу фотодеградації використовують різноманітні органічні сполуки. Необхідно підкреслити, що використання фотодеградації не виключає необхідності створення звалищ так як час розкладу цих відходів може бути порівняний з часом розкладу картону і паперу. До того ж, продукти розкладу таких відходів не ліквідуються, а тільки збільшують забруднення навколишнього середовища.

14. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ТА НАФТОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Відходи нафтопереробки та нафтохімії

У нафтопереробній та нафтохімічній промисловості один із основних масових твердофазних відходів представляють кислі гудрони, які утворюються в процесі сірчаноокислотної очистки деяких нафтопродуктів олив, парафінів та інших. Кислі гудрони являють собою смолоподібні високов'язкі маси, які містять в основному сірчану кислоту, воду та різноманітні органічні речовини. Вміст органічних речовин знаходиться в межах від 10 до 90 %. За вмістом основних речовин кислі гудрони, як правило, поділяються на два види: з великим вмістом кислоти (більше 50 %) і з високим вмістом органічної маси (більше 50 %).

Інший, не менш поширений, вид відходів – нафтові шлами. Це важкі нафтові залишки, які містять в середньому 10–60% нафтопродуктів, 30–85 % води і 1,5–45,0 % твердих домішок. При зберіганні в шламонакопичувачах, коморах такі відходи розшаровуються з утворенням верхнього шару, який, як правило, складається з водної емульсії нафтопродуктів, середнього шару із забрудненої нафтопродуктами і завислими частинками води та нижнього шару, 3/4 якого приходить на зволожену тверду фазу, насичену нафтопродуктами.

Шляхи переробки кислих гудронів

Об'єми утворення кислих гудронів дуже значні, в той же час об'єми їх використання не перевищують 25 %, що призводить до постійного їх нагромадження в заводських ставках і коморах.

Склад кислих гудронів визначає можливі напрямки їх використання. Вони можуть бути перероблені в сульфат амонію або реагент для очистки нафтопродуктів, або використані як паливо. Проте складність технології одержання сульфату амонію на основі кислих гудронів, обмеженість його збуту, а також необхідність великих витрат на очистку газів і рідких відходів, які утворюються в процесі переробки кислих гудронів, є головними перешкодами для промислового впровадження технології. Більш перспективним є переробка кислих гудронів з метою одержання діоксиду сірки, бітумів та високосірчистих коксів. В наш час проводять дослідження можливості розділення кислих гудронів на кислоту та органічні

частини методом сепарації, екстракції та адсорбції з метою подальшого окремого використання розділених частинок.

Труднощі, пов'язані з утилізацією кислих гудронів, привели до реалізації в нафтопереробній промисловості окремих елементів і принципів безвідходної технології. Широко впроваджуються більш прогресивні способи очистки нафтопродуктів: методом екстракції, адсорбції, за допомогою селективних розчинників. Але в цілому проблема утилізації кислих гудронів не вирішена. Розроблені технології їх утилізації є економічно не вигідними або технічно недосконалими, що безперечно затримує їх впровадження.

Одержання діоксиду сірки, бітумів, високосірчистих коксів з кислих гудронів

Одержання діоксиду сірки. При переробці кислих гудронів у діоксид сірки з метою подальшого одержання сірчаної кислоти до гудронів, як правило, додають рідкі виробничі відходи – розчин відпрацьованої сірчаної кислоти. Таку суміш легше транспортувати і розпилювати. Термічне розщеплення суміші кислих гудронів і відпрацьованої сірчаної кислоти проводять в печах при 800–1200 °С, де відбувається утворення діоксиду сірки і повне спалювання органічних речовин. За таким принципом сьогодні працюють установки продуктивністю 700–850 т/добу 98–99 %-ної сірчаної кислоти (олеуму). При цьому повністю спалюються органічні речовини.

Одержання бітумів. Органічна частина кислих гудронів включає різноманітні сірчисті сполуки, смоли, тверді асфальтоподібні речовини (асфальтени, карбени, карбоїди та інші компоненти), що дозволяє переробляти їх в бітуми, які широко застосовуються як шляхо-будівельний матеріал. При нагріванні кислих гудронів присутні в їх складі сульфосполуки і вільна сірчана кислота розщеплюються і, окислюючи органічну частину, сприяють ущільненню маси з утворенням гетерогенної фази. Така гетерогенна суміш має високий вміст карбоїдів. З метою одержання гомогенної бітумної маси переробку кислих гудронів проводять в суміші з гудронами – смолистими речовинами, що утворюються після відгонки з нафти паливних і оливних фракцій. Періодичний процес одужання бітумів проводять при температурі 280–320 °С. Із суміші кислого і гудрону випаровують воду. З газової фази при охолодженні виділяють оливну фракцію і абсорбують діоксид сірки розчином соди або аміачної води.

Несконденсовані вуглеводні та вуглекислий газ викидають в атмосферу. Негативними сторонами даного процесу є його періодичність, низька продуктивність, забруднення атмосфери і якість продукту.

Одержання високосірчистого коксу. Здатність кислих гудронів легко розкладатися при температурі 160–350 °С з утворенням високосірчистого коксу використовується в промисловості для одержання цього продукту. Кислі гудрони попередньо нейтралізують лужними відходами або реагентами для забезпечення нейтралізації кислих продуктів, що утворюються в процесі коксування. Вихідну сировину – кислий гудрон і відпрацьовану сірчану кислоту – змішують для одержання суміші кислотністю приблизно 50 %. Розклад суміші проводять в системі циркуляції коксу. Для цього кислий гудрон при температурі 60 °С змішують з нагрітим до 340–350 °С коксом. Гази розкладу після допалювання при 1000 °С органічних домішок направляються на виробництво сірчаної кислоти.

При переробці 40 т кислих гудронів утворюється 84 тис. м³ газу, який містить (за об'ємом): 6,5 % SO₂, 24,0 % H₂O, 10,0 % CO₂, 59,5 % N₂. Тепло димових газів системи циркуляції коксу використовують для підігріву повітря в печах і потім через циклон викидають в атмосферу. Вихід коксу становить 27–30 % і він містить такі речовини: 8–12 % сірки, 70–75 % зв'язаного вуглецю, 17–22 % легких фракцій вуглеводнів. Теплотворність одержаного таким способом коксу становить 30,2 МДж/кг.

Головним недоліком процесу є сильна корозія окремих апаратів, складність нагрівання і транспортування твердого теплоносія. Високосірчистий кокс може бути використаний у деяких металургійних процесах кольорової металургії замість сірковмісних речовин – піриту, гіпсу та інших, і як відновник, в деяких виробництвах хімічної промисловості для одержання H₂S та інших продуктів.

Переробка та використання нафтових шламів

Вихід нафтових шламів складає майже 7 кг з 1 т нафти, що призводить до накопичення великих мас таких відходів у коморах нафтопереробних заводів. На нафтовидобувних підприємствах нафтові шлами утворюються в процесі підготовки нафти до кондиції товарної продукції. Їх використання нафтових шламів можливе по деяких напрямках. Так, при зневодненні та сушці можливе їхнє

повернення до виробництва з метою наступної переробки за існуючими схемами на готову продукцію. Можливе їх використання як палива, проте це пов'язано з великими матеріальними витратами.

Розповсюдженим способом утилізації та знешкодження нафтових шламів є їх спалювання в печах різної конструкції для одержання тепла. При спалюванні висококалорійного шламу до печі додатково подають паливний газ і тепле повітря. Димові гази спалювання передають своє тепло холодному повітрю, що поступає на спалювання. Після очистки від золи гази викидаються в атмосферу. Золу в свою чергу транспортують у відвали.

При спалюванні шламів, які містять до 70 % твердих домішок найбільше застосування мають обертові печі барабанного типу, які дозволяють спалювати відходи різного гранулометричного складу. У верхній частині печі проходить випарювання води зі шламу та газифікація нафтопродуктів, що містяться в ньому. В середній частині відбувається спалювання горючих компонентів шламу. Утворена зола надходить у камеру допалювання, де відбувається повне спалювання горючих компонентів і газів.

Але на практиці нафтові шлами практично не використовуються, так як економічно недоцільно. Науковими дослідженнями пропонується переробка нафтошламів на органо-мінеральні добрива. Впровадження такого методу дозволить суттєво підвищити родючість ґрунтів, особливо в регіонах з низькородючими ґрунтами. Але практичні роботи в цьому напрямку тільки розпочинаються.

Тверді відходи коксохімічної, сланце- та торфопереробної промисловостей

Значні маси твердих відходів утворюються в коксохімічній, сланце- та торфопереробній промисловостях, а також на деяких виробництвах хімічної промисловості, які пов'язані з газифікацією палив.

При термічній переробці сланців у камерних печах утворюється коксозольний залишок, який містить органічні маси: фуси, гудрони тощо. Фуси утворюються в результаті обволікання смолою легкої твердої фази (вугільної, сланцевої, торф'яної) під час термічної переробки твердого палива. За низьких температур фуси застигають в крихкий матеріал. Внаслідок розчинення вугільного пилу або компонентів пилоподібних сланців (торфу) в смолі та фізичного стану одержаних матеріалів, розділення фусів на складові досить складне на

практиці завдання. В системі очистки генераторних газів газогенераторних станцій, що працюють на бурому вугіллі та торфі, утворюється значна маса сильно забруднених і зневоднених смол. У процесі газифікації рідких палив при одержанні синтез-газів у процесі їх очистки від сажі утворюються сажеві пульпи – кашоподібні маси, що насходять у відвали. Концентрація сажі в них не більше 10 %.

Шляхи утилізації фусів, смол, гудронів, сажових пульп

Утилізації фусів. Основну масу фусів не використовують і направляють у відвали. Головними напрямками можливого використання фусів є: їх часткове повернення в газогенератори; додавання в шихту до коксування; спалювання з твердим наливом на ТЕС; вилучення з них смоли. Для забезпечення використання фусів як палива або компонента шихти проводять їх окомкування в суміші з основними компонентами та іншими видами промислових відходів.

Утилізації смол Сильно забруднені та зневоднені смоли можна з значним економічним ефектом повертати на повторну газифікацію в газогенератори. При цьому легка і найцінніша фракція смоли переганяється, що значно покращує якість смоли, яка вловлюється в апаратурі газоочистки.

Утилізації гудронів. Використання гудронів можливе як домішок (після нейтралізації) до шихти для коксування (газифікації). Кубові залишки ректифікації сирого бензолу можуть бути використати як компоненти дорожніх гудронів і для одержання сажі.

Утилізації сажових пульп. Для запобігання розповсюдження пилу з відвалів сажу захороняють під шаром води, а після заповнення відвалів їх засипають шаром ґрунту. Використання сажових пульп можливе за деякими напрямками, наприклад, як компонента котельних палив і для повторної переробки в процесі газифікації. При утилізації сажу з пульпи направляють до газогенераторів, де її використовують для одержання газів. Для цього сажову пульпу змішують з рідким паливом, відокремлюють воду і потім направляють на газифікацію. Основним недоліком даного процесу газифікації сажових пульп є забруднення фільтрів. Тому більш доцільним, як показує досвід, є змішування сажових пульп з мазутом (25 %) і газифікація такої суспензії. Сажа пульпи також може бути використана для виготовлення котельного палива. Для цього сажову пульпу змішують з гасом. Якщо сажеві відходи не можна використати або складувати, їх просто спалюють.

Всі наведені методи утилізації та використання відходів переробки сировини органічного походження не є технічно і технологічно досконалыми і потребують значних капіталовкладень на свою реалізацію. Як правило, існуючі технології утилізації відходів не впроваджуються у зв'язку з тим, що відходи нагромаджуються, що негативно впливає на екологічну ситуацію. Тому актуальне завдання для всієї галузі – це розробка та створення економічно ефективних технологій утилізації відходів, по-перше, і по-друге, вдосконалення технологій переробки сировини з метою зменшення об'ємів утворення відходів, так як спалювання відходів переробки сировини органічного походження – це рівноцінно спалюванню самої сировини.

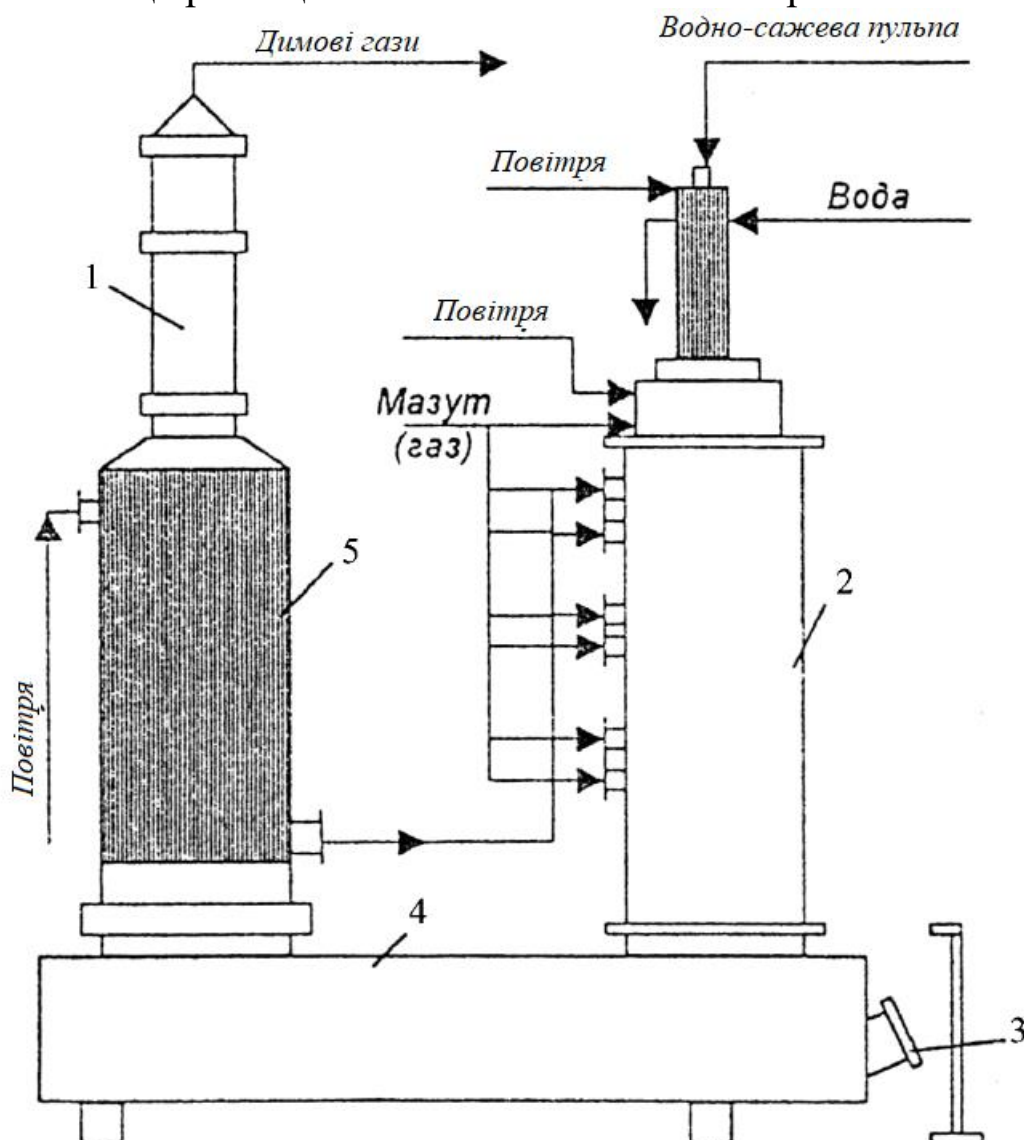


Рис. 14.1. Схема установки для спалювання сажових пульт (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

1 – димар; 2 – піч; 3 – вибухова мембрана; 4 – бор;
5 – нагрівач повітря

15. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ НА ОСНОВІ ГУМИ

Відходи гумовотехнічної промисловості

Найбільш значними за масштабом утворення твердих відходів виробництва гумових технічних виробів є невулканізовані та вулканізовані гумові та гумовотканинні матеріали, що утворюються на стадіях приготування гумових сумішей та заготовок, у процесі вулканізації та обробки готових виробів з врахуванням різних видів браку.

Найбільш цінними компонентами відходів є каучук і тканини. Вміст каучуку в окремих видах відходів досягає 50 % і навіть більше. Основну масу відходів, найменш цінну, направляють у відвали або спалюють.

Аналогічними за складом є використані автомобільні, авіаційні, тракторні та інші види покришок, різноманітні гумовотехнічні вироби за предмети особистого користування.

Утилізація відходів виробництва гуми та переробка використаних гумових виробів

Приблизно 20–30 % відходів, а для невулканізованих відходів 60 % використовують, як правило, па тих же самих підприємствах, де виготовляють вироби широкого вжитку, головним чином це взуття гумові покриття, трубки, рукавиці, гумову крихту.

Повністю використані автопокришки, які в процесі своєї експлуатації втратили 15–20 % початкової маси, все ще містять до 75 % витраченого на їх виробництво каучуку та інших цінних інгредієнтів, які можуть бути повторно використані в народному господарстві.

Вироби з вулканізованої пружної та еластичної гуми, що втратили свою споживчу вартість, обробляють для одержання пластичного продукту – регенерату, який потім використовують у гумових сумішах при виробництві гумовотехнічних виробів. Під час регенерації автомобільної покришки середнього розміру може бути повернено біля 10 кг каучукової речовини. На сьогодні об'єм переробки використаних покришок складає всього 50 %.

Необхідно зауважити, що не всі гумові вироби можуть бути використані для виробництва регенерату. Не можуть перероблятися вироби, що втратили еластичність і стали крихкими в результаті

старіння гуми, вироби з низьким вмістом каучукової речовини, а також вироби, що зроблені з одного регенерату.

Методи регенерації гуми

Перед регенерацією гумові відходи подрібнюють в крихту і виділяють з неї тканину. Потім крихту змішують з домішками-пом'якшувачами і активаторами процесу девулканізації, що сприяє переходу гуми в пластичний стан.

Основним процесом регенераторного виробництва є процес девулканізації, який полягає в нагріванні подрібненої гуми з домішками до температури 160–190 °С. При цьому відбувається деструкція вулканізованого каучуку: його структура частково руйнується, виникають розриви в місцях приєднання сірки і безпосередньо в молекулярних ланцюжках.

При девулканізації як пом'якшувачі використовуються органічні продукти (різноманітні смоли, каніфоль, технічні оливи тощо) з температурою кипіння 300 °С, яка значно перевищує температуру процесу девулканізації. Молекули пом'якшувача проникають між молекулами каучуку в гумі і приводять до збільшення міжмолекулярної відстані, і, відповідно, до послаблення міжмолекулярних зв'язків і набрякання гуми. Використання активаторів таких як, цинкові солі та різні хімічні пластифікатори, скорочують час девулканізації на 40–50 % і знижують температуру процесу. Продукт, який отримують у процесі девулканізації – девулканіза́т має в своїй структурі велику кількість ненасичених подвійних зв'язків, що пояснює здатність регенерату до подальшої вулканізації.

З існуючих на даний час методів одержання регенерату, як правило, застосовують в основному паровий (15 %), водонейтральний (40 %) і термомеханічний (45 %) методи. Незалежно від методу регенерації всі гумові вироби підлягають попередньому сортуванню по видах, тинах і вмісту каучуку, подрібненню в і-умову крихту розміром 1–2 мм і вмістом текстильних волокон від 2 до 10 %. Одержана гумова крихта – є напівпродуктом для виробництва регенерату. Необхідно зауважити, що застосування регенерату в гумових сумішах має не тільки економічні, але й технічні переваги: збільшення швидкості змішування, зменшення енерговитрат на обробку, зменшення ступеню усадки гуми (рис. 15.1).

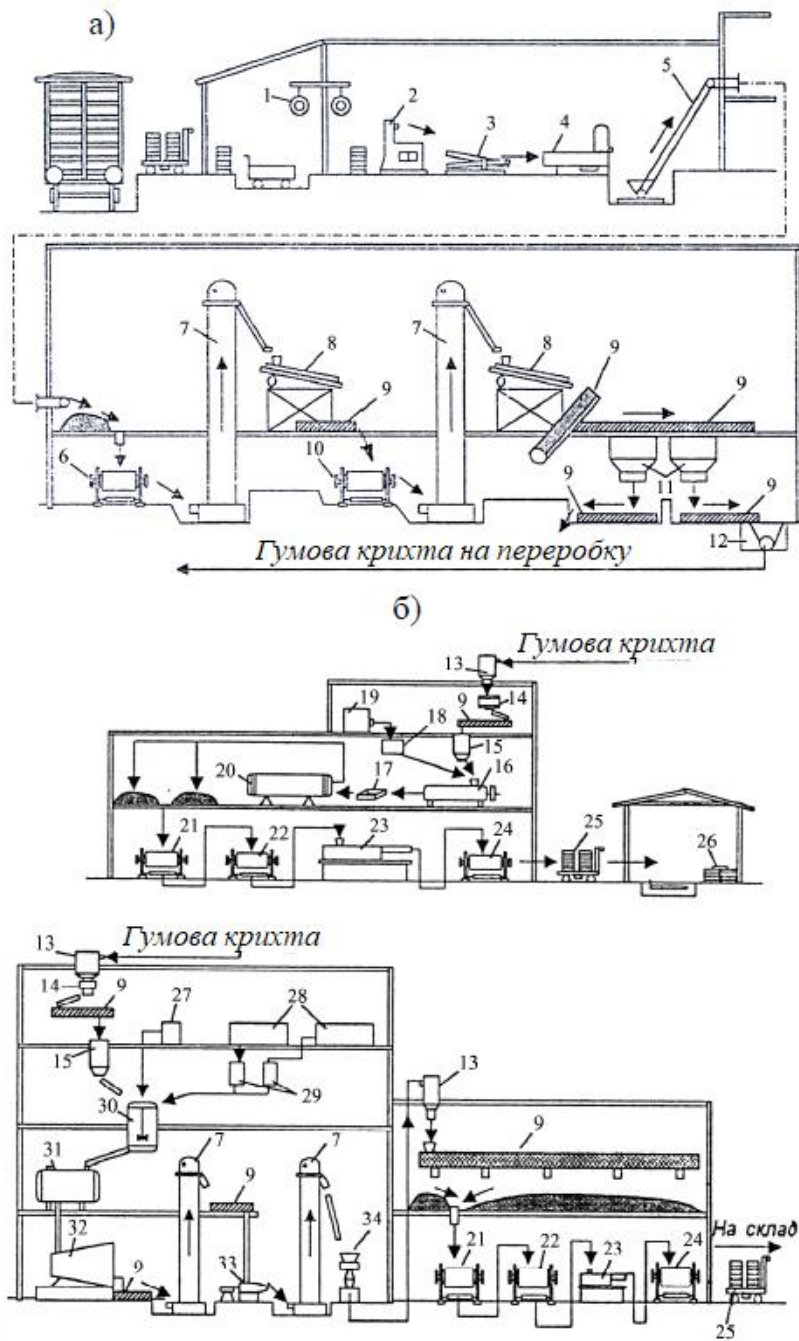


Рис. 15.1. Схеми відділень виробництва шинного регенерата (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

- a* – підготовчі відділення; *б, в* – основного виробництва (*б* – паровим методом; *в* – водонейтральним методом); 1 – ланцюговий конвеєр; 2 – борторізальний верстат; 3 – механічні ножниці; 4 – шиноріз; 5 – стрічковий транспортер; 6 – дробильні вальці; 7 – елеватор; 8 – вібросито; 9 – шнековий транспортер; 10 – розмелюючі вальці; 11 – бункери; 12 – повітродувка; 13 – циклон; 14 – автоматичні ваги; 15 – бункер-дозатор; 16 – змішувач; 17 – лист; 18 – мірник; 19 – ємність для пом’якшувачів; 20 – девулканізаційний казан, 21 – регенеративно-змішувальні вальці; 22 – підготовчі рафінувальні вальці; 23 – черв’ячний фільтр-прес; 24 – випускні рафінувальні вальці; 25 – готовий продукт, 26 – склад регенерата; 27 – бак для підігріву води; 28 – баки для пом’якшувачів; 29 – мірники; 30 – автоклав; 31 – буферна ємність; 32 – сітчастий барабан; 33 – пресс-шнек; 34 – розрихлювач

Паровий метод одержання регенерату. Дозовані порції знетканеної гумової крихти змішують з пом'якшувачем і потім девулканізують паром під тиском 0,8–1,0 МПа при температурі 175–185 °С протягом 7–8 годин. Із метою гомогенізації і пластифікації суміші одержаний девулканізація послідовно переробляють на вальцях і пропускають через фільтр-прес. Головний недолік парового методу полягає у відсутності перемішування девулканізованої маси, що є основною перешкодою одержання однорідного за пластичністю регенерату. Більш якісний регенерат одержують водонейтральним методом.

Водонейтральний метод одержання регенерату. Процес девулканізації знетканеної гуми проводять в автоклавах у водній емульсії пом'якшувача при температурі 180–185 °С протягом 5–8 годин. Після закінчення девулканізації проводять відокремлення води від девулканізату в прес-шнеках. Подальшу механічну обробку девулканізату з одержанням регенерату проводять аналогічно обробці паровим методом. При регенерації гуми водонейтральним методом безперервне перемішування сприяє кращому її набряканню в пом'якшувачах. До того ж, використання смол хвойної деревини як пом'якшувача завдяки вмісту в них водорозчинних кислот дозволяє руйнувати залишки текстильних волокон, що підвищує якість регенерату.

Термомеханічний метод одержання регенерату. При виробництві регенерату термомеханічним методом знетканену до 2 % гумову крихту безперервно змішують з пом'якшувачем і пропускають через черв'ячний девулканізатор-прес при температурі 140–210 °С. Одержаний девулканізація обробляють на вальцях з одержанням регенерату. Такий регенерат є більш однорідний і пластичний ніж одержаний водонейтральним методом (рис. 15.2).

Інші методи одержання регенерату. Існують й інші *методи* одержання регенерату: диспергування і радіаційний метод. Метод диспергування полягає в механічному подрібненні гуми до тонкодисперсного стану у водному середовищі. Процес проводять у присутності активаторів девулканізації та поверхнево-активних речовин при температурі 40–60 °С, що запобігає виникненню окислювальних процесів. Радіаційним методом, гама-опромінюванням, можна проводити регенерацію гуми на основі бутилкаучуку. При цьому не погірше тонке подрібнення гуми.

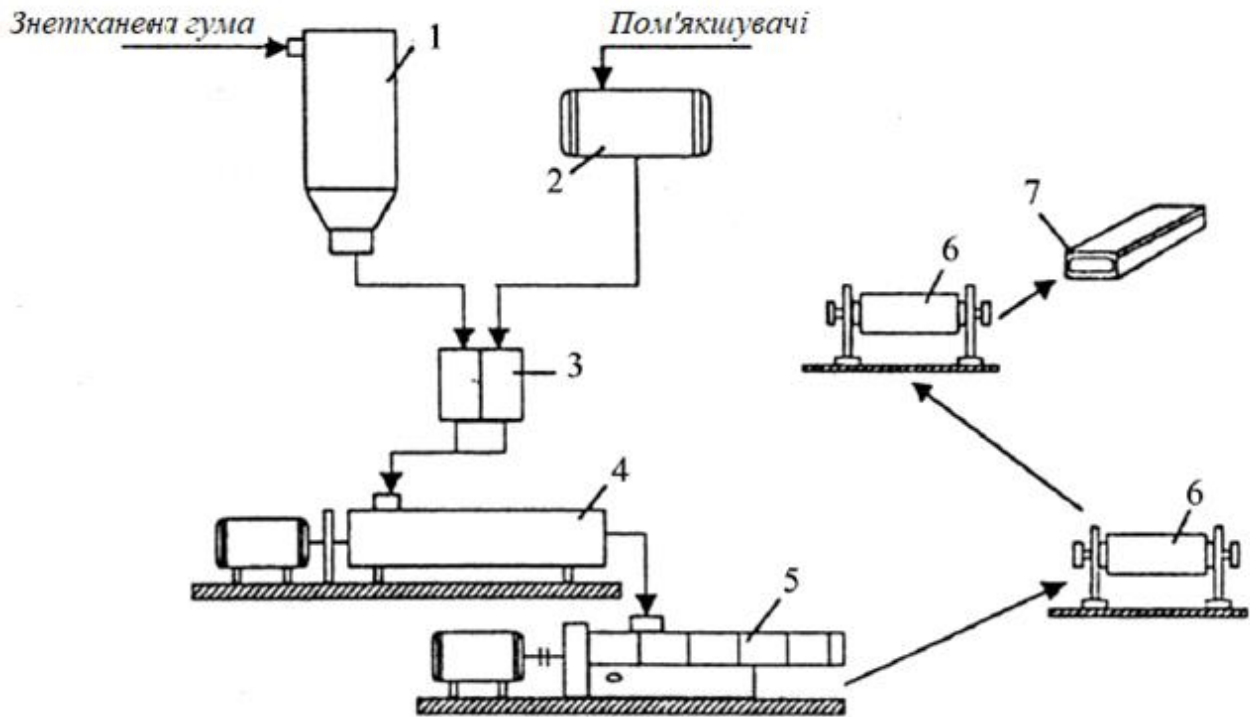


Рис. 15.2. Схема виробництва регенерата термомеханічним методом (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014): 1 – бункер для дробленої гуми; 2 – ємність для пом'якшувачів; 3 – дозатори; 4 – змішувач; 5 – черв'ячний девулканізатор; 6 – рафінувальні вальці; 7 – продукт

Відходи регенератних виробництв, що містять метали, можуть бути використані в чорній металургії. А з текстильних відходів можна виробляти плити для тепло- і звукоізоляції або використовувати їх для виробництва меблів.

Інші шляхи утилізації відходів гуми

Основним напрямком переробки гумових відходів є подрібнення в крихту. Для такої переробки використовують автопокришки великих розмірів. Одержану крихту можна переробляти в різні матеріали: бітумно-гумові мастики для антикорозійного захисту різноманітних споруд, гідроізоляційні матеріали, в яких може бути до 10–40 % крихти. Крихту також можуть використовувати як матеріал для будівництва доріг, для виготовлення хімічно стійкої тари, деяких технічних матеріалів та з іншою метою. Взагалі, не дивлячись на великі масштаби переробки гумових відходів, їх кількість залишається досить значною. Тому продовжуються пошуки нових шляхів і методів утилізації та переробки відходів гуми. У значних масштабах

використані автопокришки застосовують для огороження доріг і причалів.

Гумові відходи, які не використовують для одержання регенерату і подрібнення в крихту, можуть бути перероблені методом піролізу з одержанням різноманітних продуктів. Такій переробці підлягають, наприклад, автомобільні покришки з металічним кордом. Так, термічним розкладом гумових відходів без доступу повітря при 400–500 °С може бути одержане гумове масло, що використовується як пом'якшувач в регенераторному виробництві та як домішок до гумових сумішей. В процесі піролізу подрібнених автомобільних покришок при 600–815 °С одержують рідкі вуглеводні, які використовують як паливо, та твердий осад, який можна використовувати замість сажі при виробництві гумовотехнічних виробів. При двостадійному високотемпературному піролізі при 900–1200 °С можна одержувати сажу для потреб гумової промисловості, шинний кокс з високою адсорбційною здатністю, горючий газ і сировину для чорної металургії. Процесу піролізу відходів, що містять органічні матеріали, на цей час приділяють досить велику увагу за кордоном, де працюють напівпромислові та промислові установки з відносно невеликою продуктивністю.

16. ПОБУТОВІ ВІДХОДИ ТА ПРОБЛЕМА ЇХ УТИЛІЗАЦІЇ

Проблема твердих побутових відходів

Демографічний „вибух” викликав утворення значної кількості твердих побутових відходів, що значно ускладнило проблему їх утилізації. У більшості регіонів світу здатність до ефективного вирішення проблеми побутових відходів значно відстає від темпів їх утворення.

Проблема твердих побутових відходів з’явилась ще на початку XIX ст. В Англії спалахнула велика епідемія холери. Причиною її стали надмірна забрудненість річок та стихійні звалища, де знайшли поживу тисячі гризунів. Незабаром, після детального обстеження річок та смітників були видані закони про очищення. А в 1874 р. в Лондонському передмісті Нотінгемі був побудований перший у світі сміттеспалювальний завод. Так людство почало боротися зі зворотною стороною індустрії нарощення благ – зростання об’ємів твердих побутових відходів.

Індустріальне суспільство з низьким відсотком сільського населення та високими показниками виробництва сприяє утворенню таких відходів сильніше, ніж країни, що розвиваються. В Нью-Йорку, наприклад, мешканцями викидається відходів в 9 раз більше за власну вагу, а мешканцями Маніли (Філіппіни) всього у 2,5 раза більше. Одною з причтї такого становища є використання упаковок для продуктів, вага яких складає майже 30 %, а об’єм майже 50 % від всієї кількості побутових відходів. Значну частину решти складають харчові відходи.

Необхідно звернути увагу на зростаючу долю відходів, що не розкладаються. Крім того, відходи побутового вжитку містять велику кількість небезпечних речовин. Так, наприклад, мешканці середнього американського міста викидають на рік приблизно 23 кг небезпечних відходів: батарейки, розчинники, фарби та пестициди та інші. Такі відходи можуть викликати вибух в сміттеспалювальних печах, забруднення ґрунтових вод у місцях їх складування, що веде до загрози життя людини. В умовах росту міст кількість і склад побутових відходів перевищує організаційні та фізичні можливості їх утилізації. Влади Пекіну, Шанхаю та ще 24 найкрупніших міст Китаю намагаються справитися зі звалищами, які зростають на 10 % щороку. А відносно країн, що розвиваються, то там просто спостерігають за ростом кількості відходів.

У всьому світі 20 % міських відходів складають органічні відходи побуту. В країнах, що розвиваються, харчові відходи складають 40–

80 % від усіх побутових відходів. Такі відходи містять велику кількість води, що ускладнює їх транспортування і спалювання. Останніми роками в побутових відходах значно збільшується кількість використаних пакувальних матеріалів і за останніми даними упаковка становить більше 40 % всієї маси побутового сміття. Відходи пакування в розвинутих країнах складають до 150 кг на одну людину, в США приблизно 250 кг, а в Японії – майже 400 кг. Якісний склад відходів упаковки: 8–10 % металу, 18–20 % скла, паперу та картону – приблизно 40 %, полімерних відходів – до 30 %. Це співвідношення поступово змінюється, зростає доля полімерної упаковки. В США утилізують приблизно 60 % алюмінієвої упаковки, 50 % тарного картону, 80 % паперу. Більшу частішу відходів традиційної упаковки (метал, скло, папір, картон) утилізують в Німеччині, Франції, Англії, Японії. Зовсім інше спостерігається при використанні полімерної упаковки. Масштаби її застосування значно випереджають можливості утилізації. Частіше за все відходи вивозяться на полігони або спалюються, що не вирішує ні екологічних, ні економічних проблем. Пластикова упаковка не розкладається в природних умовах, що приводить до нагромадження побутових відходів і, як наслідок, до будівництва сміттєспалювальних заводів. В природних умовах розкладається тільки те, що створено природою. Хімічні речовини, які утворюються в результаті розкладу специфічного сміття, потрапляючи в воду та повітря завдають шкоди навколишньому середовищу.

Зберігання твердих побутових відходів

Сьогодні майже у всіх країнах Світу більша частина твердих побутових відходів захороняється на звалищах та полігонах. У СНД приблизно 95 %, у Великобританії – 90 %, в США та Німеччині – 70 %. Виняток складають країни, які мають невелику територію і високу щільність населення – Японія, Швейцарія і деякі інші, де на полігони вивозять всього – 25–30 % твердих побутових відходів. Щорічно в Україні звалища „поглинають” 1500 га родючих земель. Вартість будівництва нових полігонів дуже висока. В США, наприклад, лише одержання ліцензії на будівництво полігону коштує понад 0,5 млн доларів.

Головною проблемою зберігання твердих побутових відходів є організація та облаштування сміттєзвалищ і полігонів. Місця звалищ можуть бути джерелом виникнення нових епідемій, які несуть безпосередню загрозу населенню. Навіть якщо місто і зможе знайти місце для звалища, то вони, як правило, знаходяться на далекій відстані. А ціна утилізації збільшується на 1 долар з кожним кілометром перевезення сміття. Постійне збільшення територій

сміттєзвалищ, постійне зростання об'ємів побутових відходів примушує шукати ефективних шляхів їх утилізації, поки не виникла загроза існуванню цивілізації.

Утилізація твердих побутових відходів

Перелік відходів, які можуть бути перероблені, теоретично включає майже всі відходи споживання. Але на практиці необхідно вибирати між їх кількістю і якістю. Так, наприклад, макулатура дуже швидко втрачає свої якісні властивості, а скло і метал конкурують з продукцією первинної сировини. Органічні відходи можуть бути використані як добрива після їх очистки. Переробка ж речовин, що хімічно несумісні, взагалі економічно не вигідна.

На даний час знешкодження побутових відходів відбувається в трьох напрямках: 1) це упорядкування сміттєзвалищ (негативним наслідком є ймовірність просочування токсичної рідини в фунтові води, або утворення „мертвих" озер); 2) спалювання сміття; 3) попереднє сортування відходів.

Проте поглиблення вивчення викидів сміттєспалювальних заводів виявило наявність в них великої кількості токсичних речовин, в т.ч. діоксинів – надстійких органічних забруднювачів. Тому спалювання необхідно здійснювати при високих температурах, інакше органічні речовини не спалюються повністю, і атмосфера забруднюється токсичними газами. Крім того, утворюються токсичні шлаки, які необхідно захороняти. Все це привело до прийняття нових, дуже суворих норм для сміттєспалювальних заводів, внаслідок чого більшість їх чекає на закриття або реконструкцію. Враховуючи це, спалювання сміття не можна вважати перспективним напрямком утилізації побутових відходів. При цьому необхідно мати на увазі, що спалювання відходів – це безповоротна втрата матеріальних ресурсів. Третій напрямок – передбачає попереднє сортування відходів за видами: макулатура, металеві відходи, пластмасові тощо. На переробку відправляються відходи вже класифіковані, що не тільки забезпечує можливість їх утилізації, а повертає до сфери життєдіяльності частину природних ресурсів. Залишки побутових відходів, які не підлягають переробці сучасними технологіями, спалюються. Досвід Німеччини показав і довів ефективність цього методу утилізації побутових відходів, тим більше, що основа цього напрямку полягає в раціональному ресурсокористуванні, чого і потрібно прагнути в практичній діяльності.

17. ТЕРМІЧНА ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Піроліз

Піроліз (суха перегонка, термоліз, пірогенетична переробка) – процес розкладання відходів деревини й іншої рослинної сировини при їхньому нагріванні без доступу повітря до 450–550 °С, що призводить до утворення ряду газоподібних і рідких продуктів, а також твердого вуглецевого залишку (деревного вугілля при переробці деревної сировини).

Процес піролізу, схематично представлений на рис. 17.1, здійснюють у печах періодичної і безупинної дії різних конструкцій (камерних, ретортних, тунельних, шахтних, багатополочних, обертових, що рухаються шарами і ін.) із зовнішнім і внутрішнім обігрівом. При підйомі температури в печі спочатку здійснюються ендотермічні процеси. Приблизно до 150 °С відбувається видалення вологи (сушіння) з деревної сировини, що переробляється. При подальшому підвищенні температури в інтервалі близько 170–270 °С

починається утворення газів (СО, СО₂) і невеликих кількостей метилового спирту та оцтової кислоти. Область температур близько 270–280 °С ініціює початок екзотермічних перетворень, що прогресують з подальшим збільшенням температури. При цьому падає вихід таких газів, що не конденсуються, як СО і СО₂, з одночасним посиленням утворення інших газоподібних (СН₄, С₂Н₄, Н₂) і пароподібних речовин, у тому числі метилового спирту та оцтової кислоти.

Розмір шматків, вологість матеріалу, що переробляється, температура і швидкість процесу істотно впливають на вихід продуктів піролізу.

Гази, що виходять з печі, прохолоджують з метою рекуперації коштовних компонентів, що містяться в них. Заключним етапом піролізу є охолодження одержуваного деревного вугілля звичайно до температури ≤ 40 °С, що забезпечує виключення можливості його самозаймання у повітрі. Воно може бути природним чи штучним. У першому випадку вугілля звичайно витримують у спеціальних камерах (ємностях) у безкисневій атмосфері. В другому випадку розпечене вугілля обробляють позбавленими кисню холодними газами.

При охолодженні парогазової суміші, виведеної з печі піролізу, відбувається конденсація вологи та цілого ряду органічних сполук, що

знаходяться в ній. Дистиллят, що утворюється, у якому може міститися до 180 різних органічних речовин, відстоюють. При цьому дистиллят піролізу деревини листяних порід утворює два шари: відстійну смолу, що осаджується на дно, і водяний розчин органічних сполук (жижку). Дистиллят, отриманий при піролізі деревини хвойних порід, розділяється на три шари: нижній – нерозчинні у воді органічні сполуки у виді відстійної смоли; середній – жижку, і верхній, утворений скипидаром з розчиненими в ньому смолистими речовинами. Продукти відстоювання розділяють.

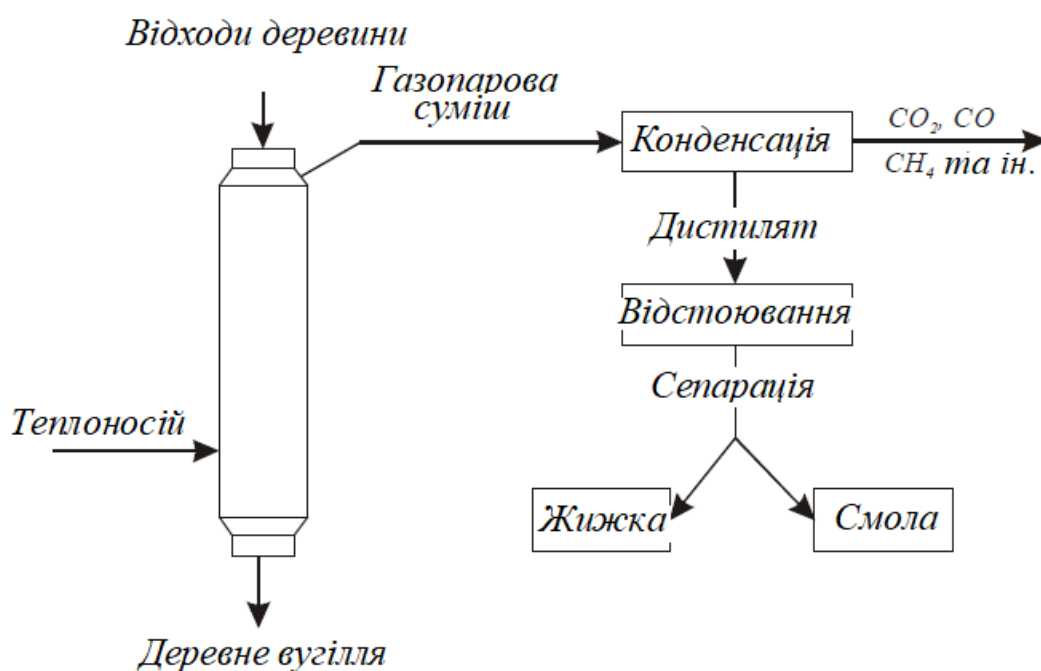


Рис. 17.1. Принципова схема піролізу деревних відходів і одержання первинних продуктів процесу (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014)

При розгонці деревної смоли, що містить феноли і їхні метилові ефіри, одержують ряд фракцій, що використовуються в якості флотаційних олій у процесах збагачення руд, інгібіторів (антиокислювачів) для стабілізації крекінг-бензинів і олій, сировини для виробництва пластмас, розчинників деяких фармацевтичних препаратів. Крім того, деревна смола використовується для просочення різних виробів з деревини з метою попередження їхнього гниття.

Переробка жижки, що містить оцтову, мурашину, пропіонову й інші кислоти поряд з метиловим спиртом, ацетоном, ацетальдегідом, фурфуролом, метилетилкетонем та іншими органічними сполуками,

забезпечує одержання (екстракцією сірчаним ефіром) оцтової кислоти, що широко використовується, зокрема, у виробництвах ацетатного шовку і кіноплівки, а також (відгоном) метилового спирту, що йде на виробництво різних палітур і медикаментів, та ряду інших продуктів.

Деревне вугілля у великих кількостях знаходить застосування в медицині, у виробництвах активованого вугілля, сірковуглецю, кремнію, високоякісних чавунів, чорних порохів і ряді інших процесів.

Основні закономірності піролізу деревної сировини полягають у тім, що підвищення температури процесу приводить до збільшення виходу смоли і газів, зниженню виходу оцтової кислоти і метилового спирту, одержанню вугілля з більш високим вмістом вуглецю. Збільшення швидкості піролізу викликає зростання виходу смоли з одночасним зменшенням виходу оцтової кислоти і вугілля.

Сучасна промисловість важкого органічного синтезу має у своєму арсеналі більш дешеві і продуктивні способи одержання речовин, що раніше були традиційними продуктами лісохімічної промисловості, таких як метиловий спирт і оцтова кислота. Однак і сьогодні масштаби піролізу деревної сировини залишаються значними: у 70-х – 80-х роках у СРСР сухій перегонці піддавали щорічно близько 3 млн м³ (щільних) деревини.

Виробництво активованого вугілля

Одержуване при піролізі деревних відходів вугілля служить одним з великих джерел сировини у виробництві активного вугілля, що широко використовуються у різних галузях промисловості для очищення різноманітних газових і рідкофазних технологічних потоків, у рекупераційних цілях і при рішенні багатьох задач захисту навколишнього середовища від шкідливих промислових викидів. Поряд з ним як вихідну сировину для одержання активованого вугілля широко використовують і некарбонізовані відходи деревини (обпилювання, стружки і т. п.). У техніці знайшли застосування парогазові і хімічні способи активування такої сировини. Парогазовому активуванню піддають звичайно такі попередньо карбонізовані матеріали, як вугілля з деревини, шкарлупи кокосових горіхів, кісточок фруктів, кокс із бурого вугілля, торфу і т. п. Агентами активування частіше є водяна пара і діоксид вуглецю, рідше – кисень повітря. Процес здійснюють шляхом обробки цими реагентами вугілля-сирцю при температурах 600–1000° С в обертових, шахтних, багатополочних і інших печах. У процесі активування відбувається

істотна втрата маси оброблюваного матеріалу і розвивається його внутрішня пористість.

Промисловість робить порошкові і більш дорогі гранульовані (формовані) активні вугілля, що одержуються з використанням різних сполучних матеріалів (деревна і кам'яновугільна смола, відходи нафтопереробки, фенольні суміші, гідроксиди заліза й алюмінію й ін.). Відповідні рецептури для готування формованих вугілля парогазовим активуванням, як і багато прийомів до технології хімічного активування, що визначають основні якісні характеристики одержуваних активованого вугілля, часто складають секрети виробництва.

Принципова схема одержання формованого вугілля парогазовим активуванням представлена на рис. 17.2.

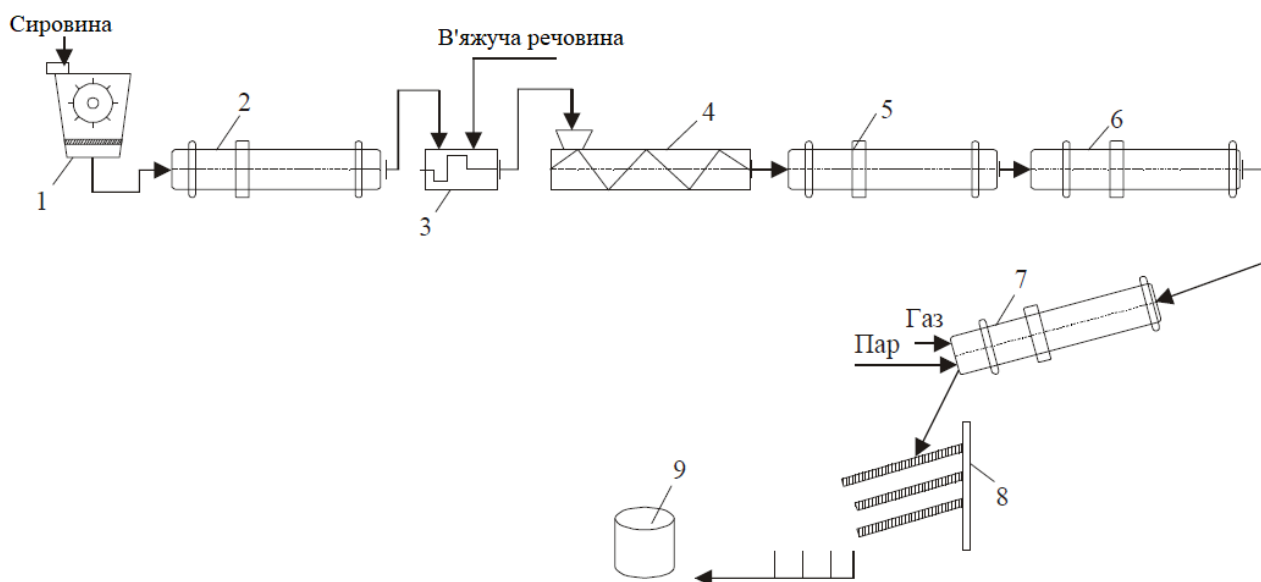


Рис. 17.2. Принципова схема виробництва формованого активованого вугілля з парогазовим активуванням (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

- 1 – дроблення; 2 – здрібнювання; 3 – змішування і пластифікація;
4 – гранулювання; 5 – сушіння; 6 – карбонізація; 7 – активування;
8 – класифікація; 9 – затарювання

Підлягаюча обробці сировина, зокрема зазначені відходи рослинної сировини, піддають послідовно операціям дроблення і помелу, після чого змішують зі сполучними добавками, пластифікують і гранулюють у екструдері. Одержуваний гранулят підсушують, карбонізують і активують водяною парою і газом.

Товарну фракцію у виді готової продукції затарюють для відправлення споживачам.

Хімічному активуванню піддають в основному некарбонізовану сировину в суміші з неорганічними агентами активації (хлорид цинку, фосфорна кислота, сульфід і сульфат калію й інші сполуки) при температурах звичайно до 650 °С і рідше – до 1100 °С.

Технологічні схеми одержання активованого вугілля шляхом хімічного активування дуже різні навіть при використанні тих самих агентів, що активують.

Як приклад на рис 17.3 представлена одна з технологічних схем одержання активованого вугілля методом хлорцинкової активації.

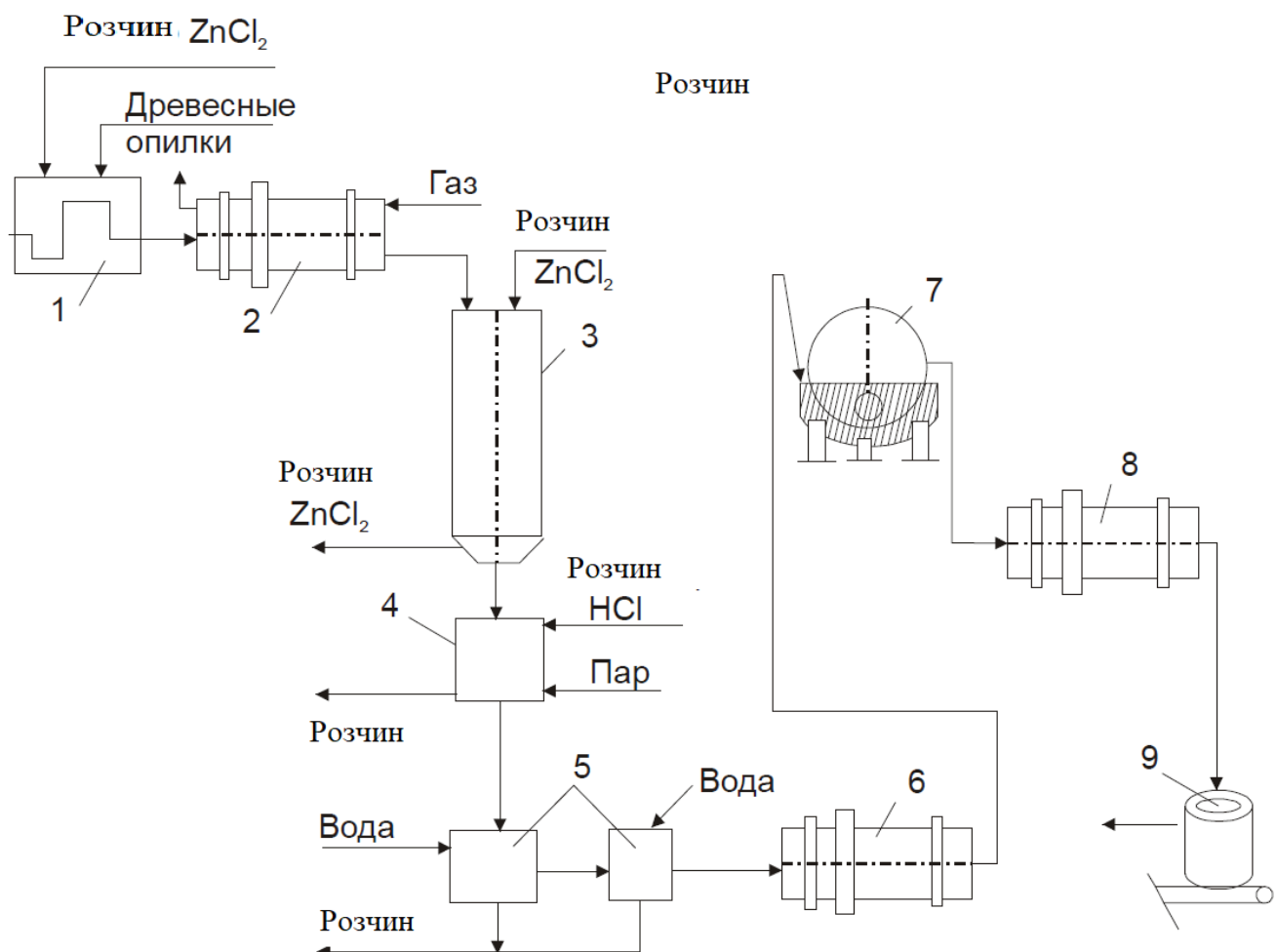


Рис. 17.3. Принципова схема виробництва порошкового активованого вугілля методом хлорцинкової активації (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014):

- 1 – змішування і просочення; 2 – кальцінування; 3 – вилужування;
 4 – екстракція; 5 – відмивання; 6 – здрібнювання; 7 – фільтрування;
 8 – сушіння; 9 – упакування

Вихідну сировину просочують при перемішуванні концентрованим (щільність $1,8 \text{ г/см}^3$) розчином ZnCl_2 , при відношенні хлорид цинку: сировина = $(0,4-0,5) : 1,0$. Одержувану суміш карбонізують і активують одночасно при нагріванні до $600-700 \text{ }^\circ\text{C}$. Агент активації видаляють з насиченого ним продукту термічної обробки шляхом вилужування розведеним розчином хлориду цинку й екстрагування соляною кислотою при нагріванні, після чого вугілля промивають водою для видалення хлорид-іонів, піддають мокрому здрібнюванню з наступним відділенням продукту помелу від рідини фільтруванням. Процес завершують сушінням вологого вугілля й упакуванням готового продукту.

Використання відходів рослинної сировини як паливо

У зв'язку з прогресуючим вичерпанням ресурсів нафти і природного газу й усе більшими труднощами освоєння їхніх нових родовищ в останні роки ведуться інтенсивні розробки технології перетворення різних видів біомаси (у тому числі відходів сільськогосподарського виробництва і деревини) у паливо. Споживання біомаси як паливо в ряді країн помітно збільшується. Так, наприклад, у США в 1975–1981 р. частка біомаси в паливно-енергетичному балансі зросла з 2,4 до 3,5 %, а кількість виробленої на її основі енергії досягло в 1981 р. такого, що виробляється гідро- і атомними електростанціями.

Ефективність різних процесів перетворення біомаси в паливо, представлена по закордонним даним у табл. 17.1, показує, що найбільший інтерес для хімічної промисловості представляють процеси аеробного сброжування і термохімічного перетворення. Одержуваний в останньому випадку синтезгаз, по сполуці ідентичний такому, що вироблений газифікацією вугілля паровою конверсією чи природного газу нафтопродуктів, і може використовуватися в різних хімічних синтезах. При ціні 4,27 дол./Гдж синтез-газ на основі деревної сировини може конкурувати з нафтовою сировиною.

Критерієм доцільності утилізації відходів деревної й іншої рослинної сировини по вищевказаних напрямках звичайно є вартість виробництва.

Якщо вона не відповідає у відповідних умовах вимогам економічності, то зазначені відходи можуть бути використані як паливо. Однак фізичний стан відходів деревини й інших видів рослинної сировини служить перепорою для їх прямого використання у якості палива, вимагаючи ряд підготовчих операцій (дроблення,

сушки та ін.). Наприклад, спалення кори з вологістю 50 та 65 % веде до зниження теплоти згоряння, що проявляється втратою тепла на 13 та 24 % відповідно. У зв'язку з цим рекомендується велика кількість різних термічних та інших прийомів переробки таких відходів з метою одержання на їх основі ефективних палив.

Тирсу, стружку, кору з вологою не менш 35% додають механічній обробці на установці, яка складається з шнеку і короткої прес - форми.

Згідно іншої технології, що реалізована однією з американських фірм для утилізації лісосічних відходів, здрібнені кора, гілки, хвоя змішуються з деякими домішками і пресуються у вигляді блоків, що мають вигляд дійсних чурок деревних порід, які використовують для побутових печей, камінів.

Таблиця 17.1

Порівняльна ефективність процесів переробки біомаси на паливо (за С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєвим, О.Д. Горбуновим, 2014)

Процес	Первинний продукт	Ступінь переведення у сировину, % мас.
Аеробне засвоєння	Метан	5–15
Зброджування(целюлоза)	Етанол	10–20
Термічне перетворення	Синтез-газ	50–70

У ряді випадків, особливо на деревооброблюючих підприємствах, відходи деревини можуть успішно замінити інші види палив. Крупні лісохімічні комбінати для своїх енергетичних потреб спалюють велику кількість деревних відходів. Розраховано, що при спаленні у топках котлів електростанцій до 40 тис. м³/рік відходів деревини можна забезпечити роботу електростанції потужністю до 750 кВт.

Відходи деревини та інших видів рослинної сировини звичайно вміщують невелику кількість сірки, що за їх використанням, на відміну від нафти та вугілля, гарантує досить невисоку токсичність газів, що при цьому утворюються. Однак, останні характеризуються високою концентрацією твердих часток, що потребує певного обладнання для їх вловлювання.

Крім наведених, деревні відходи можна ефективно використовувати для розширення кормової бази у тваринництві з одержанням сіна середньої якості, вітамінної муки – цінної добавки до кормів.

Окремі види відходів рослинної сировини служать хорошими адсорбентами для вирішення різних задач, наприклад, для дезодорації повітря у приміщеннях тваринницьких ферм, для боротьби з нафтовими забрудненнями, для очистки технологічних розчинів, промислових та стічних вод та ін.

Зараз встановлено, що із деревинної кори можна виготовляти не менше, ніж із самої деревини, корисних продуктів, таких як високоякісний кормовий білок, деревне вугілля, смоли для будівельних цілей, сировину для біологічних стимуляторів, лікувальних та протигрибкових препаратів, дубильні екстракти та ін. Виробництво окремих наведених продуктів здійснюється у промислових масштабах.

Окремі види рослинних відходів знаходять застосування при вирішенні місцевих задач. Наприклад, картопляне та бурякове бадилля та інші багаті клітковиною відходи рослинництва можна використовувати для укріплення дна і берегів водойм, відкосів земляних гребель та ін.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Аникеев В.А. Технологические аспекты охраны окружающей среды / В.А. Аникеев. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1983.
2. Атлас схем та технологій з дисципліни «Основи маловідходних технологій» для студентів спеціальності 8.090510 - «Теплоенергетика» денної та заочної форм навчання / уклад.: С.Х. Авраменко, В.М. Гуляєв, О.Д. Горбунов. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2014. – 82 с.
3. Балацкий О.Ф. Безотходное производство: Экономика, технология, управление / О.Ф. Балацкий. – Москва: ВИННИИ, 1987.
4. Быстров Г.А. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс / Г.А. Быстров, В.М. Гальперин, Б.П. Титов. – Ленинград: Химия, 1982. – 264 с.
5. Вовк И.Ф. Научные основы захоронения радиоактивных отходов в геологические формации / И.Ф. Вовк // Обзор исследований. 1990. – 53 с
6. Вторичное использование полимерных материалов / Под ред. Е.Г. Любешкиной. – Москва: Химия, 1985. – 192 с.
7. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии. В 2-х томах. – Москва: Экономика, 1986.
8. Вторичные материальные ресурсы: номенклатура, образование и использование. – Москва: Экономика, 1987. – 244 с.
9. Гаврилина М.И. Регенерация цветных металлов / И.М. Гаврилина // ТС-9. 1985. Вып. 6. – 39 с
10. Денисенко Г.Ф. Отходы окружающей среды в черной металлургии / Г.Ф. Денисенко, Э.И. Губонина. – Москва: Металлургия, 1989. – 120 с.
11. Дуденков С.В. Использование промышленных отходов / С.В. Дуденков // Итоги науки и техники. Серия "Охрана окружающей среды и воспроизводство природных ресурсов". 1983. Т. 13. – 163с.
12. Евилевич. А.З. Утилизация осадков сточных вод / А.З. Евилевич, М.А. Евилевич. – Ленинград: Стройиздат, 1988. – 248 с.
13. Зарайский В.Н. Рациональное использование и охрана недр на горнодобывающих предприятиях / В.Н. Зарайский. – Москва: Недра. 1987.
14. Звягинцев Т.Л. Промислова екологія та технологія утилізації токсичних відходів / Т.Л. Звягинцев. – Харків: Вища школа, 1986. – 144 с.

15. Ковалев В.В. Безотходная технология в гальванотехнике / В.В. Ковалёв, А.И. Шилин // ТС-9. Экономика и технология приборостроения. 1980. Вып. 3. – 60 с.

16. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М.Равич и др. – Москва: Химия, 1988. – 288 с.

17. Кузнецова Л.М. Экономия природных ресурсов: внедрение безотходных технологии / Л.М. Кузнецова. – Москва: Книга, 1983.

18. Ласкорин Б.Н. Безотходная технология в промышленности / Б.Н. Ласкорин, Б.В. Громов, А.П. Цыганков, В.Н. Сенин. – Москва: Стройиздат, 1986. – 160 с.

19. Максаковский В.П. Географическая картина мира. Тема XII. Глобальные проблемы человечества / В.П. Максаковский. – Киев, 1998. – 72с.

20. Мантелл Ч. Твердые отходы. Возникновение, сбор, обработка и удаление / Ч. Мантелл. – Москва: Стройиздат, 1979. – 519 с.

21. Мелешкин М.Т. Промышленные отходы и окружающая среда / М.Т. Мелешкин, В.Н. Степанов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 179 с.

22. Молчанов В.И. Активация минералов измельчением / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. – Москва: Недра, 1988. – 208с.

23. Наркевич И.П. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И.П. Наркевич, В.В. Печковский. – Москва: Химия, 1984. – 240с.

24. Николин В.И. Охрана окружающей среды в горной промышленности / В.И. Николин, Е.С. Метлак. – Киев-Донецк: Вища школа, 1987. – 192 с.

25. Оборудование для переработки пластмасс / под ред. В.К. Завгороднего. – Москва: Машиностроение, 1976. – 407с.

26. Оборудование и сооружения для защиты биосферы от промышленных выбросов. – Москва: Химия, 1985. – 352с.

27. Орфанова М.М. Утилізація та рекуперація відходів: конспект лекцій. 2-ге видання / М.М. Орфанова. – Івано-Франківськ: ІФНТУНП, 2010. – 100 с.

28. Пирогов Н.Л. Вторичные ресурсы: эффективность, опыт, перспективы / Н.Л. Пирогов; под ред. А.Е. Юрченко. – Москва: Экономика, 1987. – 197с.

29. Писаренко Б.И. Использование вторичных материальных ресурсов на НПЗ / Б.И. Писаренко. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1982.

30. Предельное содержание токсических соединений в промышленных отходах, обуславливающее отнесение этих отходов к категории токсичности. – Москва, 1984. (№3170-84 от 18.12.1984 г.).

31. Равин Б.М. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равин, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач, М.А. Ненковский. – Москва: Химия, 1988. – 287 с.

32. Регенерация драгоценных и цветных металлов в гальванотехнике. ТС-9. Экономика и технология приборостроения. 1988. Вып.6. – 60 с.

33. Резниченко П.Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности / П.Т. Резниченко, А.П. Чехов. – Днепропетровск: Проминь, 1979.

34. Родионов А.Н. Техника защиты окружающей среды / А.Н. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1989. – 512с.

35. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. – Москва: Химия, 1989. – 812 с.

36. Семенюк В.Д. Складирование отходов химических производств / В.Д. Семенюк, В.Л. Батюк, Н.П. Сасюк, В.И. Евстратов. – Москва: Химия, 1984. – 120с.

37. Сидоренко И.Е. Ориентировочное определение класса опасности промышленных твердых отходов расчетным методом / И.Е. Сидоренко, В.М. Перельгин, Н.И. Тонконий, В.Н. Павлов // Гигиена и санитария. 1983. №12. С. 5–8.

38. Скалкин Ф.В. Энергетика и окружающая среда / Ф.В. Скалкин, А.А. Канаев, И.З. Копи. – Ленинград: Энергоиздат, 1981. – 280с.

39. Стольберг В.Ф. Экология города / В.Ф. Стольберг. – Киев: Либра, 2000. – 464 с.

40. Сучасний стан навколишнього середовища промислового міста та шляхи його покращення / А.П. Огурцов, Л.М. Мамаєв та ін. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 1994. – 224 с.

41. Термические методы обезвреживания отходов / под ред. К.К. Богушевской, Т.П. Беснамятнова. 2-е изд. – Ленинград: Химия, 1975. – 176 с.

42. Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды / Н.С. Торочешников, А.И. Родионов, Н.В. Кельцев, В.Н. Клушин. – Москва: Химия, 1981. – 368 с.
43. Утилизация промышленных и бытовых отходов. Библ. указал. (1987–1991). – Москва, 1992.
44. Утилизация пылей и шламов в черной металлургии / А.И. Толочко и др. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 220 с.
45. Хармлампович Т.Д. Безотходные технологические процессы в химической промышленности / Т.Д. Хармлампович, Р.И. Кудряшова. – Москва: Химия, 1978. – 280с.
46. Хотунцов Ю.А. Человек, технологии, окружающая среда / Ю.А. Хотунцов. – Москва: Устойчивый мир, 2001.
47. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / Л. Штарке. – Ленинград: Химия, 1987. – 176 с.
48. Шутько А.П. Комплексная переработка и использование отходов производства / А.П. Шутько, М.В. Шабанов. – Киев: Знание УССР, 1989. – 23 с.
49. Энергетика и охрана окружающей среды. – Москва: Энергия, 1979. – 253 с.
50. Янко В.Г. Обработка сточных вод и осадков в метантенках / В.Г. Янко, Ю.Г. Янко. – Киев: Будивельник, 1978.

Навчальне видання

**Станкевич Сергій Володимирович
Головань Лариса Володимирівна
Білецький Євген Миколайович
Тітова Аліна Євгенівна
Меленті Вікторія Олександрівна**

УТИЛІЗАЦІЯ ТА РЕКУПЕРАЦІЯ ВІДХОДІВ

Навчальний посібник

За редакцією авторів
Дизайн обкладинки С.В. Станкевича
Комп'ютерний набір і верстка С.В. Станкевича

Підписано до друку 17.06.2020р. Формат 60x84 1/16. Папір офсет. Друк цифровий
Ум.друк. арк. 7,8. Тираж 300 прим. Зам.17-06/2

**Видавництво та друк
ФОП Іванченко І.С.**

пр. Тракторобудівників,89-а/62, м. Харків, 61135
тел.: +38 (050/093) 40-243-50.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців,
виготівників та розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 4388 від 15.08.2012 р.

www.monograf.com.ua