

502.17:502.3/5  
3-21

С. В. Зубик

# ТЕХНОЕКОЛОГІЯ

Джерела забруднення  
і захист навколишнього середовища

*Рекомендовано Міністерством  
освіти і науки України*

УДК 62-371

Львів  
Видавництво „Оріяна-Нова”  
2007

Сумський державний  
університет  
БІБЛІОТЕКА

**Рецензенти:**

**Ю.М. Лабій**, доктор технічних наук, професор (Прикарпатський Національний університет ім. В. Стефаніка).

**О. М. Адаменко**, доктор геолого-мінералогічних наук, професор (Івано-Франківський Національний технічний університет нафти і газу).

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України  
(Лист № 1.4/18-Г-824 від 30.05.07 р.)*

**Видано за рахунок державних коштів.  
Продаж заборонено**

**Зубик С.В.**

З 91 **Техноекологія. Джерела забруднення і захист навколишнього середовища:** Навч. посібник. – Львів: Оріяна-Нова, 2007. – с. 400  
ISBN 978-966-2128-04-8

У посібнику наведені основні джерела забруднення навколишнього середовища, детально розглянуто техногенне навантаження на навколишнє середовище, визначено ступінь ураженості людини внаслідок її господарської діяльності.

Посібник розрахований на викладачів і студентів екологічних спеціальностей вищих навчальних закладів, а також на інженерно-технічних працівників по спеціальності «Екологія та охорона навколишнього середовища».

**ББК 28.081я73**

## ЗМІСТ

Вступ .....	9
-------------	---

### НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

1. Людина та навколишнє середовище.....	11
1.1. Основні життєво важливі зони навколишнього середовища .....	11
1.2. Біосфера.....	11
1.3. Загальні властивості біосфери.....	13
1.4. Вплив господарської діяльності людини на біосферу.....	15
1.5. Джерела та рівні забруднення атмосферного повітря.....	18
1.6. Види забруднень навколишнього середовища .....	22
1.7. Допустимі санітарні норми інгредієнтів, які забруднюють навколишнє середовище.....	24
1.8. Нормування домішок атмосфери.....	26
Контрольні запитання та завдання.....	31

### АТМОСФЕРА

2. Захист атмосферного повітря від виробничих викидів.....	32
2.1. Загальна характеристика методів очистки відпрацьованих газів .....	32
2.1.1. Метод очистки відпрацьованих газів абсорбцією.....	34
2.1.2. Метод очистки відпрацьованих газів хемосорбцією.....	34
2.1.3. Метод очистки відпрацьованих газів адсорбцією.....	34
2.1.4. Метод термічної нейтралізації.....	35
2.1.5. Біохімічні методи очистки відпрацьованих газів.....	36
2.2. Пристрої очистки відпрацьованих промислових газів.....	36
2.2.1. Очистка газів у фільтрах .....	37
2.2.2. Очистка газів у мокрих пиловловлювальних апаратах.....	42
2.2.3. Очистка газів в електрофільтрах.....	51
2.2.4. Уловлювання туманів.....	53
2.2.5. Фільтри для вловлювання масла.....	55
Контрольні запитання та завдання.....	56

<b>3. Абсорбційні методи очистки відпрацьованих газів</b> .....	57
3.1. Теоретичні основи абсорбції .....	57
3.2. Очистка газів від діоксиду сірки .....	59
3.3. Нерекупераційні методи очистки відпрацьованих газів .....	60
3.4. Рекупераційні методи очистки з регенерацією хемосорбентів .....	61
3.5. Пристрої проведення процесу абсорбції .....	63
3.6. Очищення газів від оксидів азоту .....	65
3.7. Очистка повітря від хлору і його сполук .....	66
3.8. Очистка повітря від оксиду вуглецю .....	67
3.9. Мідно-аміачна очистка .....	68
3.10. Абсорбція оксиду вуглецю мідь-алюміній-хлоридними розчинами .....	69
3.11. Очищення повітря промиванням рідким азотом .....	71
Контрольні запитання та завдання .....	72
<b>4. Адсорбція відпрацьованих газів</b> .....	73
4.1. Адсорбційні методи очистки відпрацьованих газів .....	73
4.2. Рівновага при адсорбції .....	79
4.3. Кінетичні закономірності адсорбції .....	81
4.4. Десорбція поглинених домішок .....	85
4.5. Адсорбція пари розчинників .....	86
4.6. Очищення газів від сірководню .....	88
4.7. Очищення газів від парів ртуті .....	92
4.8. Методи каталітичної і термічної очистки відпрацьованих газів .....	96
4.9. Кінетичні закономірності реакції гетерогенного каталізу .....	98
4.10. Каталітичне очищення газів від діоксиду сірки .....	99
4.11. Каталітичне очищення газів від органічних речовин .....	100
4.12. Високотемпературне знешкодження газів .....	106
Контрольні запитання та завдання .....	107
<b>5. Пил навколишнього середовища</b> .....	109
5.1. Основні властивості пилу .....	109
5.2. Змочуваність, коагуляція та вологопоглинання .....	110
5.3. Потенційна небезпека пилу .....	113
5.4. Методи і пристрої знешкодження і використання пилу .....	115
5.4.1. Очистка повітря в сухих механічних пиловловлювачах .....	115

5.4.2. Рекуперація пилу .....	124
5.4.3. Використання пилу як цільового продукту .....	125
5.4.4. Повернення пилу у виробництво .....	125
Контрольні запитання та завдання .....	126

## ГІДРОСФЕРА

<b>6. Водна оболонка землі та її використання у народному господарстві .....</b>	<b>127</b>
6.1. Значення гідросфери .....	127
6.2. Прісна вода та її світове значення .....	127
6.3. Властивості та класифікація води .....	129
6.3.1. Твердість води .....	129
6.3.2. Фізичні якості води .....	129
6.3.3. Електричні властивості води .....	130
6.3.4. Оптичні властивості води .....	130
6.3.5. Зміна якості води .....	130
6.3.6. Класифікація води за цільовим призначенням .....	131
6.3.7. Контроль якості води .....	132
6.3.8. Споживання та використання води .....	136
6.3.9. Технологічна вода і стічні води .....	138
6.3.10. Замкнуті системи водного господарства промислових підприємств .....	142
6.4. Стан води у річках України .....	143
6.5. Методи очищення стічних вод .....	145
Контрольні запитання та завдання .....	147
<b>7. Механічні методи очищення стічних вод .....</b>	<b>148</b>
7.1. Очищення води від грубодисперсних плаваючих речовин .....	148
7.2. Видалення спливаючих домішок .....	155
7.3. Фільтрування стічних вод .....	157
7.4. Відокремлення плаваючих частинок під дією відцентрових сил .....	167
Контрольні запитання та завдання .....	173
<b>8. Фізико-хімічні методи очищення стічних вод .....</b>	<b>174</b>
8.1. Загальні положення .....	174
8.2. Коагуляція і флокуляція .....	174
8.3. Флотація .....	182

8.4. Адсорбція .....	188
8.5. Іонний обмін .....	195
8.6. Екстракція .....	198
8.7. Зворотний осмос і ультрафільтрація .....	200
Контрольні запитання та завдання .....	204
<b>9. Біохімічні методи очищення стічних вод .....</b>	<b>205</b>
9.1. Загальні положення .....	205
9.2. Закономірності розпаду органічних речовин .....	207
9.3. Вплив різних факторів на швидкість біохімічного окислення .....	211
9.4. Очищення в природних умовах .....	213
9.5. Очищення в штучних спорудах .....	216
9.6. Анаеробні методи біохімічної очистки .....	223
9.7. Утилізація осаду .....	225
Контрольні запитання та завдання .....	236
<b>10. Термічні методи очищення стічних вод .....</b>	<b>237</b>
10.1. Концентрування стічних вод .....	237
10.2. Випарні установки .....	238
10.2.1. Випарні установки з гідрофобним теплоносієм .....	241
10.3. Установки виморожування .....	244
10.4. Кристалогідратні установки .....	245
10.5. Виділення речовин з концентрованих розчинів .....	246
10.6. Термоокислюючі методи знешкодження .....	254
10.6.1. Метод рідинофазного окислення .....	254
10.6.2. Метод парофазного каталітичного окислення .....	254
10.6.3. Вогневий метод .....	255
Контрольні запитання та завдання .....	256
<b>11. Хімічні методи очищення стічних вод .....</b>	<b>257</b>
11.1. Нейтралізація .....	257
11.2. Окислення .....	263
11.3. Очистка відновленням .....	269
11.4. Видалення іонів важких металів .....	270
11.5. Очищення від сполук миш'яку .....	279
11.6. Очищення від солей заліза .....	280
Контрольні запитання та завдання .....	282

## ЛІТОСФЕРА

<b>12. Забруднення і захист літосфери</b> .....	283
12.1.Склад літосфери та її антропогенне порушення. Літосфера – зовнішня кам'яна оболонка.....	283
12.2. Джерела забруднення літосфери.....	287
12.3. Джерела виникнення твердих відходів.....	291
12.4. Сміття і тверді відходи в Україні.....	297
12.5. Методи переробки твердих відходів.....	298
12.6. Механічна утилізація твердих відходів.....	300
12.7. Механо-термічна переробка твердих відходів.....	307
12.8. Термічна обробка твердих відходів.....	312
12.9. Збагачення твердих відходів.....	314
12.10. Магнітні методи збагачення відходів.....	319
12.11. Фізико-хімічне виділення компонентів за участі рідкої фази.....	324
Контрольні запитання та завдання.....	326
<b>13. Переробка відходів неорганічних виробництв</b> .....	327
13.1. Переробка відходів сірчаноокислого виробництва.....	327
13.1.1. Витяг кольорових металів з недогарків.....	329
13.1.2. Використання недогарків у доменному виробництві.....	332
13.1.3. Виробництво пігментів з недогарків і недогаркового пилу.....	334
13.1.4. Інші напрямки використання недогарків.....	337
13.2. Переробка відходів виробництва фосфорних добрив.....	339
13.2.1. Відходи виробництва екстракційної фосфорної кислоти.....	339
13.2.2. Утилізація шлаків.....	346
13.2.3. Комплексне використання фосфатної сировини.....	348
13.2.4. Переробка відходів виробництва калійних добрив.....	348
13.2.5. Переробка відходів виробництва кальцинованої соди.....	352
Контрольні запитання та завдання.....	353
<b>14. Переробка відходів виробництва органічних продуктів</b> .....	354
14.1. Переробка відходів нафтопереробки і нафтохімії.....	354
14.2. Переробка відходів процесів газифікації палив.....	359

14.3. Переробка відходів виробництв матеріалів і виробів на основі гуми .....	363
14.4. Переробка відходів виробництв пластичних мас і виробів на їх основі .....	365
14.4.1. Недеструктивна утилізація .....	368
14.4.2. Деструктивна утилізація .....	373
14.4.3. Ліквідація відходів .....	375
14.5. Переробка відходів гірничодобувної промисловості .....	376
14.6. Переробка відходів вугледобування .....	377
Контрольні запитання та завдання .....	379
<b>15. Переробка відходів лісопильного та деревообробного виробництва .....</b>	<b>380</b>
15.1. Шляхи вирішення проблеми використання деревини для отримання енергії .....	380
15.2. Використання відходів деревини як енергоносія .....	380
15.3. Створення обладнання для переробки деревинних відходів .....	383
15.4. Установа для подрібнення деревинних відходів .....	384
15.5. Енергетичне використання деревинних відходів .....	385
Контрольні запитання та завдання .....	386
<b>16. Радіоактивне забруднення .....</b>	<b>387</b>
16.1. Забруднення навколишнього середовища радіоактивними речовинами .....	387
16.2. Радіоактивні ізотопи .....	391
16.3. Джерела радіоактивних речовин, створені людиною .....	393
16.4. Шляхи знешкодження радіоактивних відходів атомних електростанцій .....	394
16.5. Захоронення радіоактивних речовин .....	395
Контрольні запитання та завдання .....	396
Список літератури .....	397



## ВСТУП

Сучасні промислові підприємства та установи, в тому числі виробництва різних форм власності, широко використовують воду й повітря, а відтак охорона й захист повітряного та водного басейнів є життєво важливими. Життя та господарська діяльність людини тісно пов'язані з використанням природних ресурсів і зміною стану навколишнього природного середовища. Друга половина ХХ ст. ознаменувалася не лише великими науково-технічними досягненнями, а й погіршенням екологічної обстановки, зумовленим забрудненням атмосфери, природних вод, ґрунту, вичерпанням сировинних та енергетичних ресурсів, збідненням фауни і флори. Негативний антропогенний вплив на природу досяг таких гострих форм і грандіозних масштабів, що став загрозою здоров'ю та існуванню людини.

Курс на інтенсивний розвиток народного господарства, недоліки системи екологічного стимулювання господарської системи та екологічної підготовки спеціалістів призвели до низької глибини переробки природних ресурсів, перетворення значної їх частини у відходи. Інтенсивна вирубка лісів, видобуток нафти, газу й інших природних ресурсів, їх нераціонального використання завдає нечуваних матеріальних збитків. Як наслідок порушується екологічний баланс, відновити який майже неможливо. Навколишньому середовищу значною мірою шкодять промислові пило- та газові викиди деревообробних виробництв, підприємств вугледобувної галузі, сталеплавильні й рудодобувні промислові об'єкти, виробництва, пов'язані з використанням хімічних матеріалів, застарілі технології на промислових агрегатах і машинах. Однак слід зазначити, що при ощадливому та розумному підході до використання природних ресурсів вплив людини на природу з руйнівного перетворюється на творчий.

Застосування нераціональних технологій у різних галузях народного господарства призвело до зменшення родючості ґрунтів, їх ерозії. Особливого значення набувають правильний вибір і організація транспортних потоків, які теж неабияк впливають на екологічне середовище. Від оптимізації всього виробничого циклу промислових підприємств залежать не лише техніко-економічні, а й екологічні вигоди.

Важливе екологічне значення приділяється оптимізації технологічного стикування заготівельного циклу з переробним. Саме тут слід закладати основи маловідходного або безвідходного виробництва на принципах цільової технологічної заготівлі сировини із подальшою їх цільовою переробкою.

При організації ремонтних робіт також існують економічні проблеми, пов'язані із забрудненням атмосферного повітря, стічних вод, а також із дотриманням загальносанітарних вимог.

Отже, економічні проблеми великих, середніх підприємств різних форм власності вимагають постійної уваги на всіх етапах виробничого циклу і на всіх рівнях організації управління.

Безперечно, завдання збереження та захисту біосфери є актуальним, проте пріоритетне значення все ж матиме захист людини, яка залишається у сучасному світі наодинці з техносферою.

*Природа* – це єдина ціла система з багатьма збалансованими зв'язками. Порушення цих зв'язків приводять до зміни її рівноваги, кругообігу речовини й енергії. Розвиток промисловості викликав серйозні порушення кругообігу речовин, наприклад, діоксидів вуглецю, сірки, азоту тощо. Нині внаслідок великої кількості відходів промислового, сільськогосподарського і побутового походження порушуються умови, які давали змогу природі в минулому успішно справлятися з їх утилізацією з допомогою бактерій, води, повітря, під дією сонячного проміння.

Найбільша кількість викидів утворюється при спалюванні природного палива. Кожного року в світі спалюється до 5 млрд тонн вугілля, 3,2 млрд тонн нафти, крім цього, виділяється  $2 \cdot 10^{21}$  Дж тепла, яке розсіюється в навколишній простір, змінюючи температурний режим. Зараз потужність усіх джерел енергії на Землі становить приблизно  $10^{13}$  Вт, а потужність сонячної енергії, яка потрапляє на Землю, дорівнює  $10^{17}$  Вт. За підрахунками, для того, щоб не було глобального впливу теплового забруднення, потужність джерел енергії на Землі не може зростати більш ніж у 10 разів. Таким чином, викиди промислових забруднень в біосферу призвели до погіршення екологічного стану навколишнього середовища в багатьох регіонах Земної кулі.

# НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

## 1. ЛЮДИНА ТА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

### 1.1. Основні життєво важливі зони навколишнього середовища

*Атмосфера* – загазована оболонка Землі, яка містить суміш різних газів природного й антропогенного походження, водяних парів і пилюнок.

*Гідросфера* – це весь глобальний світ води (без підземних вод), населений живими організмами.

*Літосфера* – це зовнішня сфера Землі, яка складається з земної кори та частини верхньої мантії.

*Ноосфера* – це оболонка земної кулі, де відбувається взаємодія природи та людського суспільства.

*Тропосфера* – це нижній шар атмосфери заввишки 16–18 км на екваторі та 8–10 км над полюсом.

*Техносфера* – це регіон біосфери, перетворений людьми через прямий чи непрямий вплив технічних засобів з метою вирішення соціально-економічних проблем людини.

*Біосфера* – природна область розповсюдження життя на Землі з нижнім шаром атмосфери, гідросфери та верхнім шаром літосфери, які не зазнали техногенного впливу.

### 1.2. Біосфера

В біосфері можливе життя тільки за наявності сонячної енергії та води. Лише завдяки їм розвивається рослинний і тваринний світ Землі. Біосфера є сукупністю екосистем, які складаються з сукупності живих організмів – біоценозу та біотопу. Це абіотичні фактори: географічні умови, кількість сонячної енергії, параметри та склад атмосфери, води, літосфери.

Біоценоз екосистем складається з продуцентів (землі, рослин), які відіграють роль перетворювача сонячної енергії в хімічну внаслідок біосинтезу та використання мінеральних елементів, консументів-тварин, які розвиваються завдяки продуцентам, деструкторів, що розкладають мертву органіку, виділень тварин та інших залишків. Водночас деструктори створюють мінеральні речовини, які знову використовуються продуцентами.

Кожна екосистема займає певну частину суші чи водного басейну [1].

Площа екосистеми може становити від кількох квадратних метрів до тисяч квадратних кілометрів, а товщина – від кількох сантиметрів (пустелі) до десятків кілометрів (океан).

Процеси, що відбуваються в екосистемі, залежать насамперед від кількості енергії, яка до неї надходить, і від циркуляції в ній поживних речовин.

Енергія, яка надходить до екосистеми, підпорядковується законам термодинаміки; вона може переходити в іншу, але не може ні створюватися, ані втрачатися. Загальна енергія Всесвіту стала; перетворення енергії з одного виду в інший не може відбуватися без втрат у вигляді розсіяної теплоти.

Біосфера – це енергетично незамкнена система, у якій відбувається поглинання теплоти із зовнішньої системи та її використання в ізотермічних умовах. Використовувана біосферою енергія ( $\Delta Q$ ) пов'язана з потоком теплоти  $\Delta H$  та енергією  $S$  відношенням  $\Delta Q = \Delta H - T\Delta S$ , де  $T$  – температура, °К.

Енергія  $\Delta Q$  використовується біосферою на поліпшення та розвиток біологічних процесів і речовин в екосистемах. Односторонній приплив енергії до біосфери є одним із фундаментальних законів екології.

Другий фундаментальний закон екології констатує наявність кругообігу хімічних елементів і речовин в екосистемах.

Розрізняють три основних типи біогеохімічних кругообігів: кругообіг води, кругообіг елементів переважно в газодобувній фазі та кругообіг елементів переважно в осадовій фазі.

Кругообіг води здебільшого залежить тільки від атмосферної вологи. Однак і сама волога надходить в атмосферу в процесі інтенсивного випаровування з поверхні водойм, річок, океанів під дією сонячної енергії. Внаслідок охолодження атмосфера повертає воду на сушу або в гідросферу у вигляді дощу, снігу. У цьому процесі 7/9 води надходить до моря та океану і тільки 2/9 – на сушу.

Кругообіг кисню значною мірою залежить від процесів фотосинтезу, що відбуваються в клітинах земної частини рослинного світу. Кількість кисню, який надходить в атмосферу, загалом залежить від стану біосфери Землі. Забруднюючи моря та океани, знищуючи ліси і луки, ми негативно впливаємо на процес відновлення кисню. Аналогічно на процес утворення кисню впливає зменшення сонячної енергії, оскільки фотосинтез залежить від її припливу.

Потік сонячної енергії – це єдине джерело енергії для біосфери. Понад 30 % сонячної енергії, що досягає верхньої межі стратосфери, відразу відбивається атмосферою у космічний простір, ще 8 % – пилом, що витає у повітрі. Понад 10 % поглинається водяною парою, азотом та іншими газами, 50 % йде на випаровування і менше 40 % залишається в розпорядженні системи. З цієї кількості енергії лише чверть витрачається на процеси фотосинтезу.

Отже, зі сказаного випливає, що стан екосистеми і процеси енерго-ї масообміну чутливі до антропогенних впливів. Склад атмосфери та кругообіг хімічних елементів в природі надзвичайно вразливі практично на всіх стадіях.

І хоч екосистемам властиві певні захисні властивості, вони реалізуються, як правило, лише в разі стихійних явищ (пожежі, землетрусу тощо), які виникають рідко і непередбачувано.

Якщо енергетичний рівень стихійних явищ у біосфері на тривалому етапі розвитку змінюється незначно, то антропогенний вплив на біосферу, безперечно, зростає. Близько 700 000 років тому виник перший вид тварин, вплив яких на біосферу був потенційною загрозою рівновазі у природі. Байдуже ставлення до біосфери, постійне прагнення до збільшення споживання, прорахунки та помилки в реалізації технологій, а також низка інших причин поставили біосферу на межу кризи.

Першим екологічно небезпечним “завоюванням” людини був вогонь. Його використання призвело до інтенсивного винищення тварин, лісових масивів під сільськогосподарські землі і пасовища.

### 1.3. Загальні властивості біосфери

Живі організми відіграють надзвичайно важливу роль у різноманітних процесах, які формують Землю. Хімічний склад теперішньої атмосфери та гідросфери зумовлений життєдіяльністю організмів. Велике значення мають організми також для формування літосфери – більшість порід, і не лише осадових, а й таких, як граніти, так чи інакше пов'язані своїм походженням з біосферою. Живі організми не лише пристосовуються до умов зовнішнього середовища, а й активно їх змінюють. Перші організми жилися оточуючим їх органічним розчином, однак настав час, коли запаси його почали вичерпуватися, а вільного кисню – найкращого окислювача – практично не було, і вони змушені були отримувати енергію через процес бродіння. Жива речовина відрізняється від неживої надзвичайно високою активністю,

зокрема, дуже швидким кругообігом речовин. Життєдіяльність тварин, рослин і мікроорганізмів супроводжується безперервним обміном речовин між організмами та середовищем, внаслідок чого всі хімічні елементи земної кори, атмосфери та гідросфери багаторазово входять до складу тих чи інших організмів.

Живі організми відіграють величезну роль в акумуляції сонячної енергії.

*Глибокі поклади кам'яного вугілля* – це не що інше, як сонячна енергія, накопичена земними рослинами в минулому. Аналогічна ситуація багатьма мінералами, зокрема вуглекислим кальцієм, який утворює величезні маси вапняків і майже на 100 % має біогенне походження. Важливу роль живі організми відіграють у накопиченні багатьох металів, як (залізо, мідь, марганець). Велике значення для біосфери й господарської діяльності людини має кругообіг азоту, сірки, фосфору. Жива речовина значно прискорила й змінила кругообіг у біосфері різних речовин – води, кисню, азоту, вуглекислого газу.

*Біологічний кругообіг* – це багаторазова участь хімічних елементів у процесах, які відбуваються у біосфері. У зв'язку з цим біосферу визначають як частину Землі, де наявні три основних процеси: кругообіг водню, азоту, сірки, в яких беруть участь п'ять елементів (*H, O, C, N, S*), що рухаються через атмосферу, гідросферу, літосферу. В навколишньому середовищі кругообіг здійснюють не речовини, а хімічні елементи. Вищезгадані п'ять елементів рухаються і окремо в таких сполуках як вода, нітрати, двоокис вуглецю, двоокис сірки.

Кругообіг вуглецю відбувається фактично між живою речовиною та двоокисом вуглецю. У процесі фотосинтезу, здійснюваного рослинами та двоокисом вуглецю, вуглекислий газ і вода за допомогою енергії сонячного світла перетворюється на різні органічні сполуки. Щорічно вищі рослини і водорості при фотосинтезі поглинають 200 млрд т вуглецю. Якби вуглець не повертався в атмосферу, його запас у ній (700 млрд т) швидко б вичерпався. Відмерлі рослини і тваринні організми розкладаються грибками та мікроорганізмами на  $CO_2$ , який повертається в атмосферу. Повний цикл обміну атмосферного вуглецю здійснюється впродовж 300 р. Інша частина вуглецю добувається з надр землі у вигляді торфу, нафти, вугілля, вапняку, мармуру, викопних відкладів і осадових порід.

Діяльність людини прискорює кругообіг азоту, фосфору, сірки. Головна причина прискорення – використання фосфору у мінеральних добривах, що приводить до переудобрення окремих земельних ділянок. При еутрифікації (надудобренні) відбувається бурхливе розмноження

водоростей – “цвітіння” води. Така діяльність призводить до зменшення кількості розчиненого у воді кисню. Продукти обміну водоростей знищують рибу та інші організми. Сформовані екосистеми при цьому руйнуються. Промислові підприємства, двигуни внутрішнього згоряння, котельні, електричні теплові станції викидають в атмосферу щорічно багато нітратів, сульфатів та інших речовин. Потрапляючи на землю разом з дощем, вони утворюють “кислотні дощі”, які засвоюються рослинами або негативно впливають на їх розвиток і знищують їх.

Опади частково проникають у ґрунт. Ґрунтові води повертаються на поверхню землі через коріння рослин, джерела, насоси тощо.

Щорічно в процесі господарської діяльності людини для створення первинної продукції біосфери використовують при фотосинтезі 1 % води, що потрапляє у вигляді опадів. Людина тільки для побутових і промислових потреб використовує 20-мм опадів – 2,5 % загальної їх кількості за рік. Безповоротний щорічний водозабір тепер становить 5,5 куб. м. При цьому спостерігається тенденція до щорічного росту в середньому на 4-5 %. У 2000 році Європейський парламент прийняв рішення про заборону використання полівінілхлориду (ПВХ). Вироби, що містять ПВХ, визнані надзвичайно небезпечними для здоров'я людей. І не можна допускати їх прямого контакту з харчовими продуктами. При спалюванні пакувального матеріалу із ПВХ виділяється надзвичайно отруйний діоксин. На думку вчених, він навіть в мізерних концентраціях загрожує здоров'ю найнебезпечнішими захворюваннями, оскільки імунітету проти його дії у людини немає.

Діоксин на дуже тривалий час забруднює навколишнє середовище. Наприклад, одне з міст Росії зі 100-тисячним населенням у Нижньогородській області, де розміщувалося велике виробництво ПВХ, за висновками спеціалістів, необхідно евакуювати. Тривога зовсім не перебільшена, оскільки в цьому місті середня тривалість життя людей становить близько 45 років.

#### 1.4. Вплив господарської діяльності людини на біосферу

З кінця XIX ст. інтенсивно будувалися і продовжують будуватися міста, інфікувалися сільські райони, невиправдано знищувалися і знищуються ліси, болота, дикоросла рослинність, дикі тварини. Все це приводить до знищення різноманітних екосистем, накопичення відходів, які мінералізуються деструкторами. До кругообігу долучаються штучні речовини, що істотно порушують природний кругообіг.

Безперервно зростає споживання енергії за рахунок енергоресурсів Землі (вугілля, нафта, газ), виникають і використовуються в значних обсягах транспортні системи, нарощуються промисловий потенціал і використання природних ресурсів. Масово накопичуються відходи, порушується кругообіг речовин, рідкі високотоксичні метали (ртуть, свинець, кадмій, ціаніди та багато ін.) у значних обсягах розсіюються в компонентах біосфери. Внаслідок такої господарської діяльності людини біосфера змінюється на техносферу. До цього значною мірою спричинилися такі фактори: демографічний вибух, урбанізація населення, науково-технічний прогрес, екологічно нераціональне ведення господарської діяльності, помилки в плануванні, слабкий контроль і управління процесами навколишнього середовища, низький рівень природоохоронного законодавства й екологічної освіти тощо. Особливої уваги заслуговує система екологічної підготовки інженерних кадрів, які несуть пряму відповідальність за неекологічність експлуатованих технологій і машин.

Збалансованість взаємовідносин людини з видами, популяціями та спільнотами може бути досягнута за рахунок комплексних зусиль з боку людини шляхом екологічної регламентації господарської діяльності, цілеспрямованого, екологічно виправданого впливу на види, популяції та екосистеми, екологічним вихованням підростаючих поколінь.

Такий підхід допоможе розв'язати багато проблем господарської діяльності суспільства:

- інтенсифікація виробництв ряду галузей;
- збереження та заощадження сировини;
- охорона історичних та архітектурних пам'яток;
- збільшення часу експлуатації промислових і житлових комплексів;
- збільшення тривалості життя та зниження захворюваності людей в умовах урбанізованого середовища, вдосконалення механізмів взаємодії суспільства і природи.

Безперервність життя на Землі забезпечується унікальною здатністю живих істот створювати і підтримувати внутрішнє середовище, здійснювати обмін речовин з навколишнім середовищем і передавати ці властивості за спадковістю своїм нащадкам.

Взаємовідносини людини з видами, популяціями, спільнотами в наш час є екологічно небезпечними. Внаслідок цього відбуваються значні втрати врожаю через надмірне розмноження шкідників, значних збитків завдають живі організми сировині, матеріалам, техніці, будівлям та спорудам, пам'ятникам культури, скорочується чисельність та зни-



кають окремі види тварин і рослин, виникає екологічний дискомфорт урбанізованого середовища, що поглиблює стресові ситуації, зростає рівень захворюваності людей.

Навколишнім середовищем називають частину земної природи, з якою людське суспільство безпосередньо взаємодіє у своєму житті і виробничій діяльності. Сучасне розуміння взаємовідносин між людиною і довкіллям є ширшим порівняно з традиційним розумінням відносин "людина – природа" і "людина – навколишнє середовище", оскільки відображає реальне середовище, яке оточує нас. Ми давно не живемо у природі, а перебуваємо у середовищі антропогенно зміненому, трансформованому під впливом діяльності людини. Таким чином, відносини "людина – довкілля" дають змогу враховувати багатшу палітру людських зв'язків зі світом, аніж поєднання "людина – природа" [2].

З появою людей на Землі почався вплив їхньої діяльності на кругообіг речовин та енергетичний обмін у біосфері. На відміну від інших організмів, людина – це особливий біологічний вид, який впливає на природу не лише процесами обміну речовин у живій природі, тобто біологічним обміном, а й трудовою діяльністю. Вплив її пов'язаний не тільки з ростом народонаселення, а й з технічною оснащеністю та вмінням організувати працю.

На території України екологічна криза почала проявлятися ще з середини 50-х років ХХ ст. Саме цей час умовно можна вважати початком безконтрольного періоду експлуатації біосфери, а отже, і її забруднення. Щорічно у природний обіг вводилось близько 1,5 млрд тонн первинної сировини. Це майже 30 тонн на кожного громадянина України. У результаті цього обсяг накопичених відходів від добувної, енергетичної, металургійної та деяких інших галузей промисловості становить уже близько 85 млрд тонн. Причина цього – відсутність природоохоронних інституцій та застарілі технології. В Україні найбільш у світі розораність земель, безконтрольне використання великої кількості пестицидів, дві третини яких мають чіткий мутагенний ефект. Результати дослідів показують, що близько 40 % усіх сільськогосподарських угідь мають слабку здатність до самоочищення, тобто спричиняють накопичення отруйних речовин у життєво важливому шарі орного ґрунту. Все це підсилюється аварійним станом каналізаційних систем, що спричиняє викиди інфекційно небезпечних відходів, зниження загального гігієнічного рівня.

Верховна Рада на першому році існування нашої незалежної держави проголосила Україну зоною екологічного лиха.

Господарська діяльність людини змусила її переосмислити ставлення до біосфери, почати глибоке вивчення походження та розвитку складних взаємозв'язків і процесів у навколишньому середовищі, шукати шляхи ефективної діяльності суспільства в біосфері.

### 1.5. Джерела та рівні забруднення атмосферного повітря

Основне антропогенне забруднення атмосферного повітря створюють промисловість, автотранспорт, енергетика, комунальне та сільське господарство.

Атмосфера завжди містить певну кількість домішок, які зумовлюються природними та антропогенними джерелами. До домішок, що виділяються природними джерелами, належать: пил (рослинного, вулканічного, космічного походження, внаслідок ерозії ґрунту, частинки морської солі, рослинний пил), туман, дим, гази від лісових та степових пожеж; гази вулканічного походження; різноманітні продукти рослинного, тваринного та мікробіологічного походження. Рівень забруднення атмосфери природними джерелами є фоновим і несуттєво змінюється з плином часу.

Ще п'ятдесят років тому природа досить успішно сама ліквідувала різноманітні забруднення, оскільки атмосфера має могутні властивості самоочищення, але нині вона з цим завданням вже не справляється.

Основними джерелами забруднення атмосфери є природні, промислові та побутові процеси. Їх об'єднують у такі групи:

- забруднювачі природного походження (органічні, рослинні, тваринні, мікробіологічні);
- забруднювачі, які утворюються при згорянні палива для потреб промисловості, опалення житлових будинків, при роботі всіх видів транспорту;
- забруднювачі, які утворюються внаслідок промислових викидів;
- забруднювачі, зумовлені згоранням і переробкою побутових і промислових відходів.

За останні кілька років у світі спалюється в середньому 10 млрд тонн палива на рік. При цьому викидається 22 млрд т вуглекислого газу, 150 млн т двоокису сірки, близько 300 млн т оксиду вуглецю, 50 млн т оксиду азоту, 200–700 млн т пилу і диму та багато інших речовин, з якими надходять в атмосферу шкідливі, хвороботворні, в тому числі канцерогенні та мутагенні речовини.

Найбільш поширеними токсичними речовинами, які забруднюють атмосферу, є: оксид вуглецю  $CO$ , діоксид сірки  $SO_2$ , оксид азоту  $NO_x$ , вуглеводні  $C_n H_m$  та пил. Основні джерела забруднення атмосфери та інші щорічні викиди наведені в табл. 1.1, хоча в атмосферу викидаються й інші, більш токсичні речовини як природним так і антропогенним шляхом.

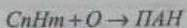
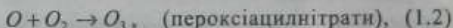
Таблиця 1.1

Джерела викидів в атмосферу

Домішки	Основні джерела		Середньорічна концентрація в повітрі, $mg/m^3$
	природні	антропогенні	
Тверді частки – зола, пил тощо	Вулканічні виверження, пилові бурі, лісові пожежі	Спалювання палива в промислових та побутових установах	В містах 0,04-0,4
$SO_2$	Вулканічні виверження, окислення сірки, сульфатів, розсіяних в морі	Те ж	В містах до 1,0
$NO_x$	Лісові пожежі	Промисловість, автотранспорт, теплоелектростанції	У розвинених промислових регіонах до 0,2
$CO$	Лісові пожежі, виділення оксидів, окислення терпенів	Промисловість, автотранспорт, теплоелектростанції, чорна металургія	В містах від 1 до 50
Леткі вуглеводні	Лісові пожежі, природний метан, природні терпени	Автотранспорт, спалювання відходів, випаровування нафтопродуктів	В розвинених промислових регіонах до 3,0
Поліциклічний ароматичні вуглеводні		Автотранспорт, хімічні заводи, нафтопереробні заводи	У розвинених промислових регіонах до 0,01

Високі концентрації домішок та їхня міграція в атмосферному повітрі призводять до утворення більш токсичних речовин (смог, кислоти) або до таких явищ, як парниковий ефект та руйнування озонового шару.

Загальна схема реакцій утворення фотохімічного смогу досить складна і у спрощеному вигляді може бути подана такими реакціями:



Смог досить токсичний, оскільки до його складу входять  $O_3$  – 60...75 %; ПАН,  $H_2$ ,  $O_2$ , альдегіди тощо – 25–40 %.

Основна маса забруднень повітря припадає на спалювання органічних енергоносіїв (вугілля, нафти, газу, торфу, сланців, деревини), у містах до 60 % забруднень спричиняє автотранспорт, [2].

Забруднення повітря стало великою соціальною й економічною проблемою для розвинених країн, особливо для великих міст, промислових агломератів. Сьогодні в містах забруднення повітря в 15 разів вище, ніж у сільській місцевості, і у 150 вище, ніж над океанами. У промислових районах за добу випадає понад 1 т пилу на 1 км<sup>2</sup>, у забруднених містах за рік – понад 1 кг/м<sup>2</sup> пилу та сажі.

Пил складається з частинок вугілля та попелу, а сажа – з частинок вугілля або інших видів палива, які не згоріли.

Справжнім лихом для міст є автомобілі. Понад 300 млн автомашин щодня викидають у повітря 800 тис. т окису вуглецю, 1 тис. т свинцю. Більшість з 200 компонентів вихлопних газів автомашин згубно впливає на організм людини, а оксид азоту є одним із компонентів смогу. Хімічні реакції, які відбуваються в повітрі, призводять до виникнення димних туманів – смогів. Смоги виникають за таких умов: по-перше, великої кількості пилу і газів, які міста викидають у повітря, по-друге, довгого існування антициклонів, коли забруднювачі нагромаджуються в приземному шарі атмосфери. Смоги бувають декількох типів. Найбільш вивчений вологий смог. За чотири дні такого смогу у Лондоні в 1952 р. загинуло понад 4 тис. чоловік.

Особливо небезпечні сірчисті сполуки й оксиди азоту, які спричиняють кислотні дощі. Кислотні дощі стали дуже поширеним явищем, причому вони можуть випадати на відстані багатьох сотень і тисяч кілометрів від джерела первісного викидання речовини.

Кислотні дощі призвели до закислення природного середовища на великих територіях Європи та Південної Америки. Вони залишають на листі дерев чорні плями, закислюють озера і ґрунти, змінюють їхній хімічний склад. Серйозно уражені кислотними дощами близько 1 млн га вічнозелених лісів у Центральній Європі, близько 100 тис. га гинуть.

Кислотні дощі посилюють корозію споруд конструктивних елементів і конструкцій. Особливо небезпечні вони для унікальних історичних пам'яток, зокрема мармурових.

Промислові викиди в атмосферу порушують озоновий шар, який прикриває землю від сильного сонячного ультрафіолетового опромінення. Виявлено різке зменшення шару озону над Антарктидою – своєрідну “озонову дірку”.

У грудні 1986 р. з цього приводу було проведено міжнародний семінар метеорологів і геофізиків. Демонструвалися наукові фільми, які показали, що “озонова дірка” – це гігантський атмосферний вихор, який циркулює проти стрілки годинника. Щодо причин цього явища є три припущення:

- взаємодія оксидів азоту з озоном;
- реакція антропогенного хлору з озоном;
- антропогенні фреони реагують з озоном.

Постійне збільшення кількості спалюваного органічного палива призводить до підвищення концентрації  $CO_2$  в атмосферному повітрі. В 1860 р. його вміст становив 0,027 %, на початку XX ст. – 0,029 %, а сьогодні – 0,034 %. Прогнози показують, що до середини XXI ст. його вміст подвоїться. Це призведе до різкого посилення на планеті парникового ефекту. Виникають ще дві не менш важливі проблеми: потепління в Арктиці й Антарктиді призведе до швидкого танення льодовиків. Якщо їхній об'єм зменшиться на 50 %, то рівень Світового океану підніметься на 25–35 м. Надзвичайно велика кількість прибережних міст буде затоплена водою. Зміна клімату супроводжуватиметься зміною погодних умов, які навіть важко передбачити. Справжнім екологічним катаклізмом на планеті є посуха в Африці, де пустеля наступає на савану зі швидкістю 50 км на рік замість 1 км на рік в минулому.

Вияснено, що довготривале забруднення атмосферного повітря сірчистим газом, окисами вуглецю, азоту та іншими речовинами шкідливо впливає на здоров'я людей. При цьому збільшується загальна захворюваність населення, зумовлена ураженням окремих органів і систем організму.

## 1.6. Види забруднень навколишнього середовища

Втручання людини в природні біосферні процеси, маючи на увазі небажані для екосистем антропогенні зміни, можна згрупувати за такими видами забруднень:

- інгредієнтне забруднення як сукупність речовин, кількісно чи якісно ворожих природним біоценозам (інгредієнт – складова частина суміші);
- параметричне забруднення, пов'язане зі зміною якісних параметрів навколишнього середовища (параметр навколишнього середовища – одна з його властивостей, рівень шуму, радіації, освітленості);
- біогенетичне забруднення, що полягає у впливі на склад та структуру популяції живих організмів;
- стаціонально-деструкційне забруднення (стація – місце існування популяції, деструкція – руйнування) являє собою зміну ландшафтів та екологічних систем у процесі природокористування.

Види і джерела забруднень навколишнього природного середовища подані на рис. 1.1.

До 60-х років минулого століття під охороною природи розуміли переважно захист тваринного та рослинного світу від знищення. Відповідно і формами цього захисту було створення територій, які охоронялися, обмеження промислу окремих тварин.

Вчених і громадськість турбували передусім біогенетичний та частково стаціонально-деструкційний вплив на біосферу.

Інгредієнтне та параметричне забруднення існувало також, але воно не було настільки багатограним та масовим і практично не містило штучно створених сполук, що не підлягають природному розкладанню, тому природа з таким забрудненням справлялася самостійно. Однак з розбудовою промислових підприємств, застосуванням різних технологій з нарощування випуску продукції, збільшенням кількості автотранспорту, видобутку і спалювання вугілля, газу, нафтопродуктів унеможливилось самоочищення простору безпосередньо природою.

Вплив шкідливих хімічних, фізичних, біологічних факторів на біоценоз характеризується чотирма рівнями:

1 рівень – забруднення природного середовища не викликає змін в біоценозі, тобто:

$$\frac{dP_{\text{міг}}^3}{dt} < \left( \frac{dP_{\text{самооч}}}{dt} \right); \quad (1.3)$$

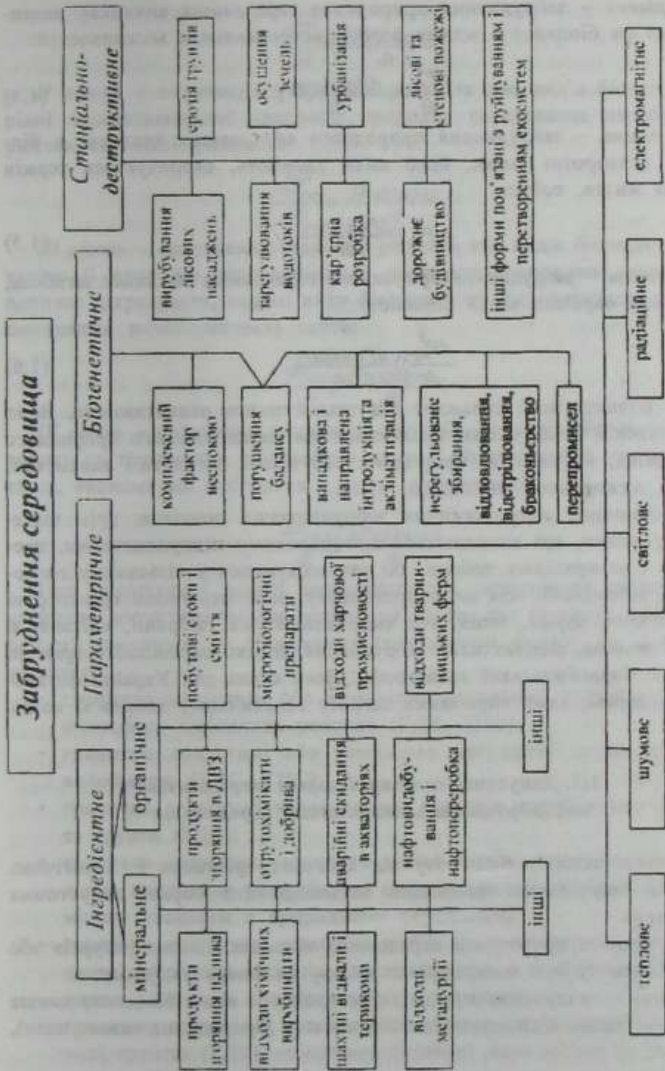


Рис 1.1. Види і джерела забруднень навколишнього середовища

*II рівень* – забруднення природного середовища викликає навантаження на біоценоз в межах його пристосувальних можливостей:

$$\frac{dP_{mg}^3}{dt} = \frac{dP_{самооч}}{dt}; \quad (1.4)$$

*III рівень* – забруднення природного середовища викликає в біоценозі незворотні зміни, його види хворіють, скорочується термін їхнього життя, тобто:

$$dP_{mg}^3 \gg \frac{dP_{самооч}}{dt}; \quad (1.5)$$

*IV рівень* – забруднення природного середовища викликає загибель, зникнення окремих видів біоценозу:

$$\frac{dP_{mg}^3}{dt} \gg \frac{dP_{самооч}}{dt}. \quad (1.6)$$

Вся планета нині страждає від техногенного навантаження. Воно виявляється і техногенним навантаженням навколишнього природного середовища, виснаженні природних ресурсів і деградації екосистем, ґрунтів, хижацькому винищенні лісів.

До основних антропогенних забруднювачів довкілля, крім шкідливих речовин, що викидаються промисловими підприємствами, пестицидів і мінеральних добрив, які застосовуються в сільському господарстві, забруднень усіх видів транспорту, належать також транспортні та виробничі шуми, іонізуюче випромінювання, вібрації, світлові й теплові впливи, радіоактивне забруднення. Важко переоцінити трагічні наслідки Чорнобильської катастрофи. Вона стала для України фатальним фактором, який спричинив загрозу генетичному здоров'ю нації.

### 1.7. Допустимі санітарні норми інгредієнтів, які забруднюють навколишнє середовище

З метою захисту біоценозу від хімічних, фізичних і біологічних факторів забруднення необхідно встановлювати норми допустимих забруднень.

Вилучення з природного середовища відновлювальних ресурсів або видів біоценозу має чотири рівні впливу на флору та фауну:

*I рівень* — вилучення з природи ресурсів або видів біоценозу менше за рівень їхньої відновлювальної здатності (природа не зазнає змін), тобто:



$$\frac{dP_{mg}^3}{dt} \left( \frac{dP_{відновл}}{dt} \right); \quad (1.7)$$

*II рівень* – вилучення з природи ресурсів або видів біоценозу на рівні відновлювальної здатності природне середовище перебуває в умовах нестійкої рівноваги:

$$\frac{dP_{mg}^3}{dt} = \frac{dP_{відновл}}{dt}; \quad (1.8)$$

*III рівень* – вилучення з природи ресурсів або видів біоценозу перевищує її природні відновлювальні здатності (природне середовище починає деградувати, окремі види біоценозу можуть зникнути, ресурси починають вичерпуватися) тобто:

$$\frac{dP_{mg}^3}{dt} > \frac{dP_{відновл}}{dt}; \quad (1.9)$$

*IV рівень* – вилучення з природи ресурсів або видів біоценозу призводить до порушення рівноваги в природі, її деградації, до кризових явищ, економічної небезпеки і навіть катастрофи:

$$\frac{dP_{mg}^3}{dt} \gg \frac{dP_{відновл}}{dt}. \quad (1.10)$$

При нормуванні якості навколишнього середовища передбачено гранично допустимі норми впливу на нього, що гарантує екологічну безпеку населення та збереження генетичного фонду. До цих норм належать:

- гранично допустимі або тимчасово погоджені норми викидів в атмосферу шкідливих речовин (ГДВ, ТПВ);
- гранично допустимі або тимчасово погоджені норми стоків у водоймища (ГДС, ТПС);
- гранично допустимі навантаження відходів виробництва на землі та ґрунти (ГДВ);
- гранично допустимі норми та ліміти щодо вилучення та відновлення природних ресурсів, що впливають з необхідності підтримання рівноваги в природному середовищі;
- гранично допустимі норми та ліміти щодо вилучення та відновлення природних ресурсів, що впливають з необхідності підтримання рівноваги в природному середовищі;
- гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у повітрі, воді, ґрунтах (ГДК), орієнтовно безпечні рівні впливу їх на людей

(ОБРВ) або гранично допустимі дози впливу шкідливих речовин на людей (ГДД);

- норми гранично допустимої кількості мікроорганізмів та інших біологічних факторів в атмосфері, воді, ґрунті;
- норми гранично допустимих або орієнтовно допустимих рівнів (ГДР, ОДР), гранично допустимих доз (ГДД) для шуму, вібрації, електричних та електромагнітних полів та інших фізичних факторів, котрі можуть впливати на здоров'я людей та їхню працездатність;
- норми гранично допустимих залишкових кількостей хімічних речовин у продуктах харчування, що встановлюють мінімально допустимі дози (МДД), не шкідливі для людини, за кожною використовуваною хімічною речовиною і при їх сумарному впливі;
- норми гранично допустимого рівня або гранично допустимої дози безпечного вмісту радіоактивних речовин у навколишньому середовищі та продуктах харчування, а також ГДР та ГДД радіаційного опромінення людей;
- нормативи й санітарно-захисні зони та смуги.

В основі нормування впливу різних факторів на людей та живу природу лежать гігієнічні, санітарні, ветеринарні підходи, суть яких полягає в тому, що на основі експериментів з тваринами встановлюються межі, які протягом усього життя людей не будуть негативно позначатися на стані їхнього здоров'я.

За станом навколишнього середовища повинен здійснюватися постійний контроль, котрий реалізується такими методами: органолептичним (використання органів відчуття людини); аналітичним (розрахункові та балансові); соціологічним; експертним; хімічним аналізом; приладометричним; біотестуванням та їхнім поєднанням. Для оцінки якості природного середовища використовуються хроматографи, полярографи, кондуктометри, рефрактометри, кулометри, потенціометри, іонометри, кілометри, люмінесцентометри.

### 1.8. Нормування домішок атмосфери

Вплив на людину речовин, які забруднюють атмосферне повітря, може бути як специфічним, так і загальнотоксичним. Для оцінки токсичного впливу речовин, який вивчають на піддослідних тваринах, використовують, зокрема, такі поняття: летальну (смертельну) концентрацію речовини, яка призводить при диханні до загибелі 50 %

піддослідних тварин, –  $CL_{50}$  і порогову, або найменшу, концентрацію, що зумовлює той чи інший негативний ефект при дії на тварин, –  $C_{min}$ .

Відношення  $CL_{50}/C_{min} = 2$  називається зоною однократної дії речовини й інтегральним показником її шкідливого впливу.

За цією ознакою промислові речовини поділено на чотири класи небезпечності:

- 1 – речовини надзвичайно небезпечні ( $Z < 6$ );
- 2 – речовини високонебезпечні ( $Z = 16...18$ );
- 3 – речовини помірно небезпечні ( $Z = 18.1...54$ );
- 4 – речовини практично безпечні ( $Z > 54$ ).

До речовин 1-го класу відносять ртуть, до 2-го класу – фенол, формальдегід, хлор, бензол та ін. Якщо речовини належать до 1-го і 2-го класу, то на підприємствах слід вжити додаткових заходів щодо скорочення кількості їх викидів і здійснювати контроль за рівнем забруднення повітря. Вплив забруднень атмосферного повітря на рослини позначається на їх розвитку. Найчутливіші до вмісту в повітрі  $SO_2$  хвойні дерева, оскільки листяні породи щорічно змінюють листя. Наприклад, уже при концентраціях у повітрі  $SO_2$  від 0,1 до 0,2 мг/м<sup>3</sup> спостерігається тенденція до їх всихання.

Концентрація  $NO_2$  від 0,12–0,15 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> приводить до сповільнення росту рослин.

Речовини, які забруднюють атмосферне повітря, можуть впливати на поверхневий шар ґрунту і тваринний світ водойм при випаданні атмосферних опадів, наприклад, так званих кислотних дощів.

Нормативи ГДК забруднюючих речовин в атмосферному повітрі повинні відповідати інтересам здоров'я людей та охорони навколишнього середовища. Для одних і тих самих забруднюючих речовин ГДК в атмосферному повітрі населеного пункту нижча, аніж в повітрі робочої зони промислових підприємств.

Під гранично допустимою концентрацією розуміють такий максимальний її рівень, який, впливаючи на організм людини (окремо або разом з іншими факторами) протягом усього життя, не викликає ні у неї, ні в її потомства біологічних змін, навіть прихованих і тимчасово компенсованих (у тому числі захворювань) змін реактивності, адаптаційно-компенсаторних можливостей, імунологічних реакцій, порушення фізіологічних циклів, а також психологічних порушень (спад інтелектуальних і емоційних здібностей, розумової працездатності, надійності).

При визначенні ГДК доводиться вибирати між імовірністю завдати шкоду здоров'ю людини та економічною вигодою.

При цьому керуються наступними принципами:

- 1) пріоритет медичних і біологічних показників до встановлення санітарних регламентів перед іншими підходами (технічна достижність, економічні вимоги);
- 2) пороговість усіх типів впливу шкідливих факторів (у тому числі хімічних сполук з мутагенним і канцерогенним ефектом, а також іонізаційного випромінювання);
- 3) випередження розробки і запровадження профілактичних заходів порівняно з часом появи шкідливого фактора.

ГДК забруднюючих речовин в атмосферному повітрі населених пунктів поділяють на максимально разові (ГДКм.р) і середньодобові (ГДКс). Перша з них визначає допустиму величину короточасного впливу забруднюючої речовини на організм людини, друга – допустиму величину тривалого впливу.

Нормативи ГДКм.р відносять до 20-хвилинного інтервалу часу. Це означає, що при зіставленні натурних вимірювань з ГДК результат аналізів проб повітря має відповідати 20-хвилинному інтервалу.

Для порівняння з нормативами ГДКс контроль рівня забруднення повітря здійснюється в селітебній зоні або безперервно протягом доби з наступним розрахунком середньозваженої величини концентрації забруднюючої речовини.

Нормативи ГДКм.р встановлюють за порогом рефлекторної дії забруднюючої речовини на людей, наприклад, за порогом нюху, а нормативи ГДКс – з урахуванням порогу токсичного впливу. Якщо цей вплив починається з більш високої концентрації, ніж рефлекторний, то нормативи ГДКс і ГДКм.р для даної речовини однакові. Коли ж токсична дія виявляється при менших концентраціях, ніж рефлекторний, то ГДКс < ГДКм.р. Для речовин, яким не властивий рефлекторний вплив, ГДКм.р не встановлені, а для речовин, поріг токсичності яких невідомий, не встановлені значення ГДКс.

На територіях підвищеної охорони встановлюються жорсткі нормативи – ГДК зменшується на 20 %.

Для речовин, у яких ГДК відсутні, встановлюють тимчасові нормативи – орієнтовні безпечні рівні впливу (ОБРВ) або тимчасово допустимі концентрації (ТДК). ОБРВ, як і ТДК, є максимально допустимими разовими концентраціями (вимірюються в міліграмах на кубічний метр). Державні санітарні норми встановлюють, що при наявності в повітрі домішок речовин, яким властивий ефект підсумування шкідливої дії має виконуватися умова:

Концентрація речовин промислових підприємств,  
які забруднюють атмосферне повітря

Речовини	ГДК, мг/м <sup>3</sup>		Клас небезпечності
	максимальна разова	середньодобова	
Азот:			
двооксид	0,085	0,04	2
оксид	0,6	0,6	3
Амоняк	0,2	0,04	4
Ангідрид:			
сірчаний	0,5	0,05	3
оцтовий	0,1	0,03	3
Бензин (нафтовий у перерахунку на вуглець):			
Ксилол	5	1,5	4
Сажа	0,2	0,2	3
Сірководень	0,15	0,05	3
Сірковуглець	0,008	—	2
Скипидар	0,03	0,005	2
Стирол	2,00	1,00	2
Спирт етиловий	0,04	0,002	2
Фенол	5,00	5,00	4
Формальдегід	0,10	0,003	2
Фурфурол	0,035	0,003	2
Хлор	0,5	0,5	3
Ртуть металічна	0,1	0,03	2
Ацетон	—	0,0003	1
	0,35	0,35	4
Аміак	0,2	0,2	4
Анімін	0,05	0,03	2
Бензол	1,5	0,8	2
Бутан	200	—	2
Бутиловий спирт	0,1	—	2
Валеріанова кислота	0,03	0,01	3
Вінїлацетат	0,15	0,15	3
Гексахлорциклогексан	0,03	0,03	2
Дилатиланілін	0,0055	0,0055	2
Диметилсульфід	0,08	—	4
Дихлоретан	3	1	2
Карбофос	0,015	—	2
Малеїновий ангідрид	0,2	0,05	2
Марганець і його сполуки	—	0,01	2
Метанол	1	0,5	2
Миш'як	—	0,003	2
Нафталін	0,003	0,003	2
Пропілен	3	3	2
Синильна кислота	—	0,01	2
Толуол	0,6	0,6	1
Хлорофос	0,04	0,02	2
Циклогексан	1,4	1,4	4
Етилен	3	3	2

$$Q = \frac{C_1}{ГДК_1} + \frac{C_2}{ГДК_2} + \frac{C_3}{ГДК_3} + \dots + \frac{C_n}{ГДК_n} \leq 1, \quad (1.11)$$

де  $Q_1$  – сумарна безрозмірна концентрація 1-ї групи речовин;  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$  – концентрації забруднюючих речовин, що належать до  $i$ -ї групи;  $ГДК_1, ГДК_2, \dots, ГДК_n$  – ГДК речовин, що належать до  $i$ -ї групи.

Перелік ГДК забруднюючих речовин для атмосферного повітря населених пунктів, характерних для виробництв промислових підприємств, наведено у табл. 1.2.

Згідно з Державними санітарними нормами концентрації забруднюючих речовин у повітрі підприємства не повинні перевищувати 30 % значень ГДК для робочої зони виробничих приміщень, а в атмосферному повітрі населених пунктів нормативів ГДКм.р.

У табл. 1.3 наведені дані про температуру samozagorannya  $t_s$ , найбільш поширених паливних забруднювачів повітря.

Таблиця 1.3

Температура samozagorannya  $t_s$ , найбільш поширених паливних забруднювачів відпрацьованих газів промисловості

Речовина	$t_s, ^\circ\text{C}$	Речовина	$t_s, ^\circ\text{C}$	Речовина	$t_s, ^\circ\text{C}$
Аміак	649	Метан	537	Фталевий	
Ацетон	538	Метилловий спирт	470	ангідрид	584
Бензол	579	Метилловий ефір	350	Фурфурол	393
Бутадієн	449	Метилетилкетон	516	Фурфуроловий	
Бутиловий спирт	367	Нітробензол	496	спирт	490
Вінілацетат	426	Олійна кислота	363	Хлорбензол	674
Водень ціаністий	533	Пропан	468	Циклогексан	268
Гліцерин	393	Пропілен	504	Циклогексанон	495
Дибутілфталат	404	Сірководень	260	Епілхлоргідрин	410
Дихлорметан	640	Скипидар	253	Етан	510
Дихлоретилєн	413	Стирол	491	Етилацетат	486
Гас	254	Толуол	552	Етилбензол	466
Крезол	559	Вуглецю оксид	652	Етилена оксид	430
Ксилол	496	Фенол	715	Етиденгліколь	413
				Етиловий спирт	426
				Етиловий ефір	186

Вимоги щодо чистоти повітря на території підприємства повинні забезпечити очищення повітря, яке надходить до виробничих приміщень.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Що таке життєво важливі зони навколишнього середовища?
2. Що таке біосфера?
3. Яка роль біосфери у існуванні живих організмів?
4. Яким чином людина впливає на біосферу?
5. Які основні джерела забруднення навколишнього середовища?
6. Назвіть види забруднень навколишнього середовища.
7. Що таке допустимі санітарні норми?
8. Хто розробляє і ким затверджуються допустимі санітарні норми?
9. Від чого залежить кругообіг кисню у природі?
10. Назвіть основне джерело енергії для біосфери.
11. Які найбільш токсичні та поширені речовини, що забруднюють атмосферу?
12. На скільки класів небезпечності поділено промислові речовини?

# АТМОСФЕРА

## 2. ЗАХИСТ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ ВІД ВИРОБНИЧИХ ВИКИДІВ

### 2.1. Загальна характеристика методів очистки відпрацьованих газів

Для очистки відпрацьованих газів і пароподібних забруднень застосовують різні варіанти засобів захисту атмосферного повітря:

- локалізація токсичних речовин у зоні їх утворення, очистка забрудненого повітря в спеціальних апаратах і повернення його у виробниче чи побутове приміщення, якщо воно після апарату відповідає нормативним вимогам до припливного повітря;
- локалізація токсичних речовин у зоні їх утворення, очистка забрудненого повітря в спеціальних апаратах, викидання та розсіювання їх в атмосфері;
- очистка технологічних газових викидів у спеціальних апаратах, викидання та розсіювання їх в атмосфері. У деяких випадках перед викиданням забруднені гази розбавляють атмосферним повітрям;
- очистка відпрацьованих газів енергоустановок, наприклад двигунів внутрішнього згоряння в спеціальних агрегатах і викидання їх в атмосферу.

Методи очистки промислових викидів від газоподібних забруднень за характером фізико-хімічних процесів поділяють на п'ять основних груп:

*абсорбція* – промивання викидів розчинниками домішок;

*хемосорбція* – промивання викидів розчинами реагентів, які хімічно зв'язують домішки;

*адсорбція* – поглинання газоподібних домішок твердими активними речовинами;

*термічна нейтралізація* – застосування каталітичного перетворення викидання газів і поглинання домішок;

*біологічна очистка* – здатність мікроорганізмів руйнувати та перетворювати різні сполуки.

Класифікація методів і апаратів для знешкодження газових викидів від різних добавок подана на рис. 2.1.



# Газоподібні відходи

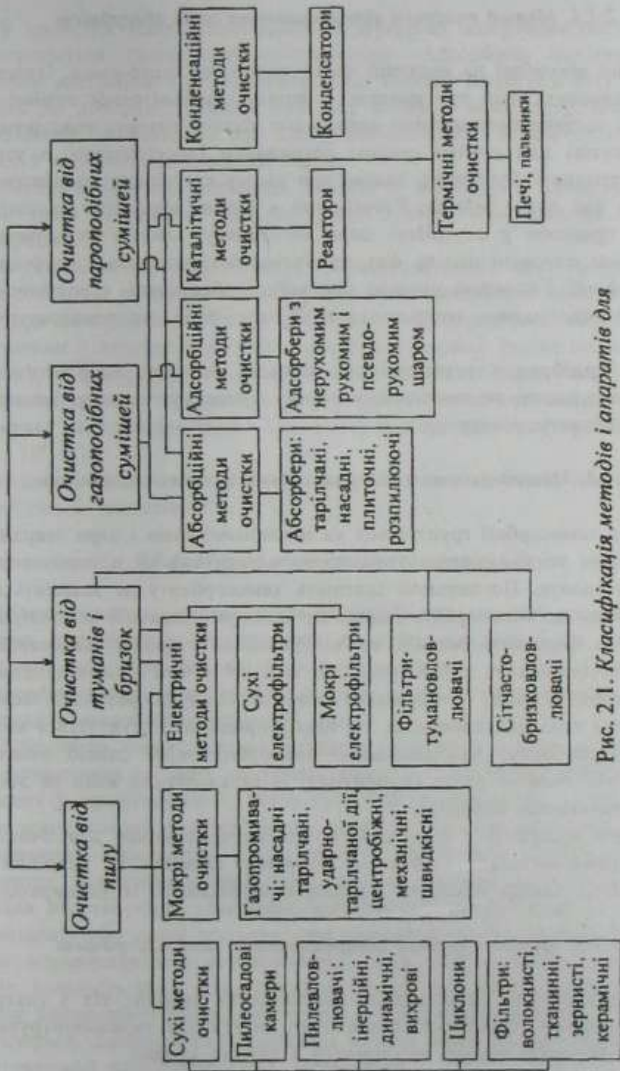


Рис. 2.1. Класифікація методів і апаратів для знешкодження газових викидів

### *2.1.1. Метод очистки відпрацьованих газів абсорбцією*

Процес абсорбції на практиці часто називають *скрубєрним*. Очистка відпрацьованих газів тут полягає в поділі газоповітряної суміші на складові частини поглинанням одного або кількох газових компонентів (абсорбентів) цієї суміші рідким поглиначем (абсорбентом) з утворенням розчину. Рушійною силою при цьому є градієнт концентрації на межі фаз газ – рідина. Розчинений в рідині абсорбент внаслідок дифузії проникає у внутрішні шари абсорбенту. Процес визначається величиною поверхні поділу фаз, турбулентністю потоків і коефіцієнтами дифузії. Головною умовою при виборі абсорбенту є розчинність у ньому видобувного компонента та її залежність від температури і тиску.

Для видалення з технологічних викидів амоніаку, хлористого чи фтористого водню як поглинаючу рідину застосовують воду, інколи – сірчану кислоту, в'язку олію.

### *2.1.2. Метод очистки відпрацьованих газів хемосорбцією*

Метод хемосорбції ґрунтується на поглинанні газів і пари твердими або рідкими поглиначами з утворенням малолетких чи малорозчинних хімічних сполук. Поглинаюча здатність хемосорбенту не залежить від тиску, через що хемосорбція більше вигідна при незначній концентрації забруднень. Більшість реакцій, що відбуваються у процесі хемосорбції, є екзотермічними та оборотними, в зв'язку з чим при підвищенні температури розчину утворювана хімічна сполука розкладається з виділенням вихідних елементів. На цьому принципі і ґрунтується механізм хемосорбенту. Хемосорбція – найпоширеніший спосіб очистки викидів від оксидів азоту (наприклад, із гальванічних ванн за допомогою вапняного розчину).

Методи абсорбції і хемосорбції, що застосовуються для очистки промислових викидів, називають *мокрими*. Основні їх недоліки – громіздкість, значна кількість відходів і необхідність їх знежирювати.

### *2.1.3. Метод очистки відпрацьованих газів адсорбцією*

Метод адсорбції базується на властивостях твердих тіл з ультрамікроскопічною структурою селективно витягувати та концентрувати на своїй поверхні окремі компоненти з газової суміші.

У пористих тілах з капілярною структурою поверхнєве поглинання доповнюється капілярною конденсацією. Адсорбцію поділяють на фізичну адсорбцію і хемосорбцію. При першій молекули газу прилипають до поверхні твердого тіла під впливом міжмолекулярних сил притягання. Теплота, яка при цьому вивільняється, за значенням збігається з теплотою конденсації пари.

Перевага фізичної адсорбції полягає у зворотності процесу, особливо якщо економічно вигідно рекуперувати адсорбований газ або адсорбент.

В основі хемосорбції лежить хімічна взаємодія між адсорбатом і адсорбованою речовиною. При цьому сили зчеплення значно більші, ніж при фізичній адсорбції, а теплота, що вивільняється, збігається за значенням з теплотою реакції. Процес хемосорбції здебільшого необоротний, при десорбції змінюється хімічний склад адсорбата.

Як адсорбенти застосовують речовини, що мають велику площу поверхні на одиницю маси. Так, поверхня активованого вугілля сягає  $10^5 \dots 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Одним із основних параметрів адсорбентів є здатність адсорбувати вибобувний компонент.

#### *2.1.4. Метод термічної нейтралізації*

Метод термічної нейтралізації базується на здатності горючих токсичних компонентів окисуватися до менш токсичних за наявності вільного кисню та високої температури газової суміші. Цей метод застосовують тоді, коли обсяги викидів значні, а концентрація забруднюючих речовин перевищує  $300 \text{ млн}^{-1}$ .

Відсутність шламу, незначні габарити очисних установок, простота обслуговування та інші позитивні якості зумовили їх широке застосування у промисловості. Якщо гази, які виділяються, забезпечують відведення значної частини енергії, то тоді слід використовувати пряме спалювання. При цьому однак можуть утворюватися нові шкідливі речовини, наприклад, оксиди азоту, які теж забруднюватимуть повітря.

Для перетворення токсичних компонентів промислових викидів у нешкідливі або менш шкідливі для навколишнього середовища речовини використовують каталітичний метод, тобто введення каталізаторів, наявність яких різко скорочує процес і габарити реактора. При цьому температура реакції порівняно з термічною оксидацією істотно знижується. Здебільшого каталітичні методи очистки застосовують для нейтралізації вихлопних газів автомобілів.

### *2.1.5. Біохімічні методи очистки відпрацьованих газів*

Біохімічний метод очистки відпрацьованих газів базується на здатності мікроорганізмів руйнувати та перетворювати різні сполуки, наприклад, під час нанесення лакових покриттів на автомобілі, у ливарних цехах тощо.

При цьому використовують біофільтри і біоскрубери, у яких зрошувальною рідиною (адсорбентом) є водяна суспензія активного намулу, де шкідливі речовини розщеплюються мікроорганізмами. Швидкість біологічної очистки незначна.

Вибір методу очистки визначається техніко-економічним розрахунком і залежить від концентрації забруднювача у повітрі, яка пов'язана з фоновим забрудненням атмосфери в даному регіоні, від обсягів очищувальних газів і їх температури, потреби у тих чи інших продуктах утилізації і наявності потрібного сорбенту, від каталізатора тощо.

Головний принцип, який має бути покладений в основу проектування очисних споруд, – це максимально можливе затримання шкідливих речовин, теплоти та їх повернення в технологічний процес.

### *2.2. Пристрої очистки відпрацьованих промислових газів*

Для знешкодження аерозолів (пилу, туманів) використовують сухі, мокрі й електричні методи. Апарати відрізняються один від одного як за конструкцією, так і за принципом осадження завислих частинок. В основі роботи сухих апаратів лежать гравітаційні, інерційні та центробіжні механізми. У мокрих пиловловлювачах відбувається контакт запиленних газів з рідиною. При цьому осадження відбувається на краплини, на поверхню газових бульбашок або на плівку рідини. В електрофільтрах заряджені частинки (аерозія) осаджуються на електродах (аерозія).

Вибір методу і пристрою для вловлювання аерозолей передусім залежить від їх дисперсного складу, наприклад:

*Розмір частинок, мкм*

*Апарати*

40–1000

Пилоосаджуючі камери

Циклони:

20–1000

Діаметром 1–2 м

5–1000

Діаметром 1 м

20–100

Скрубери

0,9–100

Тканинні фільтри

0,05–100

Волокнисті фільтри

0,01–10

Електрофільтри

Для знешкодження відпрацьованих газів від газоподібних і пароподібних токсичних речовин застосовують наступні методи.

Адсорбційні методи очистки відпрацьованих газів поділяють за такими ознаками:

- 1) абсорбованим компонентом;
- 2) типом застосованого адсорбенту;
- 3) характером процесу – з циркуляцією і без циркуляції газу;
- 4) використанням адсорбенту – з регенерацією і поверненням його в цикл (циклічні) і без регенерації (нециклічні);
- 5) використанням вловлюючих компонентів – з регуляцією і без рекуперації;
- 6) типом рекупераційного продукту;
- 7) організацією процесу – періодичні та безперервні;
- 8) конструктивними типами абсорбційних апаратів.

### *2.2.1. Очистка газів у фільтрах*

В основі роботи пористих фільтрів усіх видів лежить процес фільтрації газу через пористу перегородку, в ході якої тверді частини затримуються, а газ повністю проходить крізь неї.

Фільтруючі перегородки дуже різноманітні за своєю структурою, але в основному вони складаються із волокнистих або зернистих елементів і умовно поділяються на такі типи:

- гнучкі пористі перегородки – тканинні матеріали із природних, синтетичних або мінеральних ниток;
- нетканинні волокнисті матеріали (повстяні, ниткові мати);
- коміркові листи (губчаста гума, пінополіуретан, мембранні фільтри);
- напівтверді пористі перегородки – шари ниток, стружки, в'язані сітки, розміщені на опорних пристроях або защемлені між ними;
- тверді пористі перегородки – зернисті матеріали (пориста кераміка або пластмаса, спечені або спресовані порошки металів, пористе скло, вуглеграфітові матеріали);
- ниткові матеріали (сформовані шари з скляних і металониток);
- металеві сітки та перфоровані листи.

У процесі очистки заповненого газу (повітря) частинки наближаються до ниток або до поверхні зерен матеріалу, зустрічаються з ними і осаджуються здебільшого внаслідок дії сил дифузії, інерції і електростатичного притягання.

Пройшовши через фільтрувальну перегородку, потік повітря поділяється на тонкі струмки, що безперервно поділяються. Частинки володіють інерцією, прагнуть переміщатися прямолінійно, зустрічаються з нитками, зернами і утримуються ними [6].

Такий механізм характерний для уловлювання грубих частинок і проявляється сильніше при збільшенні швидкості фільтрування. Електростатичний механізм уловлювання пилинок виявляється в тому випадку, коли нитки несуть електростатичні або поляризовані зовнішнім електростатичним полем заряди.

Залежно від призначення і величини вхідної і вихідної концентрації фільтри умовно поділяють на три класи.

*Фільтри тонкої очистки* (високоєфективні або абсолютні фільтри) – призначені для уловлювання з дуже високою ефективністю ( $> 99\%$ ) в основному субмікронних частинок із промислових газів з низькою вхідною концентрацією ( $< 1 \text{ мг/м}^3$ ) і швидкістю фільтрування ( $< 10 \text{ см/с}$ ). Їх застосовують для уловлювання особливо токсичних частинок, а також для ультра-тонкої очистки повітря при проведенні деяких технологічних процесів.

*Повітряні фільтри* – використовують у системах припливної вентиляції і кондиціонування повітря. Працюють при концентрації пилу  $< 50 \text{ мг/м}^3$ , високій швидкості фільтрації – до  $2,5\text{--}3 \text{ м/с}$ .

*Промислові фільтри* (тканинні, зернисті, грубониткові), які застосовуються для очистки промислових газів з концентрацією до  $60 \text{ г/м}^3$ .

*Тканинні фільтри* найбільш поширені. Їх використання зростає в зв'язку із створенням нових температуростійких і витривалих до дій агресивних газів тканин. Найбільше поширені рукавні фільтри. Корпус фільтра це металева шафа, розділена вертикальними перегородками на секції, в кожній з яких розміщена наявна група фільтруючих рукавів. Верхні кінці рукавів заглушені і підвішені до рами, з'єднаної зі струшувачим механізмом. Знизу розміщений бункер для пилу і шнеком для його вивантаження. Струшування рукавів у кожній секції проводиться почергово.

У тканинних фільтрах застосовують тканинні матеріали двох типів: звичайні тканини, виготовлені на ткацьких верстатах, і повстяні, одержані шляхом звалювання або механічного переплутування ниток голкопробивним методом. У типових фільтруючих тканинах розмір наскрізних отворів між нитками становить  $100\text{--}200 \text{ мкм}$ .

До тканин висувають такі вимоги:

1) висока порохоемність при фільтруванні та здатність утримувати після регенерації таку кількість пилу, яка достатня для забезпечення

високої ефективності очистки газу від тонко-дисперсних твердих частинок;

2) збереження оптимально високої повітропроникності в урівноваженому запоорошеному стані;

3) висока механічна міцність і стійкість до стирання при багаторазових згинах, стабільність розмірів і властивостей при підвищеній температурі й агресивній дії хімічних добавок, які містяться в сухих і насичених вологою газах;

4) здатність до легкого видалення нагромадженого пилу;

5) низька собівартість.

Аеродинамічні властивості чистих фільтрувальних тканин характеризуються повітропроникністю – витратою повітря при певному перепаді тиску  $\Delta P_r$ , що дорівнює 49 Па. Повітропроникність виражається в  $\text{м}^3 (\text{м}^2 \cdot \text{хв})$ ; чисельно вона дорівнює швидкості фільтрації (в  $\text{м}/\text{хв}$ ) при  $\Delta P_r = 49$  Па. Опір незапоорошених тканин  $\Delta P_r$  при навантаженнях  $0,3\text{--}2 \text{ м}^3 (\text{м}^2 \cdot \text{хв})$  звичайно становить  $5\text{--}40$  Па.

У міру запоорошення аеродинамічний опір тканини зростає, а вихід газу через фільтр зменшується. Тканину регенерують шляхом продування в зворотному напрямку, механічного струшування або іншими методами. Після декількох циклів фільтрації-регенерації залишкова кількість пилу в тканині стабілізується; вона відповідає так званому зрівноваженому пилеутримуванню тканини  $q$  ( $\text{кг}/\text{м}^2$ ) і залишковому опору зрівноважено запоорошеної тканини  $\Delta P_p$ . Значення цих величин залежить від типу фільтруючого матеріалу, розмірів і властивостей порохових частинок, відносної вологості газів, методу регенерації та інших факторів.

*Ниткові фільтри.* Фільтруючий елемент цих фільтрів складається з одного або кількох шарів, в яких рівномірно розподілені нитки. Це фільтри об'ємної дії, оскільки вони розраховані на уловлювання і нагромадження частинок переважно по всій глибині шару. Суцільний шар пилу утворюється тільки на поверхні найбільш щільних матеріалів. Для фільтрів використовують натуральні або спеціально одержані нитки товщиною від  $0,01$  до  $100$   $\mu\text{м}$ . Товщина фільтруючих середовищ становить від десятих часток міліметра (папір) до  $2$  м (багат шарові глибокі насадні фільтри довготривалого використання). Такі фільтри використовують для дисперсної твердої фази  $0,5\text{--}5 \text{ мг}/\text{м}^3$ , деякі грубониткові фільтри застосовуються при концентрації  $5\text{--}50 \text{ мг}/\text{м}^3$ . При таких концентраціях більшість частинок має розмір менше  $5\text{--}10 \mu\text{м}$ .

Розрізняють наступні види промислових фільтрів:

1. Сухі тонкониткові, електростатичні, глибокі фільтри попередньої очистки (передфільтри).

2. Мокрі – сіткові, самоочищуючі, з періодичним або безперервним зрошенням.

*Ниткові фільтри тонкої очистки.* Їх використовують в атомній енергетиці, радіоелектроніці, точному приладобудуванні, промисловій мікробіології, хімічно-фармацевтичній та інших галузях. Фільтри дають змогу очищувати великі об'єми газів від твердих частинок усіх розмірів, включаючи субмікронні. Їх широко застосовують для очистки радіоактивних аерозолей. Для очистки на 99 % (для частинок 0,05–0,5 мкм) використовують матеріали у вигляді тонких листів або об'ємних прошарків із тонких або ультратонких ниток (діаметр < 2 мкм). Швидкість фільтрації в них становить 0,01–0,15 м/с, опір чистих фільтрів не перевищує 200–300 Па, а забитих пилом фільтрів – 700–1500 Па. Уловлювання частинок у фільтрах тонкої очистки відбувається за рахунок броунівської дифузії й ефекту дотику.

Регенерація відпрацьованих фільтрів неефективна або неможлива. Вони призначені для роботи на довготривалий час (0,5–3 роки). Після цього фільтр замінюють на новий. Із збільшенням концентрації пилу на вході > 0,5 мг/м<sup>3</sup> час служби значно зменшується.

Оптимальна конструкція фільтрів тонкої очистки повинна відповідати наступним основним вимогам:

- найбільша поверхня фільтрації при мінімальних габаритах;
- мінімальний опір, можливість більш зручної і швидкої зупинки;
- надійна герметичність групового складання окремих фільтрів.

Цим вимогам відповідають рамні фільтри тонкої очистки (рис. 2.2).

Фільтруючий матеріал у вигляді стрічки вкладають між П-подібними рамками, які чергуються при складанні пакета відкритими і закритими сторонами в протилежних напрямках. Між сусідніми прошарками матеріалу встановлюються гарніровані розділювачі, щоб не допустити дотикання один до одного. Матеріал для рамок: фанера, текстоліт, алюміній, нержавіюча сталь. Забруднені гази надходять в одну з відкритих сторін фільтра, проходять через матеріал і виходять з протилежної сторони.

*Зернисті фільтри.* Їх застосовують для очистки газів рідше, ніж ниткові фільтри. Переваги зернистих фільтрів: доступність матеріалу, можливість працювати при високих температурах і в умовах агресивного середовища, витримують великі механічні навантаження і перепади тиску, а також різкі зміни температури.



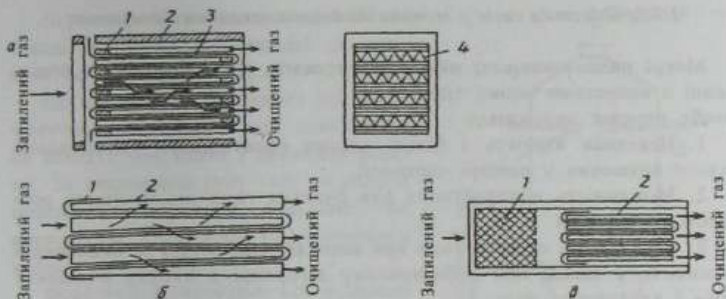


Рис. 2.2. Фільтри тонкої очистки:

- a* – рамний: 1 – П-подібна планка; 2 – бічна стінка; 3 – фільтруючий матеріал; 4 – розділювач; *б* – з сепараторами клинової форми типу Д-КЛ: 1 – фільтруючий матеріал; 2 – рамка-сепаратор клинової форми; *в* – комбінований: 1 – секція з набивним шаром із волокон; 2 – секція тонкої очистки

**Насадні фільтри.** У таких фільтрах вловлюючі елементи (гранули, грудки і т.д.) не зв'язані один з одним. До них належать статичні (нерухомі) шарові фільтри з гравітаційним переміщенням сипучого середовища. Як насадки в них використовують пісок, шлак, дроблені гірські породи, тирсу, кокс, крихти гуми, пластмаси, графіт тощо. Вибір матеріалу залежить від вимог термічної і хімічної стійкості, механічної міцності та доступності.

У міру накопичення пилу в сотах насадки ефективність уловлювання зростає. При збільшенні опору до межі проводять рихлення шару. Після декількох циклів рихлення насадку промивають або замінюють.

**Зернисті тверді фільтри.** У цих фільтрах зерна міцно зв'язані одне з одним внаслідок спікання, пресування або склеювання і утворюють міцну нерухому систему. До них належать: пориста кераміка, пористі метали, пористі пластмаси. Фільтри стійкі до високої температури, корозії, механічних навантажень і застосовуються для фільтрування стиснутих газів. Недоліки таких фільтрів: висока вартість, великий гідравлічний опір і важкість регенерації, яку проводять трьома способами:

- 1) продування повітрям в протилежному напрямку;
- 2) пропускання рідких розчинів у протилежному напрямку;
- 3) пропускання гарячої пари.

### 2.2.2. Очистка газів у мокрих пиловловлювальних апаратах

Мокрі пиловловлювачі мають як переваги, так і недоліки в порівнянні з апаратами інших типів.

До переваг належать:

1. Невелика вартість і більш висока ефективність уловлювання вільно витаючих у повітрі частинок.
2. Можливість використання для очистки газів від частинок розміром до 0,1 мкм.
3. Можливість очистки газів при високій температурі та підвищеній вологості, а також при небезпечному загорянні й вибуху очищених газів і вловленого пилу.
4. Можливість разом з пилом одночасно вловлювати пароподібні та газоподібні компоненти.

До недоліків слід віднести:

1. Виділення вловленого пилу у вигляді шламу, що пов'язано з необхідністю обробки стічних вод, тобто з подорожчанням процесу.
2. Можливість виносу крапель рідини й осаду їх з пилом у газоходах і димоходах.
3. У випадку очистки агресивних газів необхідність захисту апаратури і комунікацій протикорозійними матеріалами.

У мокрих пиловловлювачах як зрошувальну рідину найчастіше використовують воду. Залежно від поверхні контакту або за способом дії їх поділяють на вісім видів:

- 1) порожнисті газопромивальні;
- 2) насадні скрубери;
- 3) з рухомою насадкою;
- 4) тарілчасті (барботажні та пінні);
- 5) ударно-інерційної дії;
- 6) відцентрової дії;
- 7) механічні газопромивальні;
- 8) швидкісні газопромивальні (скрубери Вентурі й ежекторні).

Інколи мокрі пиловловлювачі поділяють за витратами енергії на: низького тиску, форсунокві скрубери, барботери, мокрі відцентрові апарати, середнього тиску, ударно-інерційної дії, ежекторні скрубери, високого тиску, скрубери Вентурі.

Унаслідок контакту газового потоку з рідиною утворюється міжфазна поверхня контакту, яка складається з газових бульбашок, газових струменів, рідинних струменів, крапель, плівок рідини. У більшості мокрих пиловловлювачів бувають поверхні різних видів, тому пил у них вловлюється неоднаково.

Порожнисті пиловловлювачі. Найбільш поширені порожнисті форсунокові скрубери (рис. 2.3).

Це колона циліндричного або прямокутного перерізу, в якій здійснюється контакт між газом і краплями рідини. За напрямком руху газу та рідини порожнисті скрубери поділяють на протитічні, прямотічні та поперечним підведенням рідини.

Форсунки встановлюються в колоні в одному або в декількох перерізах: інколи рядами до 14–16 в кожному перерізі, інколи тільки по осі апарата.

Під час роботи без краплєвловлювачів частіше використовують протитічні скрубери. Швидкість газу в них змінюється від 0,6 до 1,2 м/с. Скрубери з краплєвловлювачами працюють при швидкості газу 5–8 м/с. Гідравлічний опір порожнистого скрубера без краплєвловлювача, газорозподілювача зазвичай не перевищує 250 Па.

Скрубери забезпечують високий ступінь очистки тільки при уловлюванні частинок пилу розміром  $d_p < 10$  мкм і малоефективні при уловлюванні частинок розміром  $d_p < 5$  мкм.

Висота скрубера становить  $H \approx 2,5D$ . Діаметр апарата визначається з рівняння витрат. Питому витрату рідини  $m$  вибирають у межах 0,5–8 л/м<sup>3</sup> газу.

Ефективність протитічного скрубера визначають за формулою:

$$\eta_n = 1 - \exp\left[-\frac{3Q_r \eta_c (\omega_r + \omega_k) H}{2V_r d_k \omega_k}\right], \quad (2.1)$$

де  $Q_r$  – витрати рідини, м<sup>3</sup>/с;  $\eta_c$  – ефективність захоплення краплями частинок певного діаметра;  $\omega_r$  – швидкість газу, м/с;  $\omega_k$  – швидкість осілої краплі, м/с;  $d_k$  – діаметр краплі, м;  $V_r$  – витрата газу, м<sup>3</sup>/с;  $H$  – висота скрубера, м.

Для крапель діаметром 0,6–1,0 мкм швидкість осаду обчислюють за діаграмами. Коефіцієнт захоплення краплями частинок визначають за формулами:

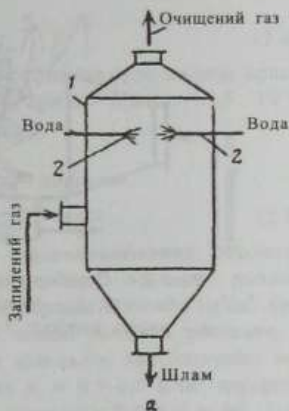


Рис. 2.3. Скрубер – повний форсуноковий:  
1 – корпус;  
2 – форсунки

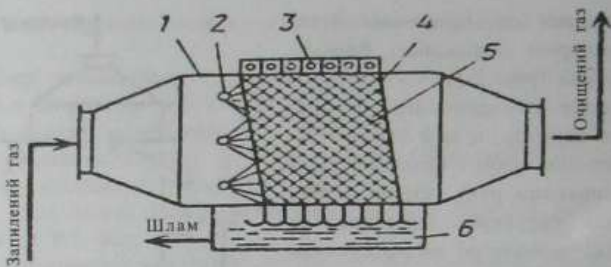


Рис. 2.4. Скрубер насадний з поперечним зрошенням:  
1 – корпус; 2 – форсунки; 3 – зрошувальний пристрій;  
4 – опорна решітка; 5 – наповнювач; 6 – шламові збірник.

$$\text{при } m \leq 2 \text{ л/м}^3 \quad \eta_s = \frac{\psi^2}{(\psi + 0,35)^2}; \quad (2.2)$$

при  $m \geq 2 \text{ л/м}^3 \quad \eta_s = 1 - 0,15\psi - 1,24$ , (2.3)  
де  $\psi$  – інерційний параметр відрізняється від числа Стокса поправкою, визначеною за довідником.

*Насадні газопромивальні пиловловлювачі.* Це колони з насипним наповнювачем безсистемно або регулюючим. Їх використовують для уловлювання добре змоченого пилу при невеликій концентрації. Крім протитічних колон, застосовують насадні скрубери з поперечним зрошенням (рис. 2.4). У них для забезпечення кращого змочування насадки зазвичай нахилені на  $7-10^\circ$  в напрямку газового потоку.

*Газопромивачі з рухомою насадкою.* Широко розповсюджені в пиловловлюванні (рис. 2.5). Як наповнювач використовують кульки з полімерних матеріалів, скло або пористу гуму. Наповнювачами можуть бути кільця, конусні кільця тощо. Колона з рухомим наповнювачем може працювати при різних режимах, але оптимальний режим – повного (розвиненого) псевдоорідинення – визначається за формулою:

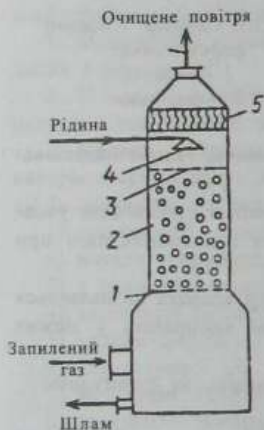


Рис. 2.5. Газопромивач з рухомою насадкою і з циліндричним шаром:

- 1 – опорна решітка;
- 2 – кульковий наповнювач;
- 3 – обмежувача решітка;
- 4 – зрошувальний пристрій;
- 5 – бризковловлювач

$$(\omega_r^*)^2 d_k = CS_0 \exp[-12.6(Q_{\infty}/V_r)^{0.25}], \quad (2.4)$$

де  $d_k$  – діаметр кулькової насадки, м;  $C$  – коефіцієнт (при ширині щілини в підпійній тарілці  $b = 2$  мм  $c = 2,8 \cdot 10^4$ , при  $b > 2$  мм  $c = 4,5 \cdot 10^4$ );  $S_0$  – вільний переріз решітки,  $\text{м}^2/\text{м}^2$ .

Гранично допустима швидкість газу  $\omega_r^*$  дорівнює:

$$\omega_r^* = 2.9S_0^{0.4}(Q_{\infty}/V_r)^{-0.15} \quad (2.5)$$

Для забезпечення високого ступеня пиловловлювання рекомендують наступні параметри процесу: швидкість газу – 5–6 м/с; питоме зрошення – 0,5–0,7 л/м<sup>3</sup>, вільний переріз тарілки  $S_0 = 0,4$  м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup> при  $b = 4$ –6 мм. Для очищення газів, в яких наявні смолисті речовини, а також пил, який схильний до утворення відкладів, застосовують щілинні тарілки з великою часткою вільного  $S_0 = 0,5$ –0,6 м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup> перерізу. Вільний переріз обмежувальної тарілки становить 0,8–0,9 м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>. При виборі діаметра кульок необхідно зберігати співвідношення  $D/d_{\text{ш}} > 10$ . Оптимальними вважаються кульки діаметром 20–40 мм і насипною щільністю 200–300 кг/м<sup>3</sup>.

Мінімальна статистична висота шару наповнювача  $H_{\text{ст}}$  становить 5–8 діаметрів кульок, а максимальна визначається із співвідношення  $H_{\text{ст}}/D < 1$ .

*Скрубери з рухомими кульковими наповнювачами конічної форми.* Для забезпечення стабільної роботи в широкому діапазоні швидкостей газу, поліпшення розподілу рідини та зменшення її розбризування запропоновані апарати з рухомими кульковими наповнювачами конічної форми. Розроблено два типи апаратів: форсунковий  $r$  і ежекторний  $S$  (рис. 2.6).

В ежекторному скрубери зрошення прошарків здійснюється рідиною, яка всмоктується із посудини з постійним рівнем газів, що підлягають очищенню. Щілина між нижньою основою конуса і рівнем рідини залежить від продуктивності апарата: чим більша щілина, тим більша продуктивність. В апаратах застосовують поліетиленові кульки діаметром 34–40 мм з насипною щільністю 110–120 кг/м<sup>3</sup>. Висота шару кульок становить 650 мм; швидкість газу на вході в шар коливається в межах 6–10 м/с і зменшується на виході до 1–2 м/с. Висота конічної частини в обох варіантах прийнята 1 м. Кут розкриття конічної частини залежить від продуктивності апаратів і може бути від 10 до 60°. Для уловлювання бризок у циліндричній частині апаратів розміщується незрошуваний шар кульок висотою 150 мм.

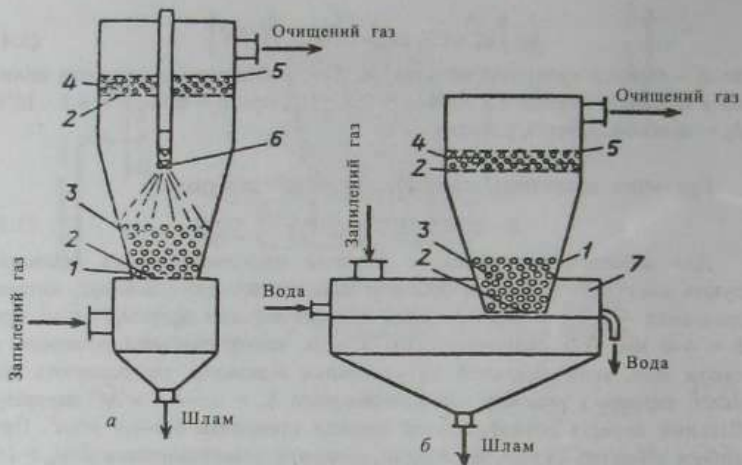


Рис. 2.6. Газопромивачі з рухомими наповнювачами:

- a* і *б* – з конічним шаром форсунковий і сжекторний: 1 – корпус; 2 – опорна решітка; 3 – шар кульок; 4 – бризковловлювач; 5 – обмежувача решітка; 6 – форсунки; 7 – ємність з постійним рівнем рідини

У форсунковому скрубєрі витрата рідини становить 4–6 л. Гідрравлічний опір форсункових скрубєрів 900–1400 Па. Продуктивність конічних скрубєрів від 3000 до 40000 м<sup>3</sup>/год.

*Тарілчасті газопромивачі.* Найбільш поширені пінні апарати (рис. 2.7) з промивальними тарілками або тарілками з переливом.

Тарілки з переливом мають отвори діаметром 3–8 мм. Вигнуті тарілки можуть бути перфоровані з: круглими отворами, щілинними, трубчастими і колосниковими. Перфоровані круглими отворами, тарілки мають отвори 4–8 мм. Ширина щілини в інших конструкціях тарілок становить 4–5 мм. Пил вловлюється пінним шаром, який утворюється при взаємодії газу і рідини.

Виділяють наступні стадії процесу уловлювання пилу в пінних апаратах: інерційне осадження частинок пилу в підрешітковому просторі; перша стадія уловлювання частинок пилу в пінному шарі (“механізм удару”); друга стадія уловлювання частинок у пінному шарі (інерційно-турбулентне осадження частинок на поверхні піни).

Ефективність уловлювання пилу в підрешітковому просторі значна при уловлюванні пилу розміром частинок понад 10 мкм. Переважа-

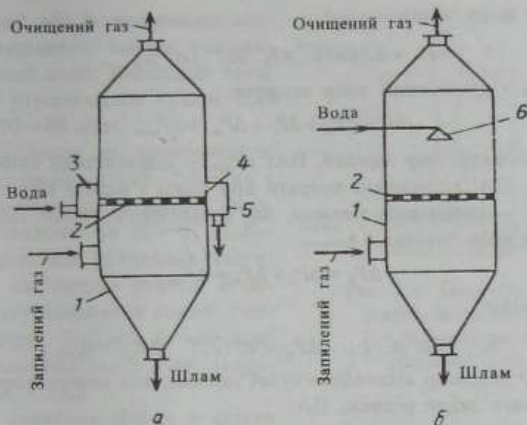


Рис. 2.7. Пінні пиловловлювачі (газопромивачі):  
*a* – з переливною тарілкою; *b* – з вигнутою тарілкою:  
 1 – корпус; 2 – тарілка; 3 – приймальна коробка; 4 – поріг;  
 5 – зливна коробка; 6 – зрошувач

ючим в роботі пінних апаратів для пиловловлювання є “механізм удару”. Ефективність цього механізму набагато вища за ефективність інших механізмів [9].

Ефективність процесу пиловловлювання залежить від величини міжфазної поверхні. Для перфорованих тарілок з переливом питому об’ємну поверхню контакту розраховують за формулою

$$a = 1,62 \omega_k^{0,4} \varphi_r^{0,3} \mu_p^{0,25} \rho_p^{0,6} / \sigma^{0,6}; \quad (2.6)$$

для вигнутих тарілок при  $h_0 \geq 20$  мм формула має такий вигляд:

$$a = 5,58 \omega_k^{0,15} \mu_p^{0,25} \rho_p^{0,35} / h_0^{0,25} \sigma^{0,6}, \quad (2.7)$$

де  $a$  – питома об’ємна поверхня контакту фаз,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;  $\omega_k$  – швидкість газу в колоні,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\varphi_r$  – газотримування пінного шару;  $\mu_p$  – коефіцієнт динамічної в’язкості рідини,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу,  $\text{Н}/\text{м}^2$ ;  $h_0$  – висота вихідного шару рідини,  $\text{м}$ ;  $\rho_p$  – щільність рідини,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Для  $h_0 < 20$  мм коефіцієнт пропорційності в формулі дорівнює  $0,28 h_0$ .

Висота шару піни:

$$H_n = 4,35 \times 10^{-5} \times h_0^{0,6} \omega_k^{0,5} / \sigma^{1,3} \mu_p^{0,25} \quad (2.8)$$

Повний гідравлічний опір апарата:

$$\Delta P = \Delta P_{ав} + \Delta P_T + \Delta P_{max} + \Delta P_{спн} \quad (2.9)$$

де  $\Delta P_T$  – повний опір тарілки, ПА;  $\Delta P_{спн}$  – гідравлічний опір крапле- ловлювача, ПА; гідравлічні витрати при вході і виході газу із апарата  $\Delta P_{ав} + \Delta P_{max}$  – приймають такими, що дорівнюють 50-100 ПА.

Повний опір тарілки

$$\Delta P_T = \Delta P_c + \Delta P_\sigma + \Delta P_{cm} \quad (2.10)$$

При цьому

$$\Delta P_c = \xi \omega^2 \rho_r / 2; \quad \Delta P_\sigma = 4\sigma / d_0; \quad \Delta P_{cm} = h_0 \rho_p \quad (2.11)$$

де  $P_c, P_\sigma, P_{cm}$  – опір відповідно сухої тарілки, сил поверхневого натягу та статичного шару рідини, ПА.

*Пінний апарат з стабілізатором пінного шару.* На вигнутій тарілці встановлюється стабілізатор, який являє собою сотову решітку із вертикально розміщених пластин, які поділяють переріз апарата і пінний шар на невеликі комірки. Завдяки стабілізатору відбувається значне накопичення рідини на тарілці, збільшення висоти піни порівняно з вигнутою тарілкою без стабілізатора. Застосування стабілізатора дає змогу істотно скоротити витрати води на зрошення апарата.

Рекомендуються наступні розміри стабілізатора: висота пластин 60 мм, розмір комірки від 35x35 до 40x40 мм, оптимальні умови роботи  $\omega_k = 2,5 - 3,5 \text{ м/с}$ ,  $t = 0,05 - 0,1 \text{ л/м}^3$ . В апараті монтуються перфоровані вигнуті тарілки з  $d_0 = 3 - 6 \text{ мм}$  і  $S_0 = 0,14 - 0,2 \text{ м}^2 / \text{м}^2$  або щільні (трубчасті) тарілки з  $v = 3 - 6 \text{ мм}$ ,  $S_0 = 0,12 - 0,18 \text{ м}^2 / \text{м}^2$ .

Продуктивність за газом апаратів зі стабілізаторами змінюється від 3000 до 90000  $\text{м}^3 / \text{год}$ .

Гідравлічний опір тарілки зі стабілізатором:

$$\Delta P_T = (\xi_{спн} \rho_r \omega^2 / 2 S_0 \varphi^2) + \Delta P_n + \Delta P_\sigma \quad (2.12)$$

де  $\Delta P_n$  – гідравлічний опір пінного шару, ПА;  $\varphi$  – частка перерізу тарілки.

*Газопромивачі ударно-інерційної дії.* У цих апаратах контакт газів з рідиною здійснюється за рахунок газового потоку об поверхню рідини з наступним пропусканням газорідинної суміші через отвори різної



конфігурації або безпосереднім відводом газоріднинної суміші в апаратах рідинної дози. Внаслідок такої взаємодії утворюються краплі діаметром 300–400 мкм.

Найпростішим за конструкцією апарат показано на рис. 2.8. Газ з великою швидкістю входить в колоно. При повороті на 180 °С відбувається інерційне осадження частинок пилу на краплях рідини. В основі процесу осадження лежить "механізм удару". Існують й інші конструкції апаратів цього типу (скрубери Дойля, СУД).

Схема скрубера Дойля показана на рис. 2.9. У нижній частині труби встановлені конуси для збільшення швидкості виходу газу. Швидкість у щілині дорівнює 35–55 м/с. Газ вдаряється об поверхню рідини, створюючи завісу із крапель. Гідрравлічний опір газопромивача від 500 до 4000 Па, питома витрата рідини становить  $0.13 \frac{\text{л}}{\text{м}^3}$ .

Газопромивальні апарати відцентрової дії. Найбільш поширені відцентрові скрубери, які за конструктивними особливостями можна поділити на два види:

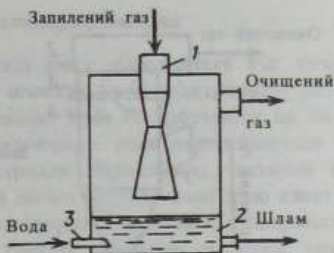


Рис. 2.8. Піловловлювач ударно-інерційної дії:  
1 – вхідний патрубок;  
2 – резервуар з рідиною;  
3 – сопло

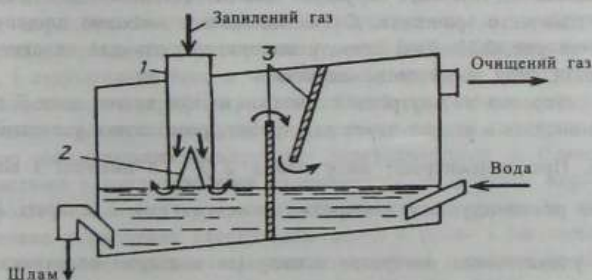


Рис. 2.9. Скрубер Дойля:  
1 – труба; 2 – корпус; 3 – перегородки

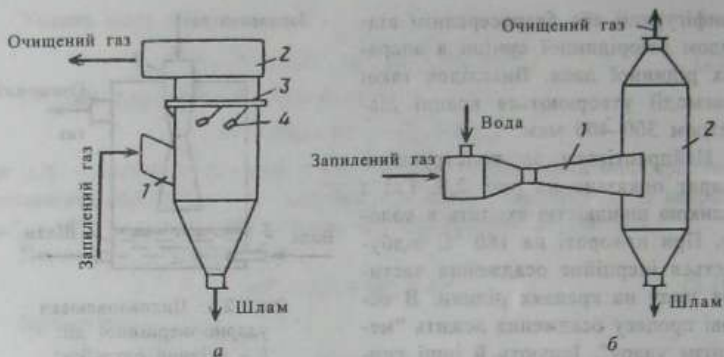


Рис. 2.10. Мокрі пиловловлювачі:

- a* – циклон з водяною плівкою: 1 – вхідний патрубок;  
 2 – вихідний патрубок; 3 – кільцевий колектор; 4 – сопло;  
*б* – скруббер Вентурі з виносним краплевловлювачем:  
 1 – труба-розпилювач; 2 – циклон-пиловловлювач

- 1) апарати, в яких завихрення газового потоку здійснюється з допомогою центрального лопаткового завихрювального пристрою;
- 2) апарати з боковим тангенціальним, або завитковим під'єднанням газохідної труби.

Останні зрошують газ через форсунки, встановлені в центральній частині апарата, крім цього, рідина, яка стікає по внутрішній поверхні стін апарата, утворює плівку.

Більшість вітчизняних скрубберів мають тангенціальне під'єднання газів і плівчасте зрошення. Схема циклона з водяною плівкою зображена на рис. 2.10. Такі апарати використовують для очистки будь-яких видів пилу, який не цементується.

Для створення на внутрішній поверхні стінки плівки води її тангенціально вводять в апарат через ряд трубок, розміщених у верхній його частині. При концентрації пилу понад  $2 \frac{г}{м^3}$  в циклоні з водяною плівкою рекомендується попередня очистка газів в апараті іншого типу.

Для уловлювання змочуваного пилу (за винятком волокнистого та пилу, який цементується) при початковій концентрації до  $5 \frac{г}{м^3}$  використовують швидкісні промивальні апарати типу СИОТ.

### 2.2.3. Очистка газів в електрофільтрах

В електрофільтрах очистка газів від пилу відбувається під дією електричних сил. У процесі іонізації молекул газів електричним розрядом відбувається стримування частинок. Іони абсорбуються на поверхні пилинок, а потім під дією електричного поля переміщуються і осаджуються на осаджувальних електродах. Зарядження частинок в полі корінного розряду відбувається за двома механізмами: дією електричного поля (частинки бомбардуються іонами, рухаючись в напрямку силових ліній поля) і дифузії іонів; перший механізм переважає при розмірах частинок понад 0,5 мкм, другий – менше 0,2 мкм. Для частинок діаметром 0,2–0,5 мкм ефективні обидва механізми. Максимальна величина заряду частинок розміром понад 0,5 мкм пропорційна квадрату діаметра частинок, а частинки розміром менше 0,2 мкм – діаметру частинок.

Величину заряду  $q$  (кА), якого набуває провідна частинка сферичної форми під дію електричного поля, розраховують за формулою:

$$q = 3\pi d^3 \epsilon_0 E, \quad (2.13)$$

де  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ );  $E$  – напруга електричного поля корінного розряду, В/м.

Величину заряду, якого набуває непровідна частинка, визначають за формулою:

$$q = 3\epsilon / (\epsilon + 2) \pi \epsilon_0 d^2 E, \quad (2.14)$$

де  $\epsilon$  – відносна діелектрична проникність частинок.

Таким чином, електроочистка включає процеси утворення іонів, заряду порохових частинок, транспортування їх до осаджувальних електродів, періодичне очищення пилу, який нагромаджується на електродах, і струшування його в пилозбірні бункери. За конструктивними особливостями електрофільтри розрізняють за різними ознаками: за напрямком проходження газів – на вертикальні та горизонтальні; за формою осаджувальних електродів – пластинчастими; за С-подібними, трубчастими і шестиграними електродами; за формою коронуючих електродів – голчасті, круглим або штиковим перерізом за кількістю послідовно розміщених електричних полів – одно- і багатопільні; за розміщенням зон зарядки і осадження – одно- і двозонні; за кількістю паралельно працюючих секцій – одно- і багатосекційні.

Найбільш поширені електрофільтри з пластинчастими і трубчастими електродами. В пластинчастих електрофільтрах між осаджувальни-

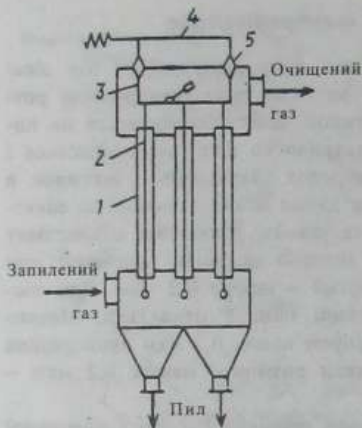


Рис. 2.11. Трубчатий електрофільтр:

- 1 – осаджуючий електрод;
- 2 – коронуючий електрод;
- 3 – рама;
- 4 – струшуючий пристрій;
- 5 – ізолятор

Ефективність роботи електрофільтрів залежить від властивостей пилу і газу, швидкості та рівномірності розподілу запиленого потоку в перерізі апаратів. Чим більша напруженість поля і менша швидкість газу в апараті, тим краще вловлюється пил.

Напруженість поля на відстані  $X$  метрів від осі коронуючого електрода визначається залежністю:

$$E_x = \frac{U}{2} \lg \left( \frac{R_2}{R_1} \right), \quad (2.15)$$

де  $U$  – напруга в електродах  $B$ ;  $R_1$ ,  $R_2$  – радіуси коронуючого і осаджуючого електродів, м.

Критична напруга електричного поля, при якій виникає коронний розряд, для повітря визначається за формулою (В/м):

$$U_{xp} = 3,04(\beta + 0,0311\sqrt{\beta/R_1}) \cdot 10^6. \quad (2.16)$$

Відношення щільності газу в робочих і стандартних умовах:

$$\beta = 293(P_{\text{атм}} + P)/101,3 \cdot 10^5 (273 + t), \quad (2.17)$$

ми пластинчастими електродами натягнуті дротяні коронуючі. У трубчастих електрофільтрах осаджуювальні електроди являють собою циліндри (трубки), всередині яких по осі розміщені коронуючі електроди.

Схема трубчастого електрофільтра показана на рис. 2.11.

Запилений газ рухається по вертикальних трубках діаметром 200–250 мм. Пил осідає на внутрішній поверхні труб. Осівший пил з допомогою пристрою струшують у бункер.

Електрофільтри очищують великі об'єми газів від пилу з частинками розміром від 0,01 до 100 мкм при температурі газів до 400–450 °С. Гідравлічний опір електрофільтрів досягає 150 Па. Витрати електроенергії становлять 0,36–1,8 МДж на 1000 м<sup>3</sup> газу.

де  $P_{бар}$  – барометричний тиск, кПа;  $t$  – температура газів, °С;  $P$  – розрідження або надлишковий тиск в апараті, кПа.

Пил з малою електричною провідністю викликає явище зворотної коронізації, яке супроводжується утворенням додатно заряджених іонів, притому частково нейтралізує від'ємний заряд пилинок, внаслідок чого останні втрачають здатність переміщуватися до осаджувальних електродів і осідають. На провідність пилу впливає склад газу і пилу. З підвищенням вологості газів питомий електричний опір пилу знижується. Наявність в очисних газах десятих і сотих часток процента  $SO_2$  і  $NH_3$  значно поліпшує електричну провідність.

При високих температурах газу знижується електрична міцність міжелектродного простору, що приводить до погіршення вловлення пилу. З підвищенням температури газів зростають їх в'язкість і об'єм, а разом з тим збільшується швидкість потоку в електрофільтрі, що знижує ступінь заповнення.

Для нормальної роботи електрофільтра необхідно забезпечити чистоту осаджувальних і коронуючих електродів. Забруднення коронуючого електрода сприяє підвищенню початкової напруги коронування, але це не завжди можливо. Якщо пил має великий електричний опір, то шар на електроді діє як ізолятор і коронний розряд припиняється.

Теоретичний ступінь очистки газів в електрофільтрі:  
для трубчастого електрофільтра:

$$\eta = 100[1 - \exp(-2\omega_e L / \omega R)]; \quad (2.18)$$

для пластинчастого електрофільтра:

$$\eta = 100[1 - \exp(-\omega_e L / \omega h)], \quad (2.19)$$

де  $\omega_e$  – швидкість руху частинок до осаджуючих електродів (швидкість витання частинок), м/с;  $\omega$  – швидкість газів в активному перерізі електрофільтра, тобто у вільному перерізі для проходження газів, м/с;  $L$  – корисна довжина електрофільтра, тобто протяжність електричного поля в напрямку проходження газів (у вертикальних електрофільтрах збігається з висотою електродів), м;  $R$  – радіус трубчастого осаджуючого електрода, м;  $h$  – відстань між коронуючими електродами і пластинчастим осаджуючим електродом (міжелектронний інтервал), м.

#### 2.2.4. Уловлювання туманів

Тумани утворюються внаслідок термічної конденсації парів або в результаті хімічної взаємодії речовин, які наявні в аеродисперсній системі. Тумани утворюються під час виробництва сірчаної кислоти,

термічної фосфорної кислоти, при концентруванні різних кислот і солей, виробництві масел та інших речовин.

Для уловлювання туманів застосовують волокнисті та сіткові фільтри-тумановловлювачі і мокрі електрофільтри.

Принцип дії волокнистих фільтрів-тумановловлювачів полягає в уловлюванні частинок рідини волокнами під час проходження туманів через волокнистий шар.

При контакті з поверхнею волокна, відбувається коалісценція уловлювання частинок і утворення плівки рідини, яка рухається всередині шару волокна, а потім вона розкладається на окремі краплини, які видаляються з фільтра.

**Перевага** фільтрів: висока ефективність уловлювання (в тому числі тонкодисперсних туманів), надійність в роботі, простота конструкції, монтаж і обслуговування.

**Недоліки:** можливість швидкого ущільнення пор фільтра при значному вмісті в тумані твердих частинок або при утворенні нерозчинних солей внаслідок взаємодії солей жорсткої води з газами ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $HF$  й іншими).

Переміщення затриманої рідини в фільтрі відбувається під дією гравітаційної, аеродинамічної і капілярної сил. Воно залежить від структури волокнистого шару (діаметра ниток, пористості та ступеня однорідності шару, розміщення ниток у шарі), швидкості фільтрації, змочування волокон, фізичних властивостей рідини і газу. При цьому чим більша щільність упаковки шару і менший діаметр ниток, тим більше рідини втримується в ньому.

Волокнисті тумановловлювачі поділяють на низькошвидкісні та високошвидкісні. Перші та другі являють собою набір фільтруючих елементів. Фільтруючі елементи низькошвидкісного тумановловлювача містять у собі дві співосно розміщені циліндричні сітки із дроту діаметром 3,2 мм, приварені до дна вхідного патрубку. Простір між сітками заповнено тонким волокном діаметром ниток від 5 до 20 мкм із щільністю упаковки 100–400 кг/м<sup>3</sup> і товщиною шару від 0,03 до 0,1 м. Волокна виготовляють з спеціальних стекел або поліпропілену, поліефірів, полівінілхлориду, фторопласту та інших матеріалів.

Фільтруючі елементи закріплюють на трубній решітці в корпусі колони (до 50–70 елементів). Тумановловлювачі працюють при швидкості газу  $V, \leq 0,2 \text{ м/с}$  і мають продуктивність до 180000 м<sup>3</sup>/год [10].

Високошвидкісні тумановловлювачі виконують у вигляді плоских елементів, заповнених пропіленою повстю. Їх можна використовувати для уловлювання туманів кислот ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $H_3PO_4$ ) і ков-

центрованих лугів. Повість випускають із ниток діаметром 20, 30, 50 і 70 мкм.

Найчастіше застосовують двоступінчасті установки (з різними за конструкцією фільтрами), які можуть бути двох типів. В апаратах першого типу головний фільтр призначений для уловлювання грубих частинок і зниження концентрації туману. Другий фільтр служить для очистки від високодисперсних частинок. В установках другого типу перший фільтр є агломератом, в якому осаджуються частинки всіх розмірів, а вловлена рідина виноситься потоком газу у вигляді грубих крапель, що надходять у другий фільтр-бризковловлювач. У фільтрах-бризковловлювачах використовують повість із ниток діаметром 70 мкм.

При швидкості фільтрування 1,5–1,7 м/с опір становить 0,5 кПа, а ефективність очистки для частинок понад 3 мкм – близько 100 %.

Фільтри для очистки аспіраційного повітря від частинок туману хромової і сірчаної кислоти мають продуктивність від 2 до 60 тис. м<sup>3</sup>/год. При швидкості фільтрації 3–3,5 м/с ефективність очистки складає 96–99,5 %, опір фільтрів 150–500 Па.

### *2.2.5. Фільтри для вловлювання масла*

Для уловлювання масла розроблені фільтри з обертовим циліндричним фільтруючим елементом, що забезпечує ефективну і неперервну регенерацію шару від вловлювання масла. Продуктивність таких фільтрів від 500 до 1500 м<sup>3</sup>/год, ефективність очистки становить 85–94 %.

Для очистки від грубодисперсних забруднень водяних бриз використовують краплевловлювачі, які складаються із пакетів металевих сіток, легованих сіток, сплавів на основі титану і інших корозійностійких матеріалів. Сітки (з діаметром дроту 0,2–0,3 мм) гофрують, складають у пакети товщиною від 50 до 300 мм і як сепаратори встановлюють в колоні. Для підвищення ефективності уловлювання туману передбачають два ступеня сіткових сепараторів. Сепаратори ефективно працюють при концентрації пари в газах не більше 100–120 г/м<sup>3</sup>. Сітки можуть бути виготовлені також із фторопласту і поліпропілену.

Для уловлювання туману кислот використовують мокрі електрофільтри. За принципом дії вони не відрізняються від сухих електрофільтрів. Наприклад, електрофільтр КТ-7, який застосовується для уловлення туману сірчаної кислоти, має по 144 коронуючих і осаджувальних електродів. Він працює при тиску 500 кПа і температурі газу 160 °С.

### Контрольні запитання та завдання

1. Наведіть методи очистки відпрацьованих газів?
2. Які найбільш ефективні методи очистки відпрацьованих газів?
3. Що таке абсорбція?
4. Чим відрізняється абсорбція від адсорбції?
5. Що таке термічна нейтралізація відпрацьованих газів?
6. Назвіть пристрої очистки відпрацьованих промислових газів.
7. Коли застосовуються біохімічні методи очистки відпрацьованих газів?
8. На скільки класів поділяються фільтри?
9. Опишіть будову і принцип дії електрофільтра?
10. За якими ознаками розрізняють електрофільтри?
11. Які фільтри застосовують для уловлювання туманів?
12. Опишіть і назвіть конструктивні особливості фільтрів для вловлювання масла.



### 3. АБСОРБЦІЙНІ МЕТОДИ ОЧИСТКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ

#### 3.1. Теоретичні основи абсорбції

Рівновага в системі газ – рідина. Під час абсорбції відбувається взаємодія між газом і розчином, в якому втримується речовина, яка взаємодіє з цим газом. Іноді розчинюючий газ взаємодіє безпосередньо з розчинником. Дослідні дані з розчинності газів у рідинах наведені в довідниках. Коли концентрація розчиненого газу мала, а температура і тиск далекі від критичних значень, рівновага в системах газ – рідина визначається законом Генрі:

$$P_i = H_i \cdot x_i \quad \text{або} \quad y_i^* = \left( \frac{H_i}{P} \right) x_i = K x_i, \quad (3.1)$$

де  $P_i$  – парціальний тиск  $i$ -го компонента в газах під час рівноваги;  $H_i$  – константа Генрі  $i$ -го компонента, наявна розмірність тиску;  $x_i$  – молярна частка  $i$ -го компонента в рідині;  $y_i^*$  – молярна частка  $i$ -го компонента в газовій фазі під час рівноваги;  $P$  – загальний тиск;  $K = H_i/P$  – безрозмірна константа.

Константа Генрі збільшується зі зростанням температури, при чому зберігається співвідношення:

$$d \ln H_i / d(1/T) = \Delta H / R, \quad (3.2)$$

де  $R$  – універсальна газова постійна;  $T$  – температура;  $\Delta H$  – теплота абсорбції.

Коли газ вступає в розчині у хімічну реакцію, закон Генрі слід застосувати не до загальної концентрації розчиненого газу, а до концентрації непрореагованого газу.

*Кінетичні закономірності.* Залежно від особливостей взаємодії поглинача і компонента, який добувають із газової суміші, абсорбційні методи поділяються на методи, що базуються на закономірностях фізичної абсорбції, і методи абсорбції, які супроводжують хімічну реакцію в рідкій фазі.

У процесах фізичної абсорбції перенесення в межах фази визначається рівняннями масовіддачі:

$$G_A = \beta_r F(y - y_p); \quad G_A = \beta_x F(x_p - x). \quad (3.3)$$

Перенесення речовини з одної фази в іншу описується рівнянням масопередачі:

$$G_A = K_r F(y - y^*); \quad G_A = K_x F(x^* - x). \quad (3.4)$$

Зв'язок коефіцієнта масопередачі з коефіцієнтом масовіддачі:

$$\frac{1}{K_r} = \left( \frac{1}{\beta_r} \right) + \left( \frac{m}{\beta_x} \right); \quad \frac{1}{K_x} = \left( \frac{1}{\beta_r} m \right) + \left( \frac{1}{\beta_x} \right), \quad (3.5)$$

де  $G_A$  – кількість речовини, яка переноситься за одиницю часу при фізичній абсорбції, кмоль/год;  $\beta_r$  і  $\beta_x$  – коефіцієнти масовіддачі відповідно в газовій і рідкій фазах, м/г;  $F$  – поверхня контакту фаз, м<sup>2</sup>;  $y$  і  $x$  – концентрації компонента, який передається в газовій і рідкій фазах, кмоль/м<sup>3</sup>;  $y_p$ ,  $x_p$  – концентрації компонента, який передається на межі поділу фаз в газі і рідині, кмоль/м<sup>3</sup>;  $K_r$ ,  $K_x$  – коефіцієнти масопередачі, віднесені до концентрації в газовій і рідкій фазах, м/год;  $y^*$  – концентрація компонента в газі, рівноваги з концентрацією газу, кмоль/м<sup>3</sup>;  $x$  – концентрація компонента в рідині, врівноважена з концентрацією газу, кмоль/м<sup>3</sup>;  $m$  – константа фазової рівноваги ( $y_p = mx_p$ ).

У системах з високою розчинністю  $m$  наближається до 0, тому  $K_r \approx \beta_r$ . Отже, у такій системі газ – рідина весь опір масопередачі сконцентрований на боці газу. При малій розчинності газу в рідині  $m$  має велике значення, тому  $K_x \approx \beta_x$ . В такому разі весь опір масопередачі сконцентрований в рідкій фазі. Оскільки величина  $\beta_r$  значно більша, ніж  $\beta_x$ , то процес абсорбції відбуватиметься швидше в системі з дифузійним опором масопередачі в газовій фазі, розміри апарата в цьому випадку будуть менші.

Під час хімічної реакції в рідкій фазі компонент, який адсорбує, вступає в реакцію з поглиначем. Зростає градієнт концентрації біля поверхні поділу, порівняно з фізичною абсорбцією швидкість поглинання збільшується. При цьому чим більша швидкість хімічної реакції, тим більше прискорення абсорбції. Воно може бути враховане збільшенням коефіцієнта масовіддачі в рідкій фазі, якщо рухому силу вважати такою самою, як і при фізичній абсорбції, або збільшенням рухомої сили при рівновазі коефіцієнтів масовіддачі в рідкій фазі для фізичної абсорбції і хемосорбції.

Рівняння масовіддачі при хемосорбції: має такий вигляд:

$$G_A' - \beta_x' F \Delta x = \beta_x F (\Delta x + \sigma). \quad (3.6)$$

Коефіцієнт прискорення абсорбції в рідкій фазі під час хімічної реакції

$$Ж = \frac{\beta_x'}{\beta_x} = 1 + \frac{\sigma}{\Delta x}. \quad (3.7)$$

Зв'язок коефіцієнта масопередачі з коефіцієнтом масовіддачі при хемосорбції визначається рівняннями:

$$\frac{1}{K_r'} = \frac{1}{\beta_r} + \frac{m_1}{\beta_{ж'}}; \quad \frac{1}{K_{ж'}} = \frac{1}{\beta_r m_1} + \frac{1}{\beta_{ж'}} \quad (3.8)$$

де  $\Delta_{ж}$  – рухома сила абсорбції;  $m_1$  – константа газової рівноваги для фізичної абсорбції з поправкою на іонну силу розчину;  $\sigma$  – величина, на яку підвищується рухома сила в рідкій фазі під час хімічної реакції.

Тут значення із штрихом відповідають параметрам абсорбції, яке супроводжує хімічну реакцію.

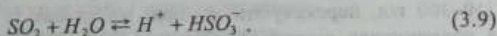
Коефіцієнт прискорення залежить від швидкості хімічної реакції і ступеня турбулізації рідини. Незворотна хімічна реакція в рідкій фазі приводить до нульового значення рівновзваженого парціального тиску газу в широкому діапазоні концентрації. У випадку швидкої незворотної реакції між розчинним газом і хімічним реагентом, розчиненим в рідкому стані, або самого рідкого стану як реагентом  $m$  має невелике значення.

Відносний опір газового і рідкого стану в процесі дифузії при абсорбції, яка супроводжується хімічною реакцією, є функцією не тільки коефіцієнта дифузії розчинного газу в газовому і рідкому стані, розчинності газу і часу проникнення, але і концентрації реагента, який не прореагував у рідкому стані, і швидкості реакції.

### 3.2. Очистка газів від діоксиду сірки

Для очистки відпрацьованих газів від діоксиду сірки запропоновано велику кількість хемосорбційних методів, однак на практиці застосовують лише деякі з них. Це пов'язано з тим, щоб об'єми відпрацьованих газів значні, а концентрація в них  $SO_2$  мала, гази характеризуються високою температурою і значним вмістом пилу. Для абсорбції можуть бути використані вода, водяні розчини і суспензії солей лужних і лужноземельних металів.

*Абсорбція водою.* Абсорбція водою діоксиду сірки супроводжується реакцією:



Розчинність  $SO_2$  у воді дуже мала. Залежність між загальною концентрацією  $SO_2$  в розчині і зрівноваженим тиском  $P_{SO_2}^*$  виражається формулою:

$$C = \frac{P_{SO_2}^*}{m_{pc}} + \sqrt{\left(\frac{K}{m_p c}\right) P_{SO_2}^*} \quad (3.10)$$

де  $P_{SO_2}^*$  – рівноважний тиск  $SO_2$ ;  $m_{pc}$  – константа станової рівноваги для  $SO_2$ ,  $m^3 \times Pa/kmоль$ ;  $K$  – константа рівноваженої реакції.

Рівноважені концентрації для системи діоксиду сірки – повітря – вода наведені нижче:

Парціальний тиск $P$ , Па	66,65	160	426	1133	1880	3470	5060	7880	12250
Концентрація $SO_2$ г/100г води	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5

Під час абсорбції  $SO_2$  водяний процес лімітується дифузійним опром з боку газу і рідини. Він може бути проведений в абсорберах різної конструкції.

У зв'язку з низькою розчинністю діоксиду сірки у воді для очистки потрібна велика її витрата і абсорбери з великими об'ємами. Видалення  $SO_2$  із розчину проводять при нагріванні його до  $100^\circ C$ . Таким чином, процес пов'язаний з великими енерговитратами.

### 3.3. Нерекупераційні методи очистки відірацьованих газів

Для приготування суспензії застосовують подрібнений вапняк із розміром частинок  $0,1$  мм. Склад суспензії  $T : Ж = 1 : 10$ . Запропоновано кілька схем очистки газів. Найпростіша з утворенням шламу. Абсорбер зрошується суспензією з  $pH = 6-6,2$ . Шлам із абсорбера частково надходить в циркуляційний збірник, куди подається свіжий вапняк, а частково спрямовується на відокремлення води в центрифугу або на фільтр. Ступінь очистки досягає  $85\%$ . Коефіцієнт використання вапна  $= 50\%$ .

На електростанціях потужністю  $1000$  МВт щорічно утворюється шламу  $\approx 780$  т/рік на  $1$  МВт. Шлам містить сульфат кальцію і до  $65\%$  води. Сульфат кальцію дрібно кристалевий, гігроскопічний і здатний поглинати кисень. В основному шлам закопують у спеціально відведених місцях. Для цього суспензію згущують до вмісту твердої фази  $250-300$  г/л, перекачують помпою по трубах із полімерних матеріалів в накопичувач шламу, після чого відбувається процес захоронення.

Намітились деякі шляхи переробки шламу. В США розроблений процес змішування шламу із попелом і спецдомішками. Суміш сушать; утворений продукт є стабільним та інертним, застосовується в дорожньому будівництві.

Виробництво сульфату кальцію (гіпсу) з шламу складається з таких стадій:

1. Коригування рН сірчаної кислоти.
2. Окислення сульфїту в сульфат повітрям при підвищених тисках.
3. Відстоювання.
4. Центрифугування.

Окислення шламу економічно виправдане навіть у тих випадках, коли випуск товарного гіпсу не передбачений, оскільки швидкість зневоднення окисленого шламу значно вища, ніж неокисленого, що дає змогу скоротити витрати на обладнання. Запропоновані одноступінчасті та двоступінчасті схеми очистки з окисленням сульфїту кальцію, який міститься в шламі, в сульфат.

*Недоліки* вапняних і вапнякових методів полягають у тому, що відбувається заростання систем шляхом відкладення гіпсу на стінках, ржавіння і зношення обладнання, значний бризковиніс із абсорберів, утворення осадів. Для усунення відкладів  $\text{CaSO}_4$  передбачають: підвищення відношення рідина – газ з метою зменшення перенасичення розчину сульфїтом кальцію; рециркуляцію твердого сульфату кальцію з поглинаючою рідиною для утворення центрів кристалізації; збільшення часу витримки рідини, яка циркулює зовні абсорбера, для закінчення процесів кристалізації, підтримання необхідного рН розчину з метою зменшення показника окислення кальцію в сульфат, пропускання розчину, який втримує кристали  $\text{CaSO}_4$  через осад сульфїту кальцію для зменшення показника насичення розчину по гіпсу, додавання іонів  $\text{Cl}^-$  до рідини, що підвищує розчинність кальцієвих солей і тим самим зменшує заростання апаратів.

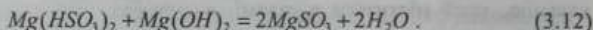
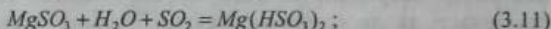
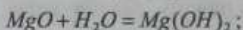
Усунення корозій і ерозій матеріалів обладнання вирішується шляхом вибору відповідних матеріалів і антикорозійного покриття, наприклад, використання різних сплавів, обгумовування тощо. Для підвищення інтенсивності масообміну газ – рідина і зменшення відходів у поглинач додають іони магнію, хлору і карбонових кислот. У присутності цих іонів зростає показник використання поглинача і цим самим скорочується кількість відходів.

### 3.4. Рекупераційні методи очистки з регенерацією хемосорбентів

Такі методи очистки передбачають, що поглинач регенерують і знову використовують для очистки, а компонент, який добувають, переробляють у товарні продукти, які з'єднані з сіркою: сірчану кислоту, елементну сірку, рідкий діоксид сірки і сульфати. Методи класифікують за типом хемосорбентів.

*Магnezитовий метод.* Діоксид сірки у цьому випадку поглинають оксидгидроксидом магнію. В процесі хемосорбції утворюються кристалогідрати, сульфіти магнію, які сушать, а потім термічно розкладають на  $SO_2$  – газ, який містить і оксид магнію. Газ переробляють в сірчану кислоту, а оксид магнію повертають на абсорбцію.

В абсорбері відбуваються наступні реакції:



Розчинність сульфіту магнію у воді обмежена, надлишок його у воді  $MgSO_3 \cdot 6H_2O$  і  $MgSO_3 \cdot 3H_2O$  випадає в осад.

Димові гази надходять в абсорбер Вентурі, який зрощується циркулюючою суспензією. Відношення Т:Ж в суспензії 1 : 10, рН суспензії на вході 6,8–7,5, а на виході із абсорбера 5,5–6. Склад циркулюючої суспензії ( %):  $MgO$  – 1,4;  $MgSO_3$  – 6,7;  $MgSO_4$  – 12,4; вода і добавки – 79,65 %. В абсорбері, крім сульфіту, утворюється деяка кількість сульфату:



Утворення сульфату не бажане, оскільки для його розпаду необхідна підвищена температура (1200–1300 °С). За таких умов утворюється перепалений  $MgO$ , який має малу теплотворну здатність щодо  $SO_2$ . Для усунення утворення сульфату необхідно використовувати інгібітори окислення або проводити процес в абсорберах упродовж малого часу контакту фаз газ – рідина. Другий шлях – проводити обпалення сульфату в присутності відновлювачів (коксу, метану, оксиду, вуглецю). У цьому випадку сульфат відновлюється в сульфід [13].

Із нейтралізатора частину суспензії виводять на центрифугу для відділення кристалогідратів солей магнію. Зневоднення солей проводять в сушарках барабанного типу, для спалювання в грубці використовують мазут. Склад продукту після сушки ( %):  $MgO$  – 2,6;  $MgSO_3$  – 65,0;  $MgSO_4$  – 11,8;  $H_2O$  – 20,6. Безводні кристали обпалюють в обертових печах або печах з теплоносієм киплячого шару при 900 °С, в піч додають кокс. При цьому відбувається реакція:



Концентрація  $SO_2$  в газі, який виходить із печі, 7–15 %. Газ охолоджують, очищують від пилу і сірчаноокислого туману та направляють на переробку в сірчану кислоту.

Вивантажений із печі продукт містить 86,1 %  $MgO$  і 8,4 %  $MgSO_4$ . Його охолоджують до 120 °С повітрям, яке йде на згоряння мазуту в грубках, після чого відправляють на абсорбцію.

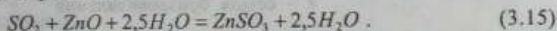
Переваги магnezитового методу:

1. Можливість очищувати горючі гази без попереднього охолодження.
2. Одержання як продукту рекуперації сірчаної кислоти.
3. Доступність і дешевизна хемосорбенту, висока ефективність очистки.

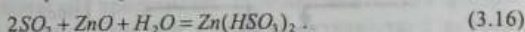
Недоліки:

1. Складність технологічної схеми.
2. Неповний розпад сульфату магнію при обпаленні.
3. Значні витрати оксиду магнію при регенерації.

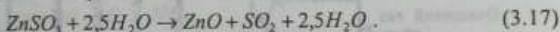
Цинковий метод. Адсорбентом служить суспензія оксиду цинку, при цьому відбувається реакція:



При великій концентрації  $O_2$  в газі може відбуватися реакція:



Сульфід цинку, який утворився, нерозчинний у воді, його відділяють в гідроциклонах, а потім сушать і обпалюють при 350 °С. Сульфід цинку розкладається за реакцією:



Діоксид сірки, який утворився, переробляють, а оксид цинку повертають на абсорбцію.

Перевагою методу є можливість проводити процес очистки при високій температурі (200–250 °С).

Недолік – утворення сульфату цинку, який економічно не варто піддавати регенерації, а необхідно безперервно виводити із системи та додавати до неї еквівалентну кількість діоксиду цинку.

### 3.5. Пристрої проведення процесу абсорбції

Для проведення процесу абсорбції діоксиду сірки використовують різні за конструкцією абсорбери. Вони повинні задовольняти наступні вимоги: бути високоефективними і мати пропускну здатність по газу, низький гідравлічний опір (до 3 кПа), бути простими за конструкцією і вигідними при експлуатації, відзначатися низькою металомісткістю, не забиватися осадам, який утворюється у процесі абсорбції.

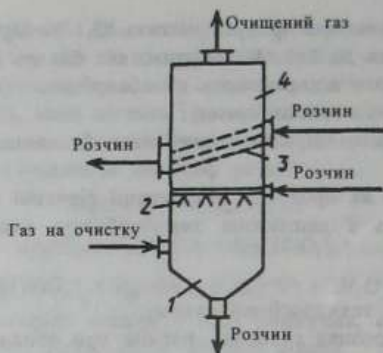


Рис. 3.1, а. Абсорбер типу СМ:  
 1 – секція очистки газу; 2 – форсунка; 3 – контактні тарілки;  
 4 – секція бризковидалення

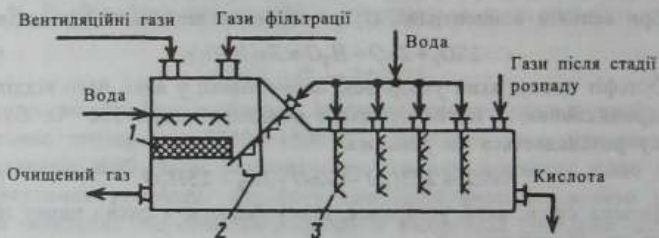


Рис. 3.1, б. Схема горизонтального абсорбера:  
 1 – насадка; 2 – перегородка; 3 – розпилюючий пристрій

На практиці найчастіше використовують пустотілі абсорбери з форсунками і скрубери Вентурі, одноступінчасті та двоступінчасті. Вдосконалення їх конструктивних особливостей відбувається під час утворення апаратів з мінімальною внутрішньою поверхнею.

Високою ефективністю і простотою в експлуатації відзначається абсорбер типу СМ (рис. 3.1, а), який поєднує пустотілу секцію з форсунками і секцію з барботажними тарілками.

Досліджуються також абсорбери з рухомою кульовою насадкою із поліетилену або гуми. Перспективними є абсорбери з великодірчастими тарілками. Схема горизонтального абсорбера показана на рис. 3.1, б.



### 3.6. Очищення газів від оксидів азоту

Відпрацьовані гази, в яких міститься оксид азоту, утворюються на деяких виробництвах хімічної промисловості, у процесах нафтоенергетики, при спалюванні палива.

Відомі наступні сполуки азоту з киснем:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_6$ . Оксид діазоту  $N_2O$  при невисоких температурах не вступає в реакції. При високих температурах розпадається на азот і кисень. Повна дисоціація настає при 900 °С. Оксид азоту  $NO$  погано розчинюється у воді, солях і органічних сполуках. Однак з солями двовалентного заліза, міді, марганцю, нікелю утворює комплексні сполуки, які досить легко розкладаються під час нагрівання. Діоксид азоту  $NO_2$  утворюється у результаті окислення оксиду азоту киснем. З водою легко утворює азотну кислоту. Триоксид азоту  $N_2O_3$  існує тільки при низьких температурах.

Тетроксид азоту  $N_2O_4$  утворюється полімеризацією діоксиду азоту і є сильним окислювачем.

На практиці здебільшого з відпрацьованими газами викидаються  $NO$  і  $NO_2$  при їх одночасній присутності. Основна складність абсорбційних процесів пов'язана з низькою хімічною активністю і розчинністю оксиду азоту. Існує декілька шляхів вирішення цієї проблеми:

1. Повне окислення  $NO$  і  $NO_2$  в газовій фазі.
2. Часткове окислення  $NO$  в  $NO_2$ , що приводить до утворення еквімолекулярної суміші  $NO$  і  $NO_2$ .
3. Використання селективних абсорбентів.
4. Окислення в рідкій фазі або використання рідиннофазних катализаторів абсорбції і переведення  $NO$  в хімічноактивні сполуки.

У промисловості використовують метод гомогенного окислення  $NO$  в газовій фазі киснем. Процес інтенсифікується додаванням кисню в газову фазу, але це пов'язано з великими його витратами, позаяк тільки 1 % кисню вступає в реакцію з  $NO$ , решта викидається в атмосферу. Швидкість реакції окислення азоту газоподібним киснем збільшується у присутності катализаторів. Найбільш активним є гопкаліт (при температурі 120 °С).

Інтенсифікація процесів окислення і абсорбції оксидів азоту можлива також шляхом збільшення швидкості окислення  $NO$  в рідкій фазі у двох варіантах: окислення киснем і озоном в рідкій фазі або одночасне окислення та поглинання рідкими окислювачами. Швидкість розчинення газоподібних окислювачів (кисню й озону) в рідкій фазі залежить від температури, тиску, концентрації компонентів, величини міжфазної поверхні, турбулентності потоків.

Розчинення кисню й озону в рідкій фазі – повільний процес і лімітує процес окислення  $NO$ . При використанні рідких окислювачів стадія розчинення не є лімітуючою.

Для процесу окислення  $NO$  були вивчені наступні окислювачі:  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $KBrO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ,  $Na_2Cr_2O_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ . Із них найбільш активним окислювачем є розчин  $KBrO_3$ , трохи меншу окислюючу активність мають  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$  і  $H_2O_2$ .

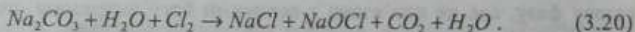
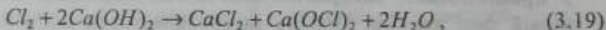
Для абсорбції оксидів азоту використовують воду, розчини лугів і селективні сорбенти, кислоти й окислювачі.

### 3.7. Очистка повітря від хлору і його сполук

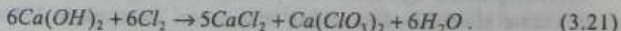
Утворення промислових відпрацьованих газів і вентиляційних викидів, які містять хлор, хлорид водню і хлорорганічні речовини, характерно для багатьох виробництв: одержання хлору і лугів методом електролізу кухонної солі, одержання металічного магнію методом електролізу хлориду, переробки кольорових металів методом хлоруючого опалення, одержання соляної кислоти і хлорвмісних неорганічних і органічних речовин. Останнім часом джерелами виділення  $HCl$  стали апарати спалювання хлорвмісних відходів.

Для абсорбції хлору хлорвмісних речовин використовують воду, водяні розчини лужних і органічних речовин, водяні суспензії і органічні розчинники.

Взаємодія хлору з розчинами лугів характеризується такими реакціями:



Найбільше практичне значення мають розчин  $NaOH$  (100–150 г/л) і водяна суспензія  $Ca(OH)_2$  (100–110 г/л). Під час хлору гідроксидом кальцію (вапняним молоком) при 80–95 °С в основному утворюються хлорид і хлорат кальцію:



Хлорати, які утворюються в процесі очистки, можуть бути використані для знезараження стічних вод або піддаватися термokatалітичному розпаду під дією “гострої” пари:



Процес можна проводити в абсорберах будь-якої конструкції. Показник очистки газів досягає 70–90 %.

Вапняний метод має ряд *переваг*: невелика вартість і доступність реагенту, не потрібно досконалого захисту обладнання від корозії, оскільки середовище лужне.

*Недоліками* способу є невеликий показник очистки, недостатній показник використання абсорбера, позаяк частина його витрачається на підтримання необхідної лужності розчину.

При використанні розчинів  $\text{NaOH}$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ефективність очистки збільшується до 90–98 % [14].

Ефективними абсорбентами хлору є тетрахлориди вуглецю ( $\text{CCl}_4$ ) і титану ( $\text{TiCl}_4$ ), хлориди сірки. При використанні  $\text{CCl}_4$  процес очистки проводять так: абгази, які містять 0,5–5,0 % хлору, розчиняють повітрям і подають в абсорбційну колону, яка працює під тиском  $(1,5\text{--}2,0) \cdot 10^5$  Па. Перед абсорбцією газу охолоджують розсолем. Абсорбція відбувається в насадній частині абсорбера, охолодженого до  $(-15) - (-20)$  °С тетрахлоридом вуглецю. Очищений газ викидають в атмосферу або спрямовують на доочистку, а відпрацьований поглинаючий розчин йде на регенерацію.

Запропонований спосіб поглинання хлору водяними розчинами лігносульфітату з концентрацією від 6 до 25 %. При абсорбції досягається також ефективність, як і при поглинанні вапняним молоком. Відпрацьований розчин переробляють в іонообмінний сорбент.

*Недолік* процесу – більш висока агресивність розчину порівняно з абсорбцією вапняним молоком.

На деяких підприємствах кольорової металургії для очищення газів від хлору використовують розчин хлориду заліза, який одержують розчиненням залізної стружки в соляній кислоті. При абсорбції хлору  $\text{FeCl}_2$  переходить в  $\text{FeCl}_3$ , який є товарним продуктом.

Хлорид водню дуже добре поглинається водою, тому її здебільшого використовують як абсорбент, наприклад, у виробництві соляної кислоти. Для очистки відпрацьованих газів від  $\text{HCl}$  застосовують воду та лужні розчини.

### 3.8. Очистка повітря від оксиду вуглецю

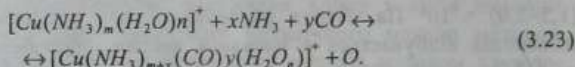
Оксид вуглецю є високотоксичним газом. Гранично допустимі концентрації його: в робочій зоні –  $20 \text{ мг/м}^3$ , в атмосфері (максимально одноразова) –  $3 \text{ кг/м}^3$ , середньодобова –  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Оксид вуглецю утворюється при неповному згоранні речовин, які утримують вуглець. Він входить до складу газів, які виділяються в процесі виплавки та переробки чорних і кольорових металів, вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання, газів, утворених при вибухових роботах.

Для очистки газів від оксиду вуглецю використовують абсорбцію або промивання газу рідким азотом. Абсорбцію проводять також водно-аміачним розчином закисних солей ацетату, формиату або карбонату міді.

### 3.9. Мідно-аміачна очистка

При застосуванні мідно-аміачних розчинів (табл.3.1) утворюються комплексні мідно-аміачні сполуки оксиду вуглецю:



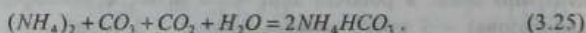
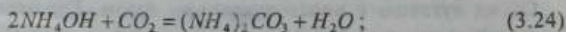
Таблиця 3.1

Склад мідно-аміачних розчинів (г/л)

Компонент	Розчин		
	карбонатний	формиатний	ацетатний
Cu <sup>+</sup>	77–90	125	128–137
Cu <sup>2+</sup>	16–18	19	17–19
Cu (заг)	93–108	145	148–154
NH <sub>3</sub>	90–114	150	153–164
<b>Кислоти:</b>			
мурашина	–	55–75	–
вугільна	120–140	90–110	110–125
оцтова	–	–	135–170

Показово, що найбільш вірогідною формою існування одновалентної міді є іон  $[Cu(NH_3)_2 \cdot 2H_2O]^+$ , утворений з CO іон  $[Cu(NH_3)_2 \cdot CO \times H_2O]^+$  з виділенням одного моля води.

Розчин має слаболужний характер, тому одночасно поглинається і діоксид вуглецю:



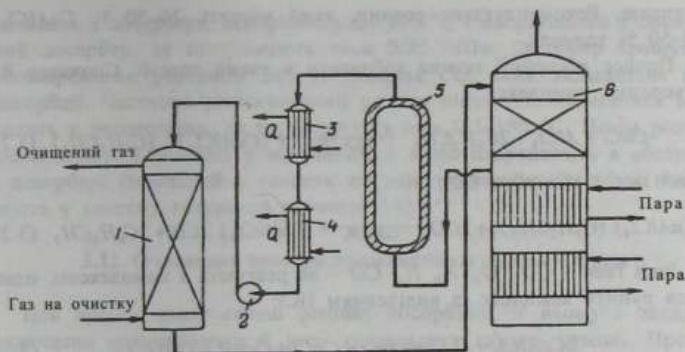


Рис. 3.2. Схема установки очистки газів від діоксиду вуглецю мідно-аміачним розчином:  
 1 – абсорбер; 2 – помпа; 3 – водяний холодильник;  
 4 – аміачний холодильник; 5 – місткість; 6 – десорбер

Абсорбційна здатність розчину збільшується з підвищенням концентрації одновалентної міді, тиском  $CO$  і зменшенням температури абсорбції. Співвідношення вільних аміаку і діоксиду вуглецю в розчині також впливає на поглинаючу здатність розчину. Схема процесу показана на рис. 3.2.

Для забезпечення глибокої очистки абсорбцію проводять під тиском 11,8–31,4 МПа при температурі розчину 0–20 °С. Розчин регенерують нагріванням його парою до температури 80 °С. Регенований розчин повертається в абсорбер, а газ – на переробку.

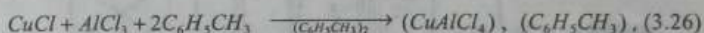
Додавання до розчину метанолу, етанолу, етиленгліколю або гліцерину збільшує його абсорбційну здатність, знижує парціальний тиск оксиду і діоксиду вуглецю над розчином, що дає змогу вести процес очищення газів під меншим тиском.

### 3.10. Абсорбція оксиду вуглецю мідь-алюміній-хлоридними розчинами

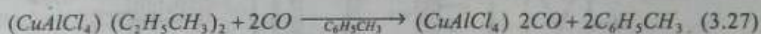
Цей метод застосовують за наявності в газі кисню та великих кількостей діоксиду вуглецю. Процес полягає в хімічній абсорбції оксиду вуглецю розчином змішаної солі тетрахлориду міді й алюмінію в різних ароматичних вуглеводнях з утворенням комплексу з оксидом

вуглецю. Рекомендується розчин, який містить 20–50 %  $CuAlCl_4$  і 80–50 % толуолу.

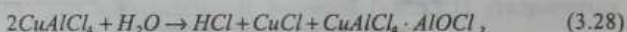
Процес абсорбції можна зобразити в такий спосіб. Спочатку йде утворення комплексу:



який потім абсорбує CO:



Інші гази –  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$  – не реагують з комплексом, однак вода руйнує комплекс із виділенням HCl:



тому перед абсорбцією газ повинен бути осушений, що є недоліком процесу. Схема процесу показана на рис. 3.3.

Попередньо осушений газ подають в абсорбер, що зрошується регенерованим розчином. Насичений оксидом вуглецю розчин, що

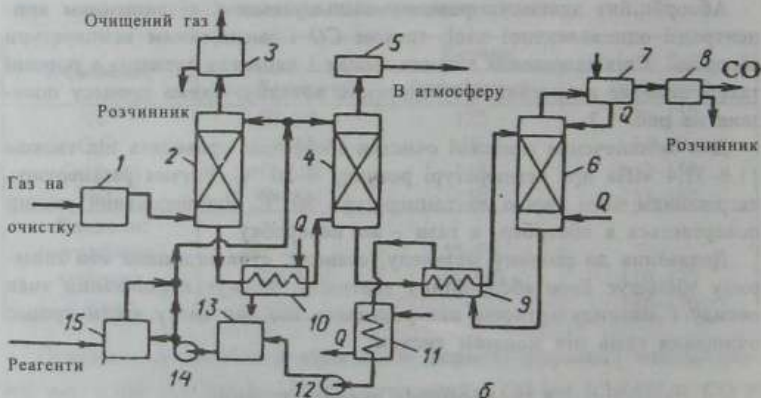


Рис. 3.3. Схема установки очистки газів від діоксиду вуглецю мідь-алюміній-хлоридним розчином:

- 1 – блок осушки газу; 2 – абсорбер; 3–8 – блоки виділення парів толуолу;
- 4 – проміжний десорбер; 5 – вакуум-насос; 6 – регенератор;
- 7, 11 – холодильники; 9, 10 – теплообмінники; 12, 14 – помпи;
- 13 – місткість для розчину; 15 – місткість для приготування розчину

виходить з абсорбера, підігрівають до 100 °С і направляють в проміжний десорбер, де підтримують тиск 0,25 МПа. Десорбер зрошують регенованим розчином для поглинання CO, який виділяється при десорбції. Частково регенований розчин після теплообмінника надходить у регенератор, де регенується при 135–180 °С. Потім розчин охолоджують і подають у відстійник, з якого направляють в абсорбер і десорбер. Виділений з газових потоків розчинник (толуол) повертають у систему готування розчину [14].

### 3.11. Очищення повітря промиванням рідким азотом

Цей процес являє собою фізичну абсорбцію. У ньому з оксидом одночасно поглинаються й інші компоненти газової суміші. Процес очищення, який застосовується в азотній промисловості, складається з трьох стадій: попереднього охолодження і сушіння вихідного газу; глибокого охолодження газу і часткової конденсації компонентів; відмивання газів від оксиду вуглецю, кисню, метану тощо. Абсорбцію оксиду вуглецю звичайно ведуть у колонах тарілчастого типу. Холод, необхідний для створення в установках низьких температур, утворюється холодильними установками. Витрата рідкого азоту на абсорбцію оксиду вуглецю за інших рівних умов залежить не тільки від концентрації CO в газі, але і від вмісту домішок інших газів, а також від температури і тиску. При збільшенні концентрації оксиду вуглецю в початковому газі (при постійному тиску) витрати рідкого азоту неістотно збільшуються, оскільки розчинність CO зростає майже пропорційно парціальному тиску.

Зі збільшенням тиску витрата рідкого азоту зменшується, особливо різко – при тиску більше 1мПа. Підвищення температури приводить до значного збільшення витрат рідкого азоту на промивання. Мінімальна витрата рідкого азоту, необхідна для промивання наведена в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Мінімальна витрата рідкого азоту (м<sup>3</sup>), яка необхідна для промивання 150 м<sup>3</sup> газу, що містить 6 % CO

Температура, К	Тиск, 10 <sup>5</sup> Па				
	11,76	19,6	25,5	34,3	49,0
90	26	24	23	27	25
83	15	13	14	17	18
78	16	13	12	13	16

Число тарілок  $n$ , необхідних для відмивання азотоводневої суміші, встановлюється згідно з формулою:

$$n = \left[ \frac{\lg(A - \eta)/(1 - \eta)}{\lg A} \right] - 1, \quad (3.29)$$

де  $A$  – абсорбційний фактор  $A = L/K_p V$ ; ( $L$  – кількість поглинання, моль;  $K_p$  – константа рівноваги;  $V$  – кількість нерозчинних газів, моль);  $\eta$  – ступінь добування оксиду вуглецю.

Для промивання газів азотом у промисловості використовують агрегати продуктивністю по газу 20 і 32 тис. м<sup>3</sup>/год.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Дайте визначення теоретичній основі абсорбції.
2. Як називається пристрій, де відбувається процес абсорбції?
3. Що таке рекупераційні методи очистки відпрацьованих газів?
4. Назвіть різницю між нерекупераційними і рекупераційними методами очистки відпрацьованих газів.
5. Опишіть конструктивні особливості апаратів для проведення процесу абсорбції.
6. Які речовини є ефективними абсорбентами хлору?
7. Яка гранично допустима концентрація оксиду вуглецю можлива в робочій зоні?
8. Що таке фізична абсорбція?
9. З кількох стадій складається процес очищення вихідного газу, який застосовується в азотній промисловості?
10. Опишіть технологічний процес очистки повітря від оксиду вуглецю.



## 4. АДСОРБЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ

### 4.1. Адсорбційні методи очистки відпрацьованих газів

Адсорбційні методи використовують для очищення газів з невисоким вмістом газоподібних і пароподібних домішок. На відміну від абсорбційних методів, вони дають змогу проводити очищення газів при підвищених температурах і тисках.

Цільовий компонент, який перебуває в очищенні, що піддається газовій фазі, називають *адсорбтивом*, цей самий компонент в адсорбованому стані – *адсорбатом*.

Розрізняють фізичну і хімічну адсорбцію (хемосорбцію). При фізичній адсорбції молекули газів і парів, які поглинаються, утримуються силами Валь дер Вальса, на поверхні адсорбента при хемосорбції – утворюються новохімічні сполуки.

Як адсорбенти використовують пористі матеріали з високорозвиненою внутрішньою поверхнею, які можуть мати синтетичне або природне походження.

Внутрішня структура найчастіше використовуваних промислових адсорбентів характеризується наявністю різних розмірів і форм порожнин або пор, серед яких розрізняють макро-, перехідні (мезо-) і мікропори. Сумарний обсяг останніх в одиниці маси або обсягу адсорбенту визначає у вирішенні завдань газоочистки як швидкість (інтенсивність) поглинання цільового компонента, так і адсорбційну здатність (величину адсорбції) твердим поглиначем цього компонента.

Сумарний обсяг мікропор звичайно не перевищує  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Їхні розміри умовно обмежені величиною ефективного радіуса  $r_{ef} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  і в порівнянні з  $r_{ef}$  молекул, які адсорбуються. Характерною рисою адсорбції в мікропорах у цьому зв'язку є заповнення їхнього обсягу молекулами, які адсорбуються.

Перехідні пори характеризуються величинами ефективних радіусів від  $1,5 \cdot 10^{-9}$  до  $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . На відміну від мікропор, у них можлива шарова моно- або полімолекулярна адсорбція, оскільки адсорбційні сили тут не перекривають всього об'єму перехідних пор через невеликі поля їхньої дії. Завершення заповнення об'ємом перехідних пор відбувається за умов капілярної конденсації, викликаній зниженням тиску пари речовини, яка адсорбується, над увігнутих під дією сил поверхневого натягу меніском рідини в порах (капілярах). Віднесена до одиниці маси питома поверхня перехідних пор промислових адсорбентів звичайно перебуває в інтервалі  $10\text{--}400 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Макропори промислових адсорбентів мають розміри ефективних радіусів, що перевищують  $2 \cdot 10^{-7}$  м. Питома поверхня цього різновиду пор звичайно становить лише  $0,5-2$  м<sup>2</sup>/г, що визначає надзвичайно малу величину адсорбції на їхніх стінках. Капілярна конденсація в цих порах відсутня, макро- і перехідні пори виконують роль транспортних шляхів, які забезпечують при адсорбції доступ молекул, що поглинаються мікропорами, й евакуацію адсорбату при регенерації адсорбенту [20].

Основні типи промислових адсорбентів є змішано-простими матеріалами, однак відповідно до переважаючих у їхній структурі залежно від розміру пор вони можуть поділятися на мікро-, перехідно- і макропористі.

Пористі адсорбенти характеризуються величинами дійсної, можливої і насипної (гравіметричної) щільності. Дійсна щільність  $\rho_n$  виражає масу одиниці об'єму щільної (без пор) речовини адсорбенту:

$$\rho_n = \frac{G}{(V_1 - V_2)}, \quad (4.1)$$

де  $G$  – маса адсорбенту;  $V_1$  – об'єм адсорбенту з урахуванням пор;  $V_2$  – об'єм пор.

Можлива щільність  $\rho_x$  виражає відношення маси гранули адсорбенту до її об'єму. Насипна щільність  $\rho_n$  гранул адсорбенту виражає масу одиниці об'єму їх шару. Насипна і можлива щільність зв'язані з пористим шаром адсорбенту, що виражає частку вільного об'єму шару співвідношенням:

$$\rho_n = (1 - \epsilon) \rho_x. \quad (4.2)$$

Отже,

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_n}{\rho_x}. \quad (4.3)$$

Аналогічний вираз визначає пористість  $\epsilon$  гранул (зерен) адсорбенту:

$$\epsilon' = 1 - \frac{\rho_x}{\rho_n}. \quad (4.4)$$

Величину пористості шару визначає форма гранул адсорбенту і характер їхнього розміщення у шарі. Форма гранул промислових адсорбентів звичайно не є кулястою, тому у відповідних розрахунках використовують величину еквівалентного діаметра  $d_e$ :

$$d_e = \frac{6}{S_v}, \quad (4.5)$$

де  $S_v$  – питома геометрична поверхня одиниці об'єму, що представляє відношення величини поверхні гранул до їхнього об'єму  $V'$ .

До основних типів промислових адсорбентів відносять активоване вугілля, силікагелі, алюмогелі (активний оксид алюмінію), цеоліти й іоніти.

Активоване вугілля характеризується гідрофобністю (поганою сорбцією полярних речовин, до яких належить і вода). Ця властивість визначає широке їхнє використання під час рекупераційного санітарного очищення газів, які відходять з різноманітною вологістю.

Для адсорбції газів і парів використовують мікропористе гранульоване активоване вугілля. Промисловість випускає газове та рекупераційне активоване вугілля таких марок: АГ=2, СКТ, АР, СКТ=3, АРТ. Вугілля АГ=2 (марок А і Б) і АР (марок АР=А, АР=Б) одержують з кам'яновугільного пилу і смоли методом парогазової активації. Вугілля СКТ синтезують із торфу, а вугілля СКТ-3 і АРТ (марок АРТ=1 і АРТ=2) – з торфу і кам'яновугільного пилу методом хімічної активації. Вугілля АГ=2 призначене для адсорбції газів, вугілля СКТ – для уловлювання парів органічних речовин, вугілля АР, СКТ=3 і АРТ – для очищення газів від пари летких розчинників. Активоване вугілля для газоочистки характеризується об'ємом мікропор у межах 0,24–0,48 см<sup>3</sup>/г при сумарному об'ємі пор 0,52–1,00 см<sup>3</sup>/г, гравіметрична щільність їхніх гранул становить 0,3–0,6 г/см<sup>3</sup>, теплоємність сухого вугілля – 0,84 кДж/кгК, теплопровідність при 30 °С – 0,17–0,28 Вт/(мК).

Активоване вугілля виготовляють у вигляді циліндричних гранул діаметром 1–6 мм і довжиною, яка перевищує поперечний розмір гранул. Найчастіше його застосовують у вигляді стаціонарного шару, через який фільтрують газовий потік, що підлягає очищенню. Відповідно до діючих стандартів і технологічних умов розмір поперечника гранул вугілля може змінюватися у певних межах. У цьому зв'язку в окремих випадках з метою інтенсифікації відповідних процесів гранульоване вугілля перед використанням дроблять і класифікують, виділяючи необхідні вузькі фракції. Істотними недоліками активованого вугілля є відносно невисокі механічна міцність і горючість.

Значний інтерес щодо вирішення завдань з газоочистки останнім часом становлять такі нетрадиційні вуглецеві адсорбенти, як активоване вугілля з полімерних матеріалів, молекулярно-ситове активоване вугілля й активовані вуглецеві волокна.

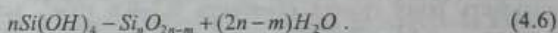
Вироблене з полімерних матеріалів активоване вугілля характеризується розвиненою системою мікропор з діаметром  $(1-1,5) \cdot 10^{-9}$  м,

має більш регулярну структуру, є стійкішим і міцнішим, має підвищену адсорбційну активність при низькому вмісті цільових компонентів у газах, які очищуються.

Молекулярно-ситове активоване вугілля відзначається високою однорідністю мікропористої структури і мікропорами ще більш вузьких розмірів  $[(0,4-0,7) \cdot 10^{-9} \text{ м}]$ , які мають той самий порядок, що і розміри молекул.

Активовані вуглецеві волокна, виготовлені із синтетичних волокон, являють собою мікропористі адсорбенти з широкою гамою фізичних форм продукції на їхній основі (плутанка, неткані вироби, повсть, тканина й інші матеріали), що забезпечує різноманітність апаратурного оформлення відповідних процесів газоочистки. Водночас з високою термохімічною стійкістю і добрими поглинальними і фільтруючими властивостями волокнисті та вуглецеві адсорбенти через досить малі діаметри їхніх волокон, що становлять  $(0,6-1,0) \cdot 10^{-5} \text{ м}$ , характеризуються підвищеними швидкостями адсорбційно-десорбційних процесів.

Силікагелі за своєю хімічною природою є гідратованими аморфними кремнеземними ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), що є це реакційно здатними сполуками перемінних сполук, перетворення яких відбувається за механізмом поліконденсації:



Поліконденсація веде до формування структурної сітки кулькоподібних частинок колоїдних розмірів  $(2 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-8} \text{ м})$ , що зберігається при висушуванні гідрогелю кремнієвої кислоти, яка утворює твердий кремнієкисневий каркас. Зазори між частинками утворюють пористу структуру силікагелю. Для одержання силікагелів у промисловості використовують метод аморфного кремнезему із силікатів лужних металів мінеральними кислотами. Випускають силікагель у вигляді кульок, таблеток або шматочків неправильної форми. Розміри їхніх зерен – від 0,1 до 7,0 мм. Адсорбційні та хімічні властивості силікагелів істотно залежать від наявності в їхній поверхні груп  $-\text{Si}-\text{OH}$ .

За характером пористої структури силікагелі класифікують на грубо-, середньо- і дрібнопористі. До них відносять кускові й гранульовані матеріали, що характеризуються середнім радіусом пор, які становлять відповідно  $= 5 \cdot 10^{-9}$  ( $5 - 15$ )  $\cdot 10^{-9}$  і  $(1,5-1,0) \cdot 10^9 \text{ м}$ . За розміром зерен шматочкові силікагелі широкого використання поділяють на 4 марки (7,0-2,7; 3,5-1,5; 2,0-0,25; 0,5-0,2 мм), а гранульовані – на 2 марки (7,0-2,7 і 3,5-1,0 мм). Для їхнього позначення використовують буквени

сполучення: ВСВ – великий силікагель великопористий, ВСС – великий силікагель середньопористий, ДСД – дрібний силікагель дрібнопористий і т.п. Середні фракції силікагелів називають шихтою і позначають відповідно як ШСВ, ШСС і ШСД. Гранульований дрібнопористий силікагель містить 4–10 %  $Al_2O_3$ , як добавку, що перешкоджає розтріскуванню його гранул.

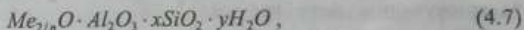
Об'єм пор силікагелів становить 0,3–1,2  $см^3/г$ , їхня питома поверхня перебуває в межах 300–750  $м^2/г$ , а гравіметрична щільність – в інтервалі 0,4–0,9  $г/см^3$ . Останній показник може служити непрямою характеристикою пористої структури силікагелів: для дрібнопористих силікагелів він становить 0,7–0,8  $г/см^3$ , а для грубопористих – 0,4–0,5  $г/см^3$ . Теплоємність силікагелів – 0,92  $кДж/(кг \cdot К)$ , теплопровідність при 30  $^{\circ}C$  дорівнює 0,11  $кДж/(м \cdot год \cdot К)$ .

Силікагелі поглинають полярні речовини. Дрібнопористі силікагелі використовують для адсорбції парів газів, що легко конденсуються. Грубопористі та частково середньопористі силікагелі служать ефективними поглиначами пари органічних сполук. Висока спорідненість поверхні силікагелів з парою води зумовлює широке їх використання як агентів осушення різноманітних газових середовищ. Силікагелі не горючі, для них характерна низька температура регенерації (110–200  $^{\circ}C$ ) і досить висока механічна міцність. Водночас вони руйнуються під дією краплинної вологи, що необхідно враховувати при їхньому використанні у системах газоочистки.

Алюмогель (активний оксид алюмінію) ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , де  $0 < n < 0,6$ ) одержують прожарюванням різних гідроксидів алюмінію. При цьому залежно від типу вихідного гідроксиду, наявності в ньому лужних і лужно-земельних металів, умов термічної обробки і залишкового вмісту вологи одержують різні за структурою типи алюмогелю. Його промислові сорти звичайно містять  $x-Al_2O_3$ , рідше  $x-Al_2O_3$ , й інші модифікації  $Al_2O_3$ . Їх щільно- або пляшкоподібні пори утворені первинними кристалічними частинками розміром (3–8)  $\cdot 10^{-9}$  м.

Основні марки активного оксиду алюмінію, що випускає вітчизняна промисловість, являють собою циліндричні гранули діаметром 2,5–5,0 мм і довжиною 3–7 мм, а також кулькові гранули із середнім діаметром 3–4 мм. Питома поверхня алюмогелів становить 170–220  $м^2/г$ , сумарний об'єм пор перебуває в межах 0,6–1,0  $см^3/г$ , їх середній радіус пор і гравіметрична щільність гранул циліндричної і кулькової форми відповідно (6–10)  $\cdot 10^{-9}$  і (3–4) і 500–700 і 600–900  $кг/м^3$ . На відміну від силікагелів алюмогелі стійкі до впливу краплинної вологи. Їх використовують для уловлювання полярних органічних сполук і усушки газів.

Цеоліти – це алюмосилікати, які мають у своєму складі оксиди лужних і лужноземельних металів, характеризуються регулярною структурою пор, розміри яких малі порівняно з розмірами молекул, що визначило й іншу їх назву – “молекулярні сита”. Загальна хімічна формула цеоліту:



де Me – катіон лужного металу; n – його валентність.

Кристалічна структура (алюмосилікатний скелет) цеолітів утворена тетрадрами  $SiO_4$  і  $AlO_4$ . Їх надлишковий від’ємний заряд компенсований позитивним зарядом катіонів відповідних металів. Катіони цеолітів у певних умовах їх обробки можуть замінюватися на відповідні катіони контактуючих з ними розчинів, що дає змогу розглядати цеоліти як катіонообмінники. Поглинання речовин відбувається в основному в адсорбційних порожнинах цеолітів, які з’єднуються один з одним вхідними вікнами строго визначених розмірів. Проникати через вікна можуть тільки молекули, критичний діаметр яких менший за діаметр вхідного вікна.

Цеоліти одержують синтетичним шляхом і добувають під час розробки природних родовищ. Серед багатьох десятків різних синтетичних цеолітів у вирішенні завдань газоочистки в основному використовують вироблені в промислових масштабах цеоліти загального призначення марок  $NaA$ ,  $CaA$ ,  $CaX$ ,  $NaX$ , що характеризуються діаметром вхідного вікна, в ангстремах ( $1\text{Å} = 10^{-9}\text{ м}$ ) відповідно 4, 5, 8 і 9. Перший індекс марки цеоліту характеризує його обмінний катіон. Другий індекс означає тип кристалічної решітки цеоліту – A або X, причому цеоліти з решіткою типу X характеризуються вхідними вікнами більшого розміру, ніж цеоліти з решітками типу A. Синтетичні цеоліти випускає промисловість у вигляді циліндричних і кулястих гранул, діаметр яких зазвичай становить 2–5 мм, їх виробляють із застосуванням сполучного матеріалу (10–20 % глини) або без нього (в останньому випадку механічна міцність гранул вища).

Цеоліти мають найбільшу адсорбційну здатність по парах полярних сполук і речовин із кратними зв’язками у молекулах.

Цеоліт  $NaA$  може адсорбувати більшість компонентів промислових газів, критичний діаметр молекул яких не перевищує  $4 \cdot 10^{-9}\text{ м}$ . До таких речовин належать  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , нижчі дієнові й ацетиленові вуглеводні, етан, етилен, пропілен, органічні сполуки, що містять у молекулі одну метильну групу, а при низьких температурах сорбції також  $CH_2$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ ,  $O_2$ ,  $CO$ . Пропан і органічні сполуки з числом атомів вуглецю в молекулі більше трьох цей цеоліт не адсорбує.

Цеоліт СаА характеризується підвищеною стійкістю в слабкислому середовищі, що визначає можливість його використання у процесах декарбонізації і сірчистки газів. Він здатний адсорбувати вуглеводні та спирти нормальної будови.

Цеоліти типу X адсорбують усі типи вуглеводнів, органічні, сірчисті, азотні та кисневі сполуки, галоїдозамінні вуглеводні, пента- і декарбон. При основній заміненості катіона натрію на катіон кальцію цеоліт СаХ, на відміну від цеоліту Na, не адсорбує ароматичні вуглеводні та їхні похідні з розгалуженими радикалами.

З природних цеолітів, у тому числі висококремністих кислотостійких форм, відомі клиноптиліт, морденіт, ерионіт. Вміст власне цеолітів у деяких родовищах досягає 80–90 %, а в окремих випадках перевищує ці величини. З розроблювальних родовищ природні цеоліти надходять у вигляді утворених зерен неправильної форми фракцій визначених розмірів, що досягається дробленням і наступною класифікацією відповідних цеолітовміщуючих порід. Однак присутність у природних цеолітах різних домішок і супутніх порід, а також труднощі збагачення обмежують їх значне використання для вирішення завдань вхідних газів у промислових умовах.

Цеоліти, як і силікагелі та активний оксид алюмінію, характеризуються значною адсорбційною здатністю по парах води. Поряд з цим цеоліти відрізняються збереженням досить високої активності по відповідних цільових компонентах при відносно високих (до 150–250 °С) температурах. Однак порівняно з іншими типами промислових адсорбентів мають невеликий об'єм абсорбційних порожнин, внаслідок чого вони характеризуються порівняно невеликими граничними величинами адсорбції. Гравіметрична щільність синтетичних цеолітів становить 600–900 кг/м<sup>3</sup>.

*Іоніти* – високомолекулярні сполуки. Вони поки що не знайшли широкого застосування для очищення відпрацьованих промислових газів, однак проводяться дослідження з відбору з газів кислих компонентів (оксидів сірки й азоту, галогенів тощо) на аніонітах і лужних – катіонітах.

#### 4.2. Рівновага при адсорбції

Поглиняльна або адсорбційна здатність (величина адсорбції, активність, ємність) адсорбентів виражається концентрацією адсорбата в масовій або об'ємній одиниці адсорбенту. Вона визначається природою поверхні адсорбенту, величиною і характером його пористості, темпе-

ратурою процесу, властивостями адсорбтива, його концентрацією в навколишньому адсорбентсередовищі. Процес адсорбції супроводжується виділенням тепла, у зв'язку з чим зниження температури забезпечує його реалізацію. Залежність, що характеризує зв'язок величини адсорбції (тим або іншим поглиначем) цільового компонента (при певних його концентраціях у середовищі, що очищується) в умовах рівноваги між фазами при постійній температурі, називають *ізотермою адсорбції*. У загальному випадку:

$$a^* = f(p) \text{ або } a^* = f(p/p_s), \quad (4.8)$$

де  $p$  – парціальний тиск цільового компонента в газі, що очищується, зрівноважений з величиною його поглинання  $a^*$ ;  $p_s$  – тиск насиченої пари цільового компонента при даній температурі.

Визначені експериментально ізотерми адсорбції можуть мати досить різні форми (рис. 4.1).

Наявність сіток (сімейств) ізотерм адсорбції для визначеного температурного інтервалу реалізації прогнозного процесу на ряді відповідних адсорбентів дає змогу здійснити обґрунтований попередній вибір оптимального з них і певною мірою охарактеризувати оптимальні умови проведення процесу.

Для математичного опису ізотерм адсорбції використовують емпіричні залежності і рівняння, виведені при деяких припущеннях на основі відповідних теоретичних моделей адсорбції.

При високих температурах або малих парціальних тисках ізотерми адсорбції апроксимуються законом Генрі:

$$a^* = mp, \quad (4.9)$$

де  $m$  – коефіцієнт Генрі, константа фазової рівноваги.

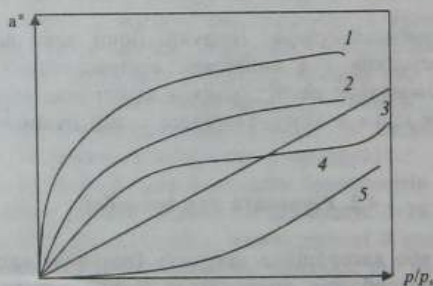


Рис. 4.1. Типи ізотерм адсорбції:

1 – різко випукла; 2 – випукла; 3 – лінійна; 4 – S-подібна; 5 – увігнута



Під час практичних розрахунків для опису ізотерм адсорбції часто використовують емпіричне рівняння Фрейндліха:

$$a^* = Kp^n, \quad (4.10)$$

де  $K$  і  $n$  – постійні для даної температури коефіцієнти.

Рівновага в широкому інтервалі тисків у системах, де процес не ускладнений полімолекулярною адсорбцією, адсорбцією в мікропорах і капілярної конденсації, може бути апроксимована рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра:

$$a^* = a_m bp / (1 + bp), \quad (4.11)$$

де  $a_m$  – гранична величина адсорбції (ємність моношару) при  $p/p = 1$ ;  $b$  – коефіцієнт, залежний від температури.

Згідно з потенційною теорією адсорбції на поглинаючі молекули з боку поверхні адсорбенту діє сила притягання, пропорційна адсорбційному потенціалу  $\epsilon$ . Останній виражається роботою, здійсненою адсорбційними силами при переміщенні одного моля адсорбенту із рівноваги газової фази тиском  $p$  на поверхню шарово заповнюючої адсорбційною плівкою, що є сконцентрованим адсорбентом, тиск над яким дорівнює тиску насиченої пари адсорбтива  $P_s$  при даній температурі процесу:

$$\epsilon = RT \ln P_s / P. \quad (4.12)$$

Якщо адсорбція визначається не залежними від температури дисперсійними силами взаємодії поглинаючої речовини з адсорбентом, то при постійному об'ємі  $W$  адсорбційної плівки

$$W = aV, \quad (4.13)$$

де  $a$  – величина адсорбції, ммоль/г;  $V$  – мілімолярний об'єм нормального рідкого адсорбтива, величина  $\epsilon$  не залежить від температури.

Звідси виходить, що так звана характеристична крива представляє величину  $\epsilon$  як функцію  $W$ ;  $\epsilon = f(W)$  не залежить від температури.

### 4.3. Кінетичні закономірності адсорбції

Адсорбційний процес складається з послідовних стадій дифузії молекул речовини, що поглинається з потоку газу до зовнішньої поверхні зерен адсорбенту (зовнішня дифузія), проникнення зовнішньої поверхні зерен, що досягла молекул усередині пористого зерна поглинача до місць сорбції (внутрішня дифузія) і власне сорбції (конденсації) молекул на внутрішній поверхні зерен. Ймовірно що остання стадія відбувається практично миттєво – протягом  $10^{-8}$  –  $10^{-9}$  с.

Одномірна дифузія супроводжується адсорбцією нестационарно. Її можна описати другим законом Фіка:

$$d(a+C)d\tau = -D_e F d^2 C / dx^2, \quad (4.14)$$

де  $a$  і  $C$  – концентрація цільового компонента відповідно у твердій і газовій фазах;  $D_e$  – ефективний коефіцієнт дифузії;  $F$  – поверхня, перпендикулярна напрямку потоку;  $dC/dx^2$  – приватна похідна по градієнту концентрації в напрямку осі  $x$ .

Складність аналітичного розв'язання диференціальних рівнянь одномоірної нестационарної дифузії обумовлює наявність відповідних співвідношень лише для гранул адсорбенту правильної геометричної форми і лінійних ізотерм адсорбції. Для сферичних гранул у формі кулі, наприклад при адсорбції з потоку газу-носія, зумовленої зовнішнім масообміном і внутрішньою дифузією, розв'язання має такий вигляд:

$$\gamma = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 D_e \tau / R^2), \quad (4.15)$$

де  $\gamma = a/a_0$  – ступінь відпрацювання сорбційної ємності гранул у момент часу  $\tau$  (час дифузії);  $a$  і  $a_0$  – відповідно поточні та рівноважна величини адсорбції;  $B_n$  – коефіцієнти, що впливають з рівняння

$$B_n = 6Bi^2 / \left[ \mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi^2 - Bi) \right], \quad (4.16)$$

$\mu_n$  – корені характеристичного рівняння;

$$\operatorname{tg} \mu = \mu / (1 - Bi), \quad (4.17)$$

$Bi = \beta P / D'$  – критерій крайової подоби Біо;  $n$  – ряд натуральних чисел;  $D_e = D' / \Gamma$  – ефективний еквівалентний коефіцієнт дифузії;  $\beta$  – коефіцієнт зовнішнього масообміну;  $D'$  – коефіцієнт дифузії цільового компонента через шар пористого насиченого адсорбенту;  $\Gamma$  – константа Генрі (коефіцієнт адсорбції);  $R$  – радіус гранули.

Значення  $B_n = f(Bi)$  можна знайти в спеціальній літературі. При великій швидкості зовнішнього масообміну ( $Bi \rightarrow \infty$ ) концентрації цільового компонента в потоці газу і на поверхні гранул адсорбенту близькі, тому рівняння (4.15) можна записати в трохи спрощеній формі:

$$\gamma = 1 - 6/\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \tau) / n^2. \quad (4.18)$$

При низькій швидкості зовнішнього масообміну ( $Bi \leq 0,1$ ) задовільну точність забезпечує рівняння:

$$\gamma = 1 - \exp\left[-\left(\mu_1^2 / \pi^2\right) \tau\right]. \quad (4.19)$$

У технічних розрахунках для значення  $P_e$  можна використати наступну наближену залежність:

$$D_e = KR^2 / \pi^2 \tau_{0,5}, \quad (4.20)$$

де  $K$  – коефіцієнт, значення якого визначається формою гранул адсорбенту (для кульки  $K = 0,308$ , для циліндра з відношенням довжини до радіуса 1, 2, 4 і  $\infty$  значення  $K$  відповідно 0,168, 0,318, 0,45 і 0,6);  $\tau_{0,5}$  – час половинного відпрацювання адсорбційної ємності поглинача.

Промислові адсорбенти характеризуються складною пористою структурою і працюють у різних умовах реалізації процесів газоочистки, що визначає можливість і особливості внутрішнього переносу речовини, що поглинається, за різними, часто рівнобіжними і взаємозалежними, механізмами (звичайна і кнудсенівська дифузія, дифузія по поверхні, капілярна течія й інші види переносу). У цьому зв'язку ефективні коефіцієнти дифузії, зумовлені за формулою (4.20), хоча і можуть використовуватися для порівняльних оцінок відповідних адсорбентів, однаково є формальними характеристиками, що не розкривають механізму переносу речовини в пористих тілах. Механізм конкретного процесу визначають на основі вивчення залежностей коефіцієнтів дифузії від тиску, температури молекулярних мас речовини, що поглинається, і газу-носія та інших характеристик.

Через відносно малі концентрації шкідливих домішок у відхідних газах промисловості можна думати, що процеси їхнього адсорбційного витягу відбуваються в ізотермічних умовах. При проведенні технологічних розрахунків адсорбційних процесів газоочистки, реалізованих у стаціонарному шарі поглинача, дані з рівноваги для конкретної системи адсорбтів (адсорбент знаходять у технічній літературі) одержують шляхом розрахунку відповідно до тієї або іншої теорії адсорбції або визначають експериментально. На їхній основі в координатах  $a$  (кг/м<sup>3</sup>; кг/кг) –  $C$  (кг/м<sup>3</sup>; кг/кг) будують рівноважну лінію процесу (ізотерму адсорбції).

Для побудови робочої лінії процесу необхідно розташувати величини динамічної адсорбційної ємності адсорбенту  $a_d$  по компоненті, що добувається, для заданих концентрацій адсорбтиву на вході в адсорбер і виході з нього. Ця характеристика пов'язана з концентрацією домішки у газ що подається на очищення  $C_0$ , його фіктивної (віднесеної до перетину порожнього апарата) швидкості  $\omega_0$  і часом захисної дії шару адсорбенту  $\tau$ :

$$a_d = C_0 \omega_0 \tau. \quad (4.21)$$

Час захисної дії адсорбенту у виді шару визначеної висоти встановлюють для даної концентрації адсорбтива у газі, який подається на очищення на підставі експериментальних даних (за початковими ділянками вихідних кривих "відповідних процесів"), або розраховують за формулами одержаними на основі наближених рішень при визначених граничних умовах відповідних систем і рівнянь, що описують ту чи іншу модель адсорбції. У практиці використовують, зокрема, такі наближені розв'язання відповідно для ізотерм адсорбції лентгюрівського і прямокутного типу:

$$\tau = a_0 / \omega_0 C_0 \{L - \omega_0 / B_0 [1 / p \ln(C_0 / C - 1) + \ln C_0 / C - 1]\} \quad (4.22)$$

$$\tau = a_0 / \omega_0 C_0 [L - \omega_0 / B_0 (\ln C_0 / C - 1)], \quad (4.23)$$

де  $p = C_0 / y$ ,  $y$  – вміст адсорбтиву в газі рівнозважений з половиною граничної величини адсорбції;  $C$  – концентрація цільового компонента в газі, що виходить з адсорбера.

Необхідну довжину (висота) шару поглинача  $L$  може бути розрахована з допомогою загального рівняння масопередачі:

$$\omega_0 dC = \beta_0 (C - C^*) dL. \quad (4.24)$$

Із рівняння (4.24) висота шару обчислюється виразом

$$L = \omega_0 / \beta_0 \int_{C_K}^{C_0} dC / (C - C^*) = h_1 m, \quad (4.25)$$

де  $h_1 = \omega_0 / \beta_0$  – висота шару адсорбенту, еквівалентна одиниці переносу;  $m$  – число одиниць переносу.

Зважаючи на те, що залежність  $C^*$  від  $a$  різна для кожної конкретної системи поглинача речовини-адсорбенту, інтеграл рівняння (4.25), який виражає число одиниць переносу, не може бути знайдений аналітично. Для його обчислення можуть бути використані або метод графічного інтегрування, або метод графічної побудови ступенів зміни концентрації.

Розрахункові задачі звичайно передбачають наявність числових значень коефіцієнтів масопередачі. Величини останніх і їх залежність від основних параметрів відповідних процесів надходять дослідницьким шляхом.

Площу поперечного перерізу адсорбера  $S$  визначають із рівняння витрат:

$$Q = S \omega_0, \quad (4.26)$$

де  $Q$  – об'ємна витрата очищувачого газу.

Для циліндричного адсорбера із суцільним стаціонарним шаром адсорбер  $S = \pi D^2/4$ , і це дорівнює

$$D = \sqrt{4Q/\pi\omega_0} . \quad (4.27)$$

#### 4.4. Десорбція поглинених домішок

Необхідність періодичної регенерації насичених цільовими компонентами поглиначів визначає циклічність адсорбційних процесів. Серед операцій (стадій), основна мета яких відновлення сорбційної здатності адсорбентів, ключовою є десорбція у зв'язку з тим, що для її проведення потрібно від 40 до 70 % загальних витрат із адсорбційної газоочистки. Цей процес проводять, використовуючи в основному підвищення температури, витиснення адсорбата кращою сорбуючою речовиною, зниження тиску (у тому числі створення вакууму) або комбінацію цих прийомів. Можливість ефективного здійснення десорбції в ряді випадків визначає доцільність вибору адсорбції серед інших прийомів газоочистки.

Термічну десорбцію реалізують, нагріваючи насичений адсорбент до певної температури, яка забезпечує прийнятну інтенсивність процесу, прямим контактом з потоком водяної пари, гарячого повітря або інертного газу, чи проводячи нагрівання через стінку з подачею в апарат деякої кількості віддувного агента (звичайно інертного газу). Температурний потенціал в області 100–200 °С звичайно забезпечує можливість десорбції цільових компонентів, поглинених активованим вугіллям, силікагелями й алюмогелями. Область температур від 200 до 400 °С здебільшого достатня для десорбції домішок, поглинених цеолітами.

Для випадку десорбції легких розчинників з нерухомого шару активованого вугілля (зокрема, при допущенні ізотермічності процесу через маловажність десорбції під час розігріву вугілля до 100 °С і відносно недовготривалому часі розігріву адсорбенту стосовно загальної тривалості стадії десорбції) математичний опис процесу має такий вигляд:

$$dC/d\tau = -\omega l / \epsilon (dC/dL) + (1/\epsilon\rho_n)v ,$$

$$da/d\tau = [-1/(1-\epsilon)\rho_r]v , \quad v = K_H a , \quad K_H = \varphi(\omega) , \quad (4.28)$$

де  $C$  – концентрація цільового компонента десорбуючого агента;  $\omega$  – фіктивна швидкість десорбуючого агента;  $L$  – висота шару адсорбенту;  $\epsilon$  – пористість шару;  $\rho_n$  – щільність парової фази;  $\rho_m$  – уявна щільність адсорбенту;  $V$  – швидкість десорбції;  $K_H = f(t, \omega)$  – константа наявної швидкості десорбції.

Розв'язання системи рівнянь (4.28) щодо часу десорбції  $\tau_d$  цільових компонентів при відповідних початкових і граничних умовах приводить до виразу:

$$\tau_d = [K_a / (1 - \varepsilon) \rho_T]^{-1} \ln a_0 / a, \quad (4.29)$$

де  $a_0$  і  $a$  – відповідно початкова і поточна величини адсорбції.

Величина  $K_a$ , яка входить до рівняння, істотно залежить від середньої швидкості десорбуючого агента і може бути знайдена експериментальним шляхом.

*Витискувана десорбція*, яку називають також холодною, ґрунтується на різниці сорбуючості цільового компонента і речовини, використаної як витискувач (десорбента). Для десорбції поглинаючих адсорбентом органічних речовин можна використати діоксид вуглецю, аміак, воду, деякі органічні й інші речовини, здатні забезпечити ефективне витиснення цільового компонента і відносну простоту наступної десорбції з адсорбенту. Перспективним є застосування цього методу десорбції – під час організації адсорбційних процесів на основі використання цеолітів, які характеризуються підвищеною адсорбційною активністю щодо пари води, що визначає її ефективність як десорбенту поглинутих цеолітами речовин.

*Десорбція зниженням тиску* може бути реалізована в двох варіантах: редукуванням тиску в системі після насичення поглинача у проведеній під надлишковим тиском стадії адсорбції або створенням у ній розрідження при здійсненні стадії адсорбції під нормальним тиском.

Вакуумна десорбція через необхідність значних енерговитрат і забезпечення герметичності відповідних установок вкрай обмежено використовується у практиці санітарної газоочистки. Принцип десорбції, заснований на перепаді тиску між стадіями адсорбції і десорбції,  $\sigma$  знайшов практичне втілення в установках короткоциклової безнагрівної адсорбції, які широко застосовуються для осушування повітря й інших газів. Осушування газів у ряді випадків є необхідним ступенем перед їхнім очищенням від шкідливих домішок.

Методи інженерного розрахунку процесів десорбції, що ґрунтуються на зниженні тиску в системі виділення з адсорбентів цільових компонентів, викладені в спеціальній літературі.

#### 4.5. Адсорбція пари розчинників

Рекуперація органічних розчинників має як економічне, так і екологічне значення, оскільки втрати їх з викидами газів становлять 600–800 тис. т/рік. Викиди парів розчинників відбуваються при їхньому

збереженні та використанні в технологічних процесах. Для їхньої рекуперації найбільш частіше використовують методи адсорбції.

Уловлювання пари можливе будь-якими дрібнопористими адсорбентами: активованим вугіллям, силікагелями, алюмогелями, цеолітами, скляними пластинами тощо. Однак активоване вугілля, що є гідрофобним адсорбентом, найкраще підходить для цього: при відносній вологості очищуваних пароповітряних або парогазових потоків до 50 % волога практично не впливає на сорбування пари органічних розчинників. Рентабельність адсорбційних установок з використанням активованого вугілля залежить від концентрації в газах пари, яка очищується від летких органічних розчинників. Найменші концентрації (С) розчинників в очищуваному повітрі, при яких забезпечується рентабельність рекупераційних установок, наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

**Найменші концентрації (С) розчинників в очищуваному повітрі**

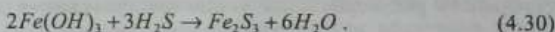
Розчинник	С, г/м <sup>3</sup>	Розчинник	С, г/м <sup>3</sup>
Ацетон	3,0	Метилхлорид	2,0
Бензин	2,0	Сірковуглець	6,0
Бензол	2,0	Тетрахлорвуглець	4,5
Бутилацетат	1,5	Толуол	2,0
Ксилол	2,1	Трихлоретилен	1,8
Метилацетат	2,1	Етиловий спирт	1,8

Поглинання пари летких розчинників можна проводити в стаціонарних (нерухомих), киплячих і щільних установках, які обертаються в шарах поглинача, однак у виробничій практиці найбільш поширені рекупераційні установки зі стаціонарними шарами адсорбенту, розташованими у вертикальних, горизонтальних або кільцевих адсорберах. Адсорбери вертикального типу звичайно використовують при великих потоках пароповітряних (парогазових) сумішей, які підлягають очищенню. Горизонтальні та кільцеві апарати служать, як правило, для обробки таких сумішей при високих (десятки і сотні тисяч кубометрів на годину) швидкостях потоків. Рекупераційні установки з адсорберами періодичної дії (зі стаціонарним шаром адсорбенту) працюють за трьома технологічними циклами: чотири-, три- і двофазним.

#### 4.6. Очищення газів від сірководню

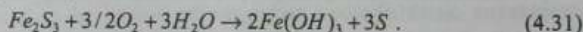
Очищення від сірководню. Вихідні гази промислових виробництв, що вміщують  $H_2S$  звичайно характеризуються низьким, але перевищуючим вимоги санітарних норм вмістом цього забруднювача. Наприклад, у вентиляційних викидах виробництв віскози його концентрація перебуває в межах 0,01–0,1 %. Найбільш глибоке очищення газів від  $H_2S$  забезпечують адсорбційні методи з використанням гідроксиду заліза, активованого вугілля, цеолітів та інших поглиначів.

Процес очищення газів від  $H_2S$  гідроксидом заліза використовується давно. Під час проходження газу через шар гідроксиду заліза  $H_2S$  поглинається:



Одночасно утворюється деяка кількість  $FeS$ .

Присутній в очищуваному газі кисень окисляє сульфідну сірку з утворенням гідроксиду заліза:



У сучасній промисловій практиці поглинальну масу готують з болотної руди або відходів виробництва глинозему з бокситів – червоних шламів вологістю 50–55 %, що містять 45–48 %  $Fe_2O_3$  (на суху речовину).

Червоні шлами використовують у процесі газоочистки без попередньої підготовки. Болотну руду попередньо подрібнюють до розмірів зерен 6–8 мм, перемішують з деревним попелом в об'ємній пропорції 1 : 1 і невеликою кількістю гашеного вапна для створення лужного середовища. Перед розміщенням у реакторі для газоочистки приготувану в такий спосіб суміш змочують водою до вмісту вологи 30–50 %.

Очищення проводять при близькому до атмосферного тиску і температурі 28–30 °С (оптимальна температура) у скринькових (прямокутні шухляди, усередині яких на дерев'яних знімних сітках розміщують від 2 до 6 шарів поглинальної маси), скринько-баштових (найчастіше при великих обсягах газів, що очищаються) і баштових реакторах (рис. 4.2), що містять 10–12 розтавлених один над одним кошиків багатогранної або круглої форми, на решітках яких розміщують шар поглиначів висотою до 0,4 м. При подачі на очищення газу в міру необхідності вводять повітря з таким розрахунком, щоб концентрація кисню в газі не перевищувала 1 %.



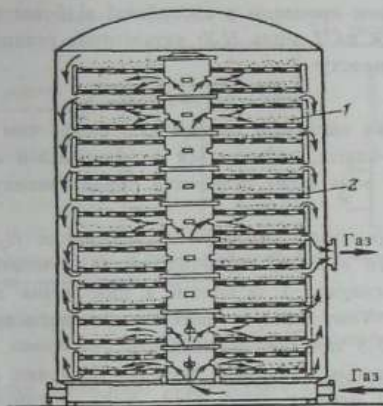


Рис. 4.2. Башта сухої очистки газів гідроксиду заліза  
1 – шар сорбенту; 2 – опірня ґратка

Процес відбувається в масі поглинача аж до нагромадження в ньому сірки (40–50 %), після чого поглинач підлягає заміні через різке зниження його поглинаючої здатності за рахунок обволікання часток активного  $Fe(OH)_2$  сіркою, що накопичується.

Рекуперацію сірки з відпрацьованого поглинача звичайно проводять шляхом його випалу, направляючи гази, які утворюються при цьому у сірководневе виробництво. У ряді випадків використовують обробку відпрацьованого поглинача розчинниками (сірководнем, тетрахлоретиленом) з наступним виділенням екстрагованої сірки кристалізацією або підгонкою розчинника. На практиці концентрація газів по  $H_2S$  досягає 20–25 г/м<sup>3</sup>. При обробці таких газів вважають за доцільне добування основної кількості  $H_2S$  шляхом адсорбції з наступним доочищенням гідроксидом заліза, що забезпечує можливість досягнення залишкової концентрації  $H_2S$  у газі до 0,02 г/м<sup>3</sup>. Ефективним поглиначем  $H_2S$  є активоване вугілля. Присутність в очищуючому газі кисню є необхідною умовою реалізації процесу, у якому поряд з поглинанням  $H_2S$  відбувається каталізуюче вугіллям окислювання останнього в адсорбенті, що супроводжується виділенням тепла (220 кДж на 1 моль  $H_2S$ ):



Одночасно з цим процесом в адсорбенті відбувається також екзотермічна (790 кДж на 1 моль  $H_2S$ ) каталітична реакція перетворення  $H_2S$  на сірчану кислоту:



Кількісна частка останньої реакції тим вища, чим більше важких металів, зокрема заліза, знаходиться в мінеральній складовій активованого вугілля; вона може становити понад третину поглинаючого  $H_2S$ .

Висока екзотермічність процесів окислювання  $H_2S$  при значних концентраціях його в газах, що очищуються, зумовлює інтенсивний розігрів шару поглинача і зв'язаний з цим ризик загоряння активованого вугілля. Тому використання активованого вугілля для очищення газів від  $H_2S$  звичайно обмежують.

Ефективним засобом очищення газів від полярних сполук, зокрема  $H_2S$ , є синтетичні цеоліти ( $NaA$ ,  $CaA$ ,  $NaX$ ), поглинальна здатність яких по цьому компоненту в умовах його концентрацій у газах, які надходять на очищення і відповідають парціальному тиску 13,33; 1,33 і 0,13 кПа при 25 °С, може досягати відповідно 14–16; 9,5–10,5 і 4,0–4,8 м на 100 м поглинача. Зі збільшенням температури цей показник синтетичних цеолітів знижується, залишаючись, проте, досить високим: при тому ж вмісті  $H_2S$  у газах і температурі 150 °С він досягає 5,5–7,5; 2,0–2,5 і 0,2–0,9 г/100 м<sup>3</sup> відповідно. Крім високої поглинальної здатності при низьких концентраціях  $H_2S$  у газових потоках, ці адсорбенти характеризуються селективністю добування, зокрема, при одночасній присутності  $CO_2$  [21].

Цеоліти типу  $Na$  мають найбільш високу поглинальну здатність по  $H_2S$ , однак за наявності в газах, які очищуються, кисню вони характеризуються каталітичною активністю стосовно реакції утворення з  $H_2S$  елементів сірки, що дезактивує поглинач. Цеоліти типу  $Na$  мають низькі кінетичні характеристики, а цеоліти типу  $CaX$  приблизно вдвічі поступаються за величиною граничної адсорбційної ємності по  $H_2S$  цеолітам типу  $CaA$ . Виходячи з цього, цеоліти  $CaA$  вважають найбільш прийнятними.

Оптимальні результати використання синтетичних цеолітів забезпечуються при обробці ними газів із вмістом сірки 2 %. Концентрація сірки в газах, що очищаються може бути знижена до 1 мг/ м<sup>3</sup> і більше.

У практиці технологічного очищення газів від  $H_2S$  використовують різні прийоми регенерації насичених цеолітів: обробку їх діоксидом сірки при 315 °С (цеоліт каталізує процес утворення з  $H_2S$  і  $SO_2$  води

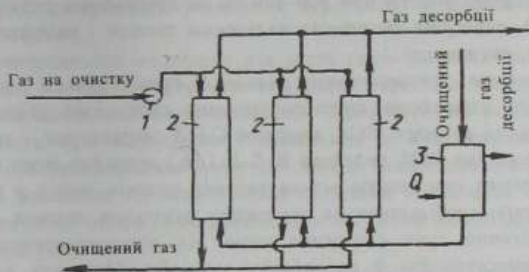
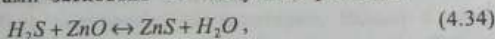


Рис. 4.3. Схема установки очистки газа синтетическими цеолитами:  
1 – компрессор; 2 – адсорберы; 3 – теплообмінник

й елементної сірки, пари якої конденсують з наступним спалюванням третини рідкої сірки до  $SO_2$ ), десорбцію водяною парою, продувку очищеними від  $H_2S$  газами при  $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$  з наступним промиванням газів десорбції водою і спрямуванням їх у цикл. Принципова схема очищення газів синтетическими цеолитами з використанням останнього з перерахованих варіантів регенерації насичених поглиначів представлена на рис. 4.3.

Практичне використання синтетических цеолітів для вирішення завдань санітарного очищення від  $H_2S$  газових викидів промислових виробництв стримується високою вартістю цих адсорбентів і деякими іншими факторами.

Для очищення від  $H_2S$  технологічних газів застосовують й інші твердофазні поглиначі, одержані на основі оксиду цинку, оксидів цинку та міді, а також утримуючі цинк і мідь відпрацьовані каталізатори процесів низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю. Поглинання  $H_2S$  цими хемосорбентами засновано на наступних реакціях:



Перераховані взаємодії практично необоротні в інтервалі температур  $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ , тому процеси очищення газів від  $H_2S$  з використанням названих хемосорбентів потребують попереднього нагрівання газових потоків, що піддаються обробці. Відпрацьовані поглиначі звичайно не регенерують, хоча відновлення їхньої поглинальної здатності складне й дороге. Відповідні процеси можливі, зокрема, окислю-

ванням сульфідів киснем при 500–550 °С за дотримання ряду умов, що запобігають перегріву поглинача виділенням теплом і зв'язаним з цим зниженням активності.

*Очищення від сіркоорганічних сполук.* У промисловості запобігання забрудненню атмосфери сіркоорганічними сполуками (сірковуглець  $CS_2$ , сірководоксид вуглецю  $COS$ , тиофени  $C_6H_4S$ , меркаптани – тиоспирти загальної формули  $RSH$ , тиоефіри  $R-S-R$  і ін.) звичайно тісно пов'язані з технологічним очищенням різних газових потоків, вміст у яких цих забруднювачів, здебільшого не перевищує декількох десятих відсотка.

Некаталітичне сухе очищення газів від сіркоорганічних сполук включає хемосорбційні й адсорбційні способи. Більшість хемосорбційних способів полягають у використанні сорбентів, що готуються з оксидів цинку, заліза, міді і деяких інших металів. Очищення газів проводять при 200–400 °С, що забезпечує практичну необоротність ряду хімічних взаємодій сіркоорганічних сполук з поглиначем. Разом з тим ці способи не забезпечують повного очищення газів від тиофенів й органічних сульфідів.

Адсорбційні способи ґрунтуються на використанні активованого вугілля синтетичних цеолітів і не вимагають нагрівання газів, які очищаються. Активоване вугілля порівняно з іншими сіркоорганічними сполуками краще поглинає тиофени та сірковуглець, сірководоксид вуглецю і дисульфіді. Різновидом очистки з використанням активованого вугілля є процес окислення на його поверхні сіркоорганічних сполук в присутності кисню й аміаку (в кількостях 0,1 % і дво- трикратного надлишку до вмісту сірки відповідно) з фіксацією продуктів окислення вугіллям (так званий окислюючий метод), однак його використання обмежене можливістю окислення при звичайній температурі тільки сірководоксиду вуглецю.

#### 4.7. Очищення газів від парів ртуті

Забруднення атмосфери ртуттю відбувається при викиді газів підприємствами кольорової металургії, теплоенергетики, хімічної й іншої галузей промисловості. У відпрацьованих газах ртуть і її сполуки можуть перебувати у вигляді пари й аерозолей, а також у складі деякого її пилу (в адсорбованій або розчиненій формі). Концентрація ртуті змінюється в широких межах.

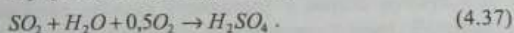
Істотні розбіжності в складі й об'ємах відпрацьованих газів, які містять ртуть, визначають значну кількість запропонованих для їхнього очищення методів, що умовно поділяють на фізичні (конденсаційні,

абсорбційні, адсорбційні, уловлення аерозолей) і хімічні (хемосорбційні, газофазні).

Для попереднього очищення від ртуті газів зазвичай використовують фізичні методи з наступною глибокою очисткою індивідуальними та комбінованими хімічними методами. Хемосорбційні рідинні методи застосовують при необхідності видалення з концентрованих газів складної сполуки водночас з ртуттю деяких інших компонентів, особливо тих, очищення від яких сухими методами ускладнене або неможливе, і звичайно обмежують невеликими об'ємами оброблюваних газових потоків [21].

При необхідності глибокої демеркуризації значних об'ємів відпрацьованих газів найчастіше використовують адсорбційні методи. Однак промислові адсорбенти, за винятком активованого вугілля, досить рідко застосовують для демеркуризації відпрацьованих газів.

Обробка сухих газових потоків, що містять ртуть, не модифікованим активованим вугіллям часто ускладнена присутністю в них діоксиду сірки, що дезактивує адсорбент, різко знижуючи його поглинальну здатність щодо ртуті. Однак за наявності у газах, які підлягають очищенню, кисню і пари води в адсорбенті інтенсивно йде процес окислювання сорбуючого діоксиду сірки:



Сірчана кислота, що утворюється, взаємодіє з парами ртуті утворюючи  $HgSO_4$ , що забезпечує можливість ефективної демеркуризації оброблюваних газів. У цьому зв'язку раціонально піддавати очищенню вологі газу (відносна вологість 40–100 %) з високим вмістом діоксиду сірки – на два–три порядки мають перевищувати вміст ртуті. Залишкова концентрація в газах ртуті за цих умов може досягати близько 0,0075 мг/м<sup>3</sup>. Використання термічної (450 °С) десорбції під вакуумом у 46,6 кПа (350 мм рт.ст.) забезпечує протягом 60 хв 97 % регенерації вугілля і можливість його повторного використання. Відомі й інші прийоми регенерації, зокрема шляхом обробки насиченого адсорбенту 100 %-ним діоксидом сірки.

Використовуване для демеркуризації відпрацьованих газів активоване вугілля часто попередньо модифікують шляхом його обробки різними сульфатуючими, галоїдуєчими, сульфідуючими й іншими реагентами: сірчаною кислотою, хлоридами заліза і ртуті, сіркою, сульфідами металів тощо.

На цьому принципі базується спосіб санітарного очищення від парів ртуті вентиляційних викидів під час виробництва вітаміну В<sub>2</sub> (рис. 4.4).

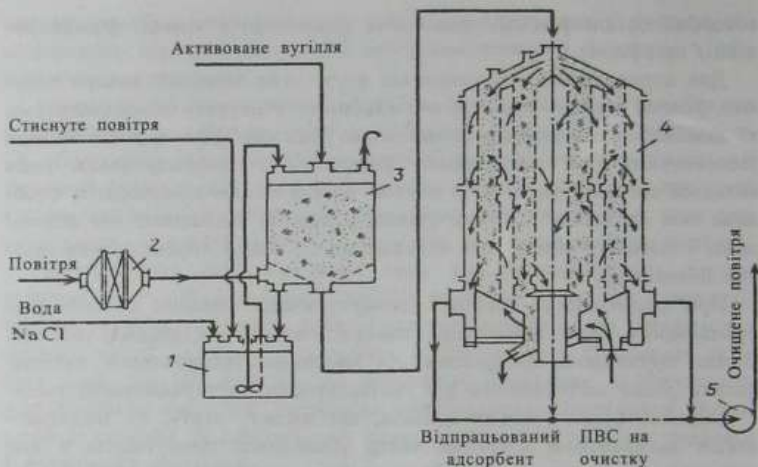


Рис. 4.4. Схема адсорбційної установки демеркуризації вентиляційних викидів:

1 – змішувач; 2 – калорифер; 3 – реактор; 4 – адсорбер; 5 – вентилятор

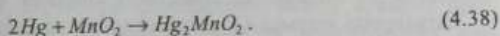
Адсорбент готують у реакторі шляхом обробки активованого вугілля типу АР водним розчином хлориду натрію, що готується в змішувальній місткості з наступним його підсушуванням гарячим повітрям, що надходить з калорифера. Модифікований у такий спосіб адсорбент через верхній люк завантажують у концентричні простори – порожнини циліндричного адсорбенту, утворені перфорованими вертикальними кільцевими стінками, і відпрацьовані гази, що підлягають очищенню, фільтрують через розміщені в них шари гранульованого вугілля. Внаслідок хімічної взаємодії з хлоридом натрію пари ртуті зв'язуються й утримуються адсорбентом. При насиченні ртуттю поглинач вивантажують з адсорбенту і ртуть, яка в ньому міститься, рекуперують пірометалургійним методом.

При обробці 40 тис. м<sup>3</sup>/год вентиляційних викидів з концентрацією ртуті 0,13 мг/м<sup>3</sup> 5,5 т завантаженого в адсорбер модифікованого вугілля (вміст NaCl 3–5 %, товщина шару 0,2 м, поверхня фільтрації 40 м<sup>2</sup>) забезпечують ступінь очищення 99,0 + 1,0; 99,0 – 1,0 % при швидкості фільтрації газу 0,28 м/с, загальному опорі установки не більше 1 кПа і терміні служби вугілля більше півтора року.

Поряд з активованим вугіллям як носії для хемосорбентів-імпрегнатів можуть бути використані й інші адсорбенти (силікагелі, цеоліти, глиноземи) і речовини з високорозвиненою поверхнею (пемза, оксид магнію, кремнезем тощо), а також різні волокнисті матеріали.

Під час очищення значних обсягів газових викидів, що містять ртуть, на ряді виробництв застосовують подрібнену (розмір зерен 4–35 мм) марганцеву руду (піролюзит).

Очищення ґрунтується на реакції, що відбувається на поверхні зерен:



За наявності в очищуючих газах кисню і діоксиду сірки одночасно утворюються сульфати марганцю і ртуті. Оскільки в газових викидах деяких виробництв (наприклад, у відпрацьованих газах ртутних заводів) вміст діоксиду сірки значно вищий, ніж ртуті, з метою цілеспрямованого використання піролюзиту перед контактом з ним газу очищають від діоксиду сірки (звичайно вапняним молоком). Після видалення основної кількості діоксиду сірки газу підігрівають до 50–70 °С для попередження конденсації вологи, що наявна в них, і контактують з піролюзитом. Демеркуризовані газу надходять в атмосферу.

Насичений ртуттю піролюзит після вивантаження з адсорберу підлягає обробці в ротаційних млинах (грохотах) з метою руйнування і відсівання зерен ртуті в утримуючому їх поверхневому шарі. Відсівання із вмістом 1–2 % ртуті з метою виділення останньої обпалюють разом з початковою вміщуючою ртуть рудою і повторно використовують для газоочистки.

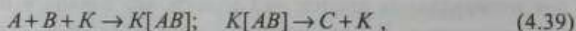
При обробці відпрацьованих газів ртутних заводів відповідно до описаної технології в шарі піролюзиту висотою 0,6 м при швидкості газу в адсорбері 0,2 м/с ступінь їх демеркуризації становить 90–96 % при витраті 20 т піролюзиту на 1 т уловленої ртуті. У той же час при очищенні піролюзитом вентиляційних викидів виробництва ртутних термометрів залишкова концентрація ртуті досягає 0,02 мг/м<sup>3</sup> при ступеню демеркуризації 80 %. Значна глибина очищення поряд з токсичністю пилу піролюзиту, підвищенням гідравлічного опору його шару за рахунок самоущільнення в процесі роботи та іншими факторами знижує останнім часом інтерес до практичного використання цього методу.

Крім перерахованих твердофазних методів, для очищення відпрацьованих газів від парів ртуті можуть застосовуватися деякі іонообмінні методи, зокрема з використанням зернистих або волокнистих матеріалів: катіоніту в  $Hg^{2+}$  форми аніонообмінної смоли, що містить сполуки йоду й адсорбований йод.

#### 4.8. Методи каталітичної і термічної очистки відпрацьованих газів

Суть каталітичних процесів газоочистки полягає в реалізації хімічних взаємодій, що призводять до конверсії домішок, які підлягають знешкодженню, в інші продукти в присутності спеціальних каталізаторів. Останні не викликають зміни енергетичного рівня молекул взаємодіючих речовин і зсуву рівноваги простих реакцій. Їхня роль зводиться до збільшення швидкості хімічних взаємодій.

Каталітичні взаємодії в гетерогенному каталізі відбуваються на межі розподілу фаз конвертованої газової суміші і каталізатора. Останній забезпечує взаємодію на його поверхні конвертованих речовин з утворенням активованих комплексів у вигляді проміжних поверхневих сполук каталізатора і регулюючих речовин, що формують потім продукти каталізу, звільняючи відновлені поверхні каталізатора. Схема цього явища для газової реакції  $A+B \rightarrow C$  в присутності каталізатора  $K$  може бути представлена у такий спосіб:



де  $K[AB]$  – активована проміжна сполука на поверхні каталізатора.

У ряді випадків функції поверхні каталізатора полягають у зародженні реакційних ланцюгів, що розвиваються потім в об'ємі конвертованої газової фази, де здійснюється подальша конверсія цільового компонента за гетерогенно-гомогенним механізмом.

Зміна реакційного шляху хімічної взаємодії у присутності каталізатора відповідно до зазначених механізмів приводить до зниження його енергії активації, що і виражається в дії прискорюючого каталізатора, як це впливає з рівняння Арреніуса:

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (4.40)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції;  $k_0$  – передекспоненціальний множник;  $E$  – енергія активації;  $R$  – газова постійна;  $T$  – абсолютна температура.

У деяких типах каталітичних взаємодій зі зниженням енергії активації зменшується передекспоненціальний множник у рівнянні Арреніуса. Тому розраховане на підставі зниження значення  $E$  збільшення константи швидкості і відповідно швидкості каталітичної взаємодії трохи перевищує дійсне. У випадку каталітичних взаємодій, при яких не відбувається зміни  $k_0$  порівняно з некаталізуючими, прискорююча дія каталізатора виражає його активність  $A$ , яка характеризується



відношенням констант швидкості реакції, що відбувається за участю каталізатора  $k_k < i$  без нього  $k$ :

$$A = k_k / k = [(k_o / \exp(E_k / RT))] \times [\exp(E / RT) / k_o] = \exp(\Delta E / RT), \quad (4.41)$$

$\Delta E = E - E_k$   $E_k$  - енергія активації реакції в присутності каталізатора.

Активність каталізатора звичайно визначається сукупністю фізико-хімічних властивостей як самого каталізатора, так і конвертованого газового потоку. Найбільше вона залежить від температури каталітичного перетворення, структури каталізатора, вмісту в ньому промоторів тиску, об'ємної витрат, концентрації та молекулярних мас вихідних реагентів і продуктів конверсії газової суміші [22].

Активність різних каталізаторів за заданих умов конвертування визначеної газової суміші найпростіше можна зіставити за ступенем перетворення вихідних реагентів. Оцінка активності одного каталізатора в різних умовах проведення визначеного каталітичного перетворення може бути виражена, наприклад, відношенням кількості утворених продуктів за одиницю часу  $G_n$  до обсягу  $V$ , маси  $G_k$  працюючої  $S$  або питомої  $S_{yo}$  поверхні каталізатора:

$$A = G_n / V; \quad A = G_n / G_k; \quad A = G_n / S; \\ A_{yo} = G_n / S_{yo} V. \quad (4.42)$$

Маса і властивості каталізатора теоретично не повинні змінюватися у процесі його роботи. Однак на практиці у процесі експлуатації каталізаторів вони в тій або іншій мірі піддаються поступовій дезактивації або деструкції. Що зумовлюються хімічними (травлення каталітичними отрутами, присутніми в конвертованих газах, недостатня селективність каталізатора, можливість утворення нелетких продуктів тощо) й фізичними (механічне стирання, спікання, агрегування під дією надлишкової вільної енергії поверхні) факторами, тому необхідна періодична регенерація (активація) або заміна каталізаторів. У зв'язку з цим до промислових каталізаторів ставляться вимоги високої активності та теплопровідності, а також стійкості до механічного і термічного навантаження. Поряд з цим вони повинні бути дешеві та з необхідними структурними параметрами, мати нижчі температури займання і відповідну геометрію частинок, яка забезпечує низький гідравлічний опір шару.

Потрібні для ефективного здійснення газоочистки каталізатори підбирають експериментальним шляхом.

У процесах санітарного каталітичного очищення відпрацьованих газів промисловості високою активністю характеризуються контактні

маси на основі дорогіцинних металів (платина, паладій, срібло тощо), оксидів марганцю, міді, кобальту, а також оксидні контакти, активовані дорогіцинними металами (1,0-1,5 %).

#### 4.9. Кінетичні закономірності реакції гетерогенного каталізу

Гетерогенне каталітичне перетворення є складним багатоступеневим процесом, що включає як основні стадії дифузію вихідних реагентів з ядра газового потоку до поверхні гранул (зерен) каталізатора (зовнішня дифузія), проникнення цих речовин у порах каталізатора до активних центрів його внутрішньої поверхні (внутрішня дифузія), активовану адсорбцію продефундованих реагентів поверхнею каталізатора з утворенням поверхневих хімічних сполук, хімічну взаємодію адсорбованих речовин з утворенням продуктів, десорбцію продуктів і їхнє перенесення до зовнішньої поверхні гранул каталізатора (внутрішня дифузія) і потім від цієї поверхні в ядро газового потоку (зовнішня дифузія).

Швидкість такого комплексного процесу визначається швидкістю найповільнішої, лімітуючої його стадії за умови практично миттєвого досягнення рівноваги в інших стадіях. У випадку зразкової рівності швидкостей кожної стадії процесу наявний процес каталітичного перетворення в змішаній області.

Швидкість каталітичної реакції  $W$ , як і будь-якої хімічної реакції в газовій фазі, визначається парціальними тисками вихідних речовин і продуктів реакції та змінюється з зміною температури:

$$W = k p_1^a \cdot p_2^b \cdot p_3^c, \quad (4.43)$$

де  $p_1, p_2, p_3$  – парціальні тиски реагентів;  $a, b, c$  – порядки реакції за відповідними компонентами реакційної суміші;  $k$  – константа швидкості реакції, змінна в залежності від температури відповідно до рівняння.

У зв'язку з тим, що зовнішня поверхня зерен каталізатора найдоступніша до взаємодіючих речовин, найбільш раціональною областю реалізації процесів каталітичної газоочистки вважають зовнішньодифузійну. Притаманна відпрацьованим газам особливість – низькі концентрації цільових компонентів – сприяє здійсненню процесу в цій області, роблячи незначне розігрівання каталізатора під впливом тепла екзотермічних перетворень. Водночас реалізація каталітичної газоочистки у зовнішньодифузійній області не завжди практично здійснена в зв'язку зі специфічними особливостями відповідних механізмів каталітичної взаємодії або необхідністю вищих температур, що викликають

ризик перебільшення граничної термостабільності каталізатора або вимагають використання апаратури із високолегованих сталей і збільшених енерговитрат на нагрівання оброблюваних газів.

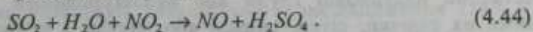
Якщо в очищаючих потоках присутні домішки, в процесах каталітичної газоочистки можуть йти їх паралельні перетворення. При підвищених вмістах сумішей може відбуватися їх конкурентна адсорбція на активних центрах поверхні каталізатора, що спричиняє гальмівний вплив активнішого компонента на каталітичне перетворення менш реакційно здатних добавок. При малих концентраціях знешкоджуючих добавок такі ефекти звичайно відсутні, що дає змогу поряд з очисткою газів від декількох забруднювачів одночасно забезпечити її інтенсифікацію, вводячи в оброблюваний потік газоподібні речовини, здатні знизити температуру початку взаємодії і його протікання з виділенням великої кількості тепла. Велика екзотермічність таких взаємодій може значно збільшувати температуру в зоні каталізу, забезпечуючи підвищення ступеня знешкодження добавок навіть при невисоких температурах, спрямованих на каталітичну очистку газових потоків.

Роль додатково введених газових компонентів не обмежується збільшенням температури каталітичної взаємодії. При будь-якому складі та початковій температурі конвертуючої газової суміші ступінь перетворення цільового компонента в загальному випадку обмежений умовами рівноваги відповідної хімічної реакції.

Вибір хімічної реакції для реалізації каталітичного процесу газоочистки повинен ґрунтуватися на вимогах, що висуваються до змісту знешкодження добавок в конвертованому газовому потоці.

#### 4.10. Каталітичне очищення газів від діоксиду сірки

Розроблена технологія каталітичного очищення відпрацьованих газів від діоксиду сірки базується на принципі окислення  $SO_2$  в  $SO_3$ , що використовується у виробництві сірчаної кислоти нітролізним або контактним методом. У першому випадку димові газі, що містять діоксид сірки і оксиди азоту, від спалювання палива додатково вводять  $NO_2$ , що забезпечує (при температурах близько  $140^\circ C$  і відношенні  $NO_2 : SO_2 \geq 2 : 1$ ) проходження реакції:



Концентрація утвореної сірчаної кислоти така, що вона перебуває в пароподібному стані. Димові газі, що містять пари сірчаної кислоти, надходять на стадію окислення  $NO$  в  $N_2O_3$ , введеним у них киснем

повітря, а потім з них відмивають пари  $H_2SO_4$  і  $N_2O_3$  міцної 80 %-ної сірчаної кислоти, що завершує очищення газів і приводить до утворення нітросірчаної кислоти. Продуванням останньої повітрям із неї виділяють  $NO_2$  з утворенням  $H_2SO_4$ , основну частину якої повертають на відмивання димових газів, а її надлишок, еквівалентний утвореній кислоті, що міститься в газах  $SO_2$ , відводять як товарний продукт. Визначену частину продувального повітря, що містить  $NO_2$ , вводять в димові гази, що надходять на очищення, а іншу його частину контактують з водою з метою отримання  $HNO_3$ . Гази азотнокислого виробництва, що містять  $NO$ , змішують з димовими газами, які підлягають очищенню. Описана технологія при обробці димових газів, що містять близько 0,3 %  $SO_2$ , 0,01 %  $SO_3$  і приблизно 0,06 %  $NO$ , забезпечує 95 % очищення від оксидів сірки і 75 % видалення  $NO$  з одержанням 80 % сірчаної кислоти і 50 % азотної кислоти.

За другим методом димові гази, на 99 % звільнені від легкої золи, при 450 °C подають у реактор, де на ванадієвому каталізаторі  $SO_2$  окисляють у  $SO_3$  присутнім у газах киснем. Конвертовані гази охолоджують до 230 °C, промивають в абсорбері сірчаною кислотою і після вловлювання у волокнистому фільтрі сірчано-кислотного туману викидають в атмосферу через димар. Продуктом процесу газоочистки є сірчана кислота середньою концентрацією 80 %.

В іншому варіанті цього методу в конвертовані на ванадієвому каталізаторі димові гази вводять аміак. Утворений при цьому аерозоль сульфату амонію видаляють з оброблюваних газів в електрофільтр, направляючи знешкоджений газовий потік у димар.

#### 4.11. Каталітичне очищення газів від органічних речовин

Присутність у відпрацьованих технологічних газах і вентиляційних викидах у більшості виробництв токсичні пари органічних речовин піддають деструктивному каталітичному очищенню. Каталізатори для таких процесів готують на основі міді, хрому, кобальту, марганцю, нікелю, платини, паладію й інших металів. В окремих випадках використовують деякі природні матеріали (боксити, цеоліти).

Серед каталізаторів умовно розрізняють: суцільнометалеві, що є металами платинової групи або неблагородними металами, нанесеними на стрічки, сітки, спіралі або аркуші з нержавіючої сталі; змішаними, що включають метали платинової групи й оксиди неблагородних металів, нанесені на оксид алюмінію, нержавіючу сталь або інші метали; керамічними, що складаються з металів платинової групи

або оксидів благородних металів, нанесених на керамічну основу у вигляді решіток; насипними, що готуються в вигляді гранул або таблеток різної форми; із оксиду алюмінію з нанесеними на нього металами платинової групи або оксидами неблагородних металів, а також у вигляді зерен оксидів неблагородних металів.

Звичайно нанесені на металеві носії каталізатори мають деякі переваги перед іншими типами каталізаторів. Вони характеризуються великими значеннями термостабільності та періоду експлуатації близько одного року й більш високою стійкістю до зношення, розвинутою поверхнею і зниженою насипною щільністю, їхня регенерація не становить істотних труднощів. Ці показники суцільнометалевих каталізаторів (особливо тих, що містять платину) поряд з малим гідравлічним опором (до 196–245 Па) зумовлюють перспективність їхнього використання для обробки досить значних обсягів газових викидів, що містять пари розчинників, фенолів та інших токсичних органічних речовин.

Більш простими та дешевими є каталізатори на основі кераміки. Вони також характеризуються низьким гідравлічним опором, володіють, як правило, меншою насипною щільністю, зберігають активність при знешкодженні запилених потоків, однак менш термостабільні, ніж суцільнометалеві каталізатори. Найбільш активні серед них каталізатори, що містять платину і паладій [21].

Насипні каталізатори найчастіше як носія мають активний оксид алюмінію. Значна величина його поверхні зумовлює можливість приготування досить високоактивних (особливо при використанні платини) і термостійких каталізаторів. Однак значний гідравлічний опір, невисока механічна міцність і пов'язаний з нею відносно короткий період експлуатації (іноді до трьох місяців) є істотним недоліком цих каталізаторів.

Використовувані у промисловій практиці установки каталітичного очищення газових викидів від парів органічних речовин відрізняються конструкцією контактних апаратів, способами підвищення до необхідного рівня температури газових потоків, що надходять у них, використовуваними каталізаторами, прийомами рекуперації тепла, наявністю рециркуляції знешкоджених газів.

Типовою є схема установки каталітичного знешкодження газів у виробництві клейонки (рис. 4.5).

У газових викидах, що надходять з камер сушіння клейонки, присутні пари гасу ( $100\text{--}1000\text{ мг/м}^3$ ), уайт-спириту (до  $200\text{ мг/м}^3$ ) і ряду органічних сполук.

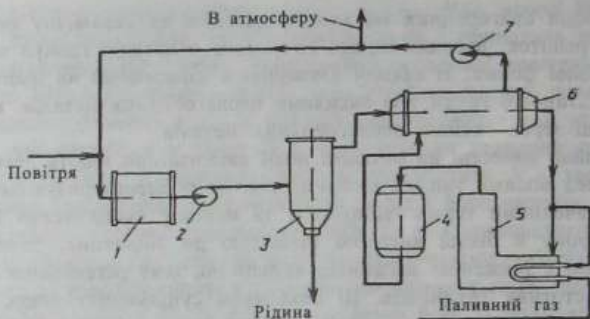


Рис. 4.5. Схема установки каталітичного спалювання відпрацьованих газів: 1 – сушильна камера; 2, 7 – вентилятори; 3 – бризковідбійник; 4 – теплообмінник; 5 – підігрівач; 6 – реактор

Гази, що виходять із сушильного агрегату, при 80–200 °С вентилятором через бризковідбійник подають у теплообмінник для попереднього підігріву теплом конвертованих газів до 200–220 °С, а потім у підігрівач, де їх температура збільшується до 250–327 °С за рахунок тепла димових газів, одержаних спалюванням газоподібного палива. Для спалювання використовують кисень, що міститься в очищених газах. Спалювання органічних добавок до  $CO_2$  проводять в реакторі на каталізаторі. Конвертовані газы із реактора через теплообмінний вентилятор повертають в сушильний агрегат. Для компенсації витрат кисню та доведення температури знешкодження газів до рівня відповідних умов сушіння клейонки (120–170 °С) перед надходженням в сушильний апарат їх розчиняють повітрям. Частину газів, які пройшли очистку, викидають у навколишнє середовище. При використанні алюмініоплатинового каталізатора повна очистка при об'ємній швидкості 40 тис.  $г^{-1}$  досягається при 290 °С, більш висока температура (350 °С) необхідна для забезпечення цього ж ефекту при об'ємній швидкості газу 60 тис.  $г^{-1}$ .

Простішими за технологічною компоновкою є схеми каталітичного знешкодження з не замкнутими по відповідних газових потоках циклами.

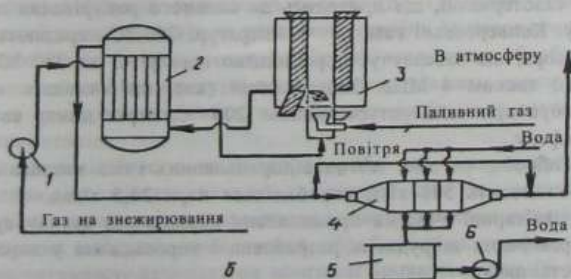
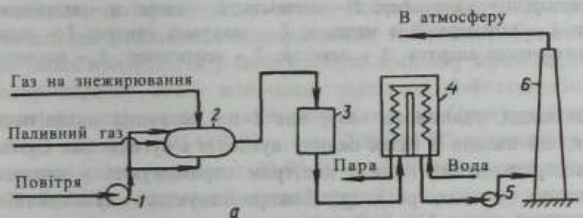
Каталітичне окислення – це найкращий метод знешкодження відпрацьованих газів промисловості від оксиду вуглецю. Однак поряд із оксидом вуглецю залежно від умов виробництва в газах можуть міститися й інші токсичні елементи: діоксид сірки, оксид азоту,

пари різних вуглеводів. Крім того, у них зазвичай присутні діоксид вуглецю, кисень, азот, пари води і часто механічні домішки у вигляді різнопилку. Деякі із цих домішок можуть бути отрутами для каталізаторів.

Для окислювання оксиду вуглецю використовують марганцеві, мідно-хромові каталізатори, а також каталізатори, що містять метали платинової групи. Залежно від сполуки відпрацьованих газів у промисловості застосовуються різні технологічні схеми очищення.

На рис. 4.6 представлена схема установки каталітичного знешкодження відпрацьованих газів у виробництві нітрил-акрилової кислоти. При синтезі цього продукту на основі аміаку та пропілену технологічні гази промивають від нітрил-акрилової кислоти водою. Гази, що надходять зі стадії абсорбції, містять оксиду вуглецю – 2,3 %; пропілену – 0,5 %, пропану – 0,04 %; кисню – до 30 %; інертні гази – решту.

Для очищення їх подають у грубку-нагрівач, де нагрівають до 200–250 °С (залежно від типу використовуваного каталізатора) шляхом спадювання, що вводиться в грубку паливного газу в повітрі, яке нагрівається повітродувачем. Витрата повітря розрахована не тільки



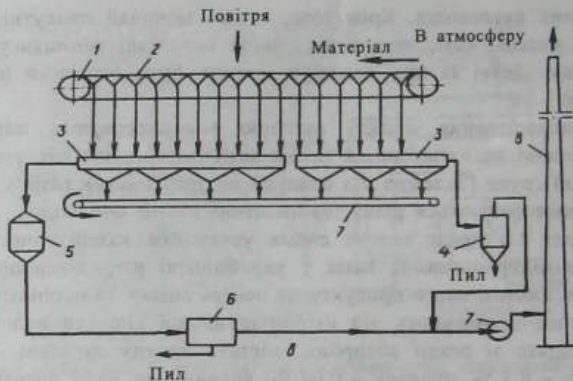


Рис. 4.6. Схеми установок каталітичного знежирювання відпрацьованих газів:

- a* – пристрій нітрил-акрилової кислоти: 1 – повітропродувач; 2 – топка-підігрівач; 3 – реактор; 4 – котел-утилізатор; 5 – димотяг; 6 – димова труба; *б* – лінії лакування: 1 – вентилятор; 2 – теплообмінник; 3 – реактор; 4 – калорифер; 5 – місткість; 6 – насос; *в* – агломераційний агрегат: 1 – агломераційна машина; 2 – вакуумна камера; 3 – колектори; 4, 6 – пилоочисні апарати; 5 – реактор; 7 – вентилятор; 8 – вихлопна труба

на спалювання паливного газу, але і на наступне каталітичне спалювання, що наявне в газах оксиду вуглецю і вуглеводів. Суміш грубкових відпрацьованих газів з повітрям спрямовують у працюючий у адіабатичних умовах реактор. Використовується кульковий каталізатор ШПК=2, що містить 0,2 % платини, нанесеної на оксид алюмінію. Ступінь очищення досягає 98–99 %. На каталізаторі окисні реакції екзотермічні, що приводить до сильного розігрівання продуктів каталізу. Конвертовані гази при температурі 700 °С передають у казан каталізатора, що забезпечує виробництво перегрітої до 380 °С водяної пари під тиском 4 МПа. Знешкоджені гази, що виходять з казана-утилізатора при температурі близько 200 °С, через димар евакуюють в атмосферу.

При обробці 60 тис. м<sup>3</sup>/год відпрацьованих газів витрата електроенергії становить 500 кВт, виробляється пари 26,5 т/год.

Для санітарної очистки промислових викидів від оксиду вуглецю і парів органічних забруднень розроблена і впроваджена у виробництво інша установка.



Відпрацьовані гази сушильних печей ліній лакування, крім  $CO$ , містять етицелозоль, етанол, ксилол та інші компоненти. Відцентровим вентилятором їх направляють у теплообмінник, де підігрівають теплом конвертуючих газів, а потім – в реактор, в якому відбувається додаткове нагрівання газів з допомогою палика. Процес конверсії проводять в реакторі на катализаторі НТК-4 при температурі 320–450 °C і об'ємній швидкості газу 16700 г<sup>-1</sup>. Конвертуючі гази із ректора через теплообмінник виводять у калорифер, де їх надлишкове тепло утилізують для підігрівання води на побутові потреби підприємства. Після цього знешкоджене повітря через 20-метрову трубу викидають в атмосферу.

Ступінь очищення газів становить 98 %, а його собівартість – 0,28 на 1000 м<sup>3</sup> відпрацьованих газів.

Монооксид вуглецю є основним токсичним компонентом відпрацьованих газів агломераційних фабрик, на підприємствах чорної металургії. Одна фабрика викидає в атмосферу приблизно 1 млн м<sup>3</sup>/год газів з вакуум-камер агломераційних машин.

Використовувані для знешкодження таких газів катализатори повинні забезпечувати при 220–240 °C ступінь конверсії оксиду вуглецю не менше 70 % в умовах великих об'ємних швидкостей запилених потоків і мати стійкість до присутніх у складі газів каталітичних отрут.

Проведені на реальних агломераційних газах випробування показали, що через присутність у їхній сполуці діоксиду сірки марганцевий катализатор втрачає свою активність протягом 3-4 год. Попереднє видалення діоксиду сірки з газів забезпечує стабільну роботу цього катализатора вже при 150-180 °C, а при 220-240 °C досягається ступінь знешкодження оксиду вуглецю 90-96 % при об'ємних швидкостях газу до 2000 г<sup>-1</sup>. Мідно-хромовий катализатор (50 % оксиду міді і 19 % оксиду хрому) дає змогу досягти при 240 °C необхідних ступенів конверсії оксиду вуглецю за вищих об'ємних швидкостях газу (до 20 тис. год) і більшій тривалості роботи (до 120 год). Однак при використанні катализаторів цих двох типів ступінь знешкодження оксиду вуглецю падає із збільшенням об'ємної швидкості оброблюваних газів, зменшенням температури процесу із зростанням вмісту оксиду вуглецю в конвертованих газах, що обмежує доцільність застосування цих катализаторів.

Підвищеною стійкістю до катализаторних отрут характеризуються катализатори, що містять паладій і платину. Їхнє застосування дає змогу здійснювати процеси ефективного знешкодження аглогазів при значно вищих об'ємних швидкостях оброблюваних газових потоків без зміни активності катализатора протягом тривалого часу (6–12 міс.).

Більш високий ступінь конверсії оксиду вуглецю, що міститься в аглогазах, забезпечує каталізатор, який містить 0,3 % платини, нанесеної на гранульований оксид алюмінію. Такий каталізатор зберігає первісну активність протягом 8000 год при ступені конверсії оксиду вуглецю понад 70 % в умовах знешкодження аглогазів при температурі 225 °С й об'ємній швидкості потоку 100 тис. год<sup>-1</sup>.

Принципова схема установки каталітичного очищення агломераційних газів від оксиду вуглецю представлена на рис. 4.6. Аглогази, що утворюються під час роботи агломераційної машини, через вакуум-камери потрапляють у колектор, де їх розділяють на два потоки. Перший з них, що відводиться з головних вакуум-камер агломашини, а менш нагрітий (мінімальна температура 80 °С) і характеризується великим вмістом пилу. Цей потік передають на очищення від пилу. Другий потік, що відбирається з наступних вакуум-камер, характеризується більш високою температурою (максимально 300 °С) і меншим вмістом пилу. Його направляють у каталітичний реактор для знешкодження оксиду вуглецю. Конвертований газовий потік звільняють потім від пилу. Обидва знепилені потоки з'єднують у кабіні й ексгаустером виводять в атмосферу через трубу.

При використанні контактного апарата з обертовим щільно упакованим шаром каталізатора, що містить 0,3 % платини, наведена схема забезпечує можливість каталітичного знешкодження оксиду вуглецю запилених аглогазів при витратах на очищення 1000 м<sup>3</sup> близько 0,03 грн., що у 5–7 разів менше витрат на очищення цих же газів від пилу.

#### 4.12. Високотемпературне знешкодження газів

Методи прямого спалювання застосовують для знешкодження газів від легкоокислюючих токсичних, а також домішок, що погано пахнуть. Їхніми перевагами є відносна простота апаратурного оформлення й універсальність використання, тому що на роботу термічних нейтралізаторів мало впливає сполука оброблюваних газів.

Газові викиди, що містять горючі компоненти, сильно відрізняються як за номенклатурою компонентів, які підлягають знешкодженню, так і за кількістю останніх, а також за теплою згоряння й обсягами, що становлять від десятків до сотень тисяч м<sup>3</sup>/год. Способи газоочистки, що базуються на високотемпературному спалюванні горючих домішок, широко використовують у лакофарбувальних виробництвах, процесах одержання ряду видів хімічної, електротехнічної і електронної продук-

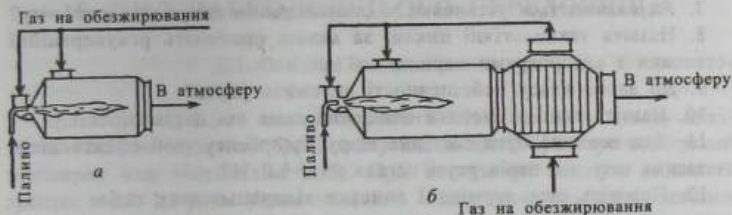


Рис. 4.7. Схеми термічних нейтралізаторів промислових газових відходів без теплообмінника (а) і з теплообмінником (б)

ції, у харчовій промисловості, топографській справі, при знежиренні та фарбуванні деталей і виробів, а також в багатьох інших процесах.

Суть цих способів полягає в окислюванні знешкоджуваних компонентів киснем. Вони застосовуються для знешкодження практично будь-яких парів і газів, продукти спалювання яких менш токсичні, ніж вихідні речовини. Пряме спалювання використовують у тих випадках, коли концентрація горючих речовин у відпрацьованих газах не виходить за межі загоряння. Процес проводять у звичайних або вдосконалених грубкових пристроях, у промислових печах і грубках казанових агрегатів, а також у відкритих смолоскипах. Принципові схеми термічних нейтралізаторів для знешкодження відпрацьованих газів промисловості зображені на рис 4.7.

Конструкція нейтралізатора повинна забезпечувати необхідний час перебування оброблюваних газів в апараті при температурі, яка гарантує можливість досягнення заданого ступеня їх знешкодження (нейтралізації). Час перебування звичайно становить 0,1–0,5 (інколи до 1 с), робоча температура в більшості випадків зорієнтована на нижню частину samozагорання знешкоджуваних газових сумішей і перевищує температуру нагрівання (див. табл. 1.3) на 100–150 °С.

### Контрольні запитання та завдання

1. Дайте визначення процесам адсорбції відпрацьованих газів.
2. Які матеріали використовують в якості адсорбентів?
3. Що таке рівновага при адсорбції?
4. Яким шляхом одержують цеоліти і де їх застосовують?
5. Що таке силікагелі, яка їх хімічна природа?
6. Опишіть процес десорбції.

7. Як називаються установки зі стаціонарними шарами адсорбенту?
8. Назвіть технологічні цикли, за якими працюють рекупераційні установки з адсорберами періодичної дії.
9. До якого класу небезпечності належить ртуть?
10. Назвіть основні методи очищення газів від парів ртуті.
11. Яка повинна бути товщина шару адсорбенту щоб ефективність очищення газу від парів ртуті сягала 99,0+1,0 %?
12. Поясніть суть термічної очистки відпрацьованих газів.

## 5. ПИЛ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

### 5.1. Основні властивості пилу

*Щільність частинок пилу.* Розрізняють дійсну, насипну і уявну щільність. Насипна щільність (на відміну від дійсної) враховує повітряний прошарок між частинками пилу. При злежуванні насипна щільність зростає в 1,2–1,5 раза. Уявна щільність – це відношення маси частинок до зайнятого пилом об'єму, включаючи пори, пустоти і нерівності. Гладкі монолітні частинки мають щільність, що практично збігається з дійсною. Пилінки, схильні до коагулювання і злипання, знижують уявну щільність стосовно до дійсної.

*Пожежо- і вибухонебезпе́ка пилу.* Пил, утворений в умовах виробництва, може перебувати у завислому стані (аерозоль) і у вигляді осаду на різних поверхнях (аерогель).

Ці обидва види пилу є вибухо- і пожежонебезпечними. Загоряння пилу залежить від його фізико-хімічних властивостей, а також джерела загоряння. Дослідженнями встановлено, що вибухонебезпечність є функцією завислих і визначається в основному рідкою частиною завислих пилинок. Сумарний вихід завислих, за даними хроматографічного аналізу пилу окремих порід дерев, становить: берези – 91 %; червоне дерево – 88 %; ясен – 85,6 %; лакований пил – 98,7 %; картон – 71,7 % [1].

Ступінь дисперсності є одним з найбільш вагомих факторів, що визначають вибуховість пилу. Вибуховість пилу із збільшенням ступені дисперсності зростає. Велике значення мають такі показники, як температура займистості і самозапалювання пилу, концентраційні межі вибуху, шкідливість поширення фронту полум'я, мінімальна енергія запалювання, максимальний тиск вибуху і шкідливість зростання тиску.

Мінімальне значення нижньої межі вибуху пилу прийнято за  $20 \text{ г/м}^3$ .

*Дійсна і насипна щільність пилу.* При вирішенні завдань зі знепилювання повітря користуються величиною щільності пилу, або величиною дійсної щільності.

Під дійсною щільністю розуміють масу одиниці об'єму абсолютних сухих частинок пилу, які не мають внутрішніх щілин. При зміні дисперсного складу пилу щільність частинок його непостійна. Із зменшенням розміру частинок його щільність збільшується, що пояснюється зменшенням кількості закритих щілин, тобто наближенням щільності частинок пилу до щільності матеріалу походження пилу (деревини, вугілля, рослин).

## 5.2. Змочуваність, коагуляція та вологопоглинання

Змочуваність пилу водою визначається за величиною крайового кута змочування  $\theta$ , косинус якого є мірою змочування [1]. Чим менший розмір частинок, тим гірше їх змочування.

Крім цього, змочування пилу залежить і від матеріалу його походження. Кращі показники змочування має пил деревини ясеня і червоного дерева.

Частинки пилу, як і інші аерозолі, безперервно і самовільно коагулюють. При дотиканні між собою частинки злипаються і постійно збільшують свої розміри. Здатність частинок пилу коагулювати залежить від матеріалу пилу, його розмірів, електричного заряду частинок, температури, вологості та тиску повітря, а також від форми та структури частинок, особливості парів, адсорбованих на їх поверхні. Вологість пилу, утвореної в технологічних процесах, залежить від вологості оброблюваного матеріалу. Після довготривалого перебування пилу в приміщенні його вологість визначається мікрокліматом навколишнього середовища. Враховуючи те, що кліматичні умови в промислових приміщеннях не залишаються постійними, значення вологості пилу змінюється, осілий пил періодично видозмінює свої процеси сушки і вологопоглинання.

*Адгезія пилу.* При розгляданні адгезії пилу до різних поверхонь слід розрізнити силу зчеплення окремої пилинки з даною поверхнею і силу зчеплення пилинок між собою в достатньо товстому шарі, які прийнято називати силами аутогезії. Адгезія пилу до поверхні характеризується інтегральними кривими, які засвідчують, яка частка від первісної кількості пилинок залишилася на поверхні або, навпаки, була зірвана з неї після дії на пилинки відриваючої сили певної величини.

Для визначення сил адгезії найбільш прийнятний вібраційний метод, що полягає у відриві пилинок силами інерції, яка виникає при вібрації запиленої поверхні. Пилінки будуть відірвані від поверхні за умови [1]:

$$F > F_{ад}, \quad (5.1)$$

де  $F$  – відриваюча сила;  $F_{ад}$  – складова сила адгезії, протилежна відриваючій силі.

Доведено, що для видалення 50 % пилу сила відриву повинна у 100–200 разів перевищувати масу великих пилинок і в 430 разів – масу пилинок розміром 40–53 мкм, що осіли на поліровану поверхню.

Розглянемо *електричні особливості* утворення електричних зарядів технологічних операцій, тобто при дії відповідних силових ріжучих чи

подрібнюючих інструментів. Виникнення зарядів зумовлюється адсорбцією іонів, тертям частинок однієї об іншу або ударами і тертям пилинок об тверду поверхню. Електризація пилу значною мірою залежить від вологості й температури повітряного середовища. Для одних і тих самих температурних умов зі зменшенням вологості електрозарядженість пилу збільшується [12].

Дослідження електрзарядженості пилу, утвореного в повітрі на робочих місцях, показали, що незалежно від оброблюваного матеріалу одночасно присутні частинки, які мають додатний, від'ємний і нейтральні заряди.

В одному і тому ж пилі при різних умовах його утворення й умовах навколишнього середовища кількість частинок, які несуть заряди певного знаку, змінюється.

*Дисперсність пилу.* Утворений на верстатах у процесі технологічних операцій пил є полідисперсною системою, до складу якої входять різні за величиною частинки в різних кількісних співвідношеннях.

Залежно від розміру частинок і їх маси пилинки можуть втримуватися в повітрі у завислому стані або осаджуватися на стінах, підлозі, стелях, повітропроводах, обладнанні, нагріваючих системах тощо.

Тривалість знаходження частинок у завислому стані в повітрі залежить головним чином від їх розмірів. Пилинки розміром 10 мкм осідають у нерухомому повітрі в 100 разів швидше, ніж пилинки розміром 1 мкм.

Дисперсність пилу непостійна. Вона залежить від особливостей оброблюваного при технології матеріалу, його вологості, зернистості шліфувального матеріалу, вологості та швидкості руху повітря в приміщенні. Дисперсність завислого пилу в процесі його виділення неоднакова; на рівні підлоги найменша (насамперед осідають грубозернисті частинки пилу), а в верхніх частинах приміщення – найбільша. За дисперсним складом пил ділиться на наступні класифікаційні групи:

- I – дуже грубодисперсний (до 500 мкм);
- II – грубодисперсний (до 200 мкм);
- III – середньодисперсний (до 90 мкм);
- IV – дрібнодисперсний (до 50 мкм);
- V – дуже дрібнодисперсний (до 18 мкм) [2].

Ступінь дисперсності є одним із найбільш значних факторів, що визначають вибухонебезпечність пилу.

Для дослідження функції пилу 40–60 мкм застосовують метод ситового аналізу; тобто пил, який досліджують, просівають через декілька

сит із різними розмірами отворів. Про розміри частинок пилу судять за залишком його на кожному ситі. Сита виготовляють із дротяної сітки з квадратними вічками. Застосовуються також методи сидиметрії, що ґрунтуються на принципі накопичення осаду, методи індивідуальних проб, які базуються на мікроаналізі. За даними Воронежського лісотехнічного інституту [2], фракційний склад пилу, утвореного на стрічково-шліфувальних верстатах ШлПС при шліфуванні поліефірних покриттів, наступний: частинки розміром 4,3 мкм – 9 %; 7,7 мкм – 13 %; 11,1 мкм – 12; 14,5 мкм – 7; 17,9 мкм – 12; 21,3 мкм – 11,5; 24,7 мкм – 10,5; 26,1 мкм – 8; 31,5 мкм – 8,5; 34,9 мкм – 4; 38,3 мкм – 4,5 %. Встановлено, що частинки розміром від 4,3 до 24,7 мкм становлять 75 %, розміром від 25,1 до 38,3 мкм – 25 %.

Існує електровимірювальний прилад для визначення дисперсного складу матеріалів [3]. Принцип визначення дисперсного складу пилу приладом полягає у вимірюванні щільності стовпа суспензії певної висоти у процесі його осідання. Щільність суспензії і сумарний вихід, що випав в осад із суспензії, матеріалу  $g$ , перебувають в лінійній залежності:

$$g = \frac{\delta_o - \delta_c}{\delta - \Delta_o}; \quad (5.2)$$

де  $\delta_o$  – початкове значення вагової щільності суспензії, г/см<sup>3</sup>;  $\delta_c$  – поточне значення вагової щільності суспензії, г/см<sup>3</sup>;  $\Delta$  – щільність суспензійного середовища, г/см<sup>3</sup>;  $g$  – сумарний вихід матеріалу із суспензії.

Послідовно вимірюючи щільність суспензії і використовуючи наведену формулу разом із законом Стокса, можна визначити дисперсійний склад досліджуваного пилу. При цьому передбачається звичайне для методів сидиметрії уявлення про рівномірний розподіл частинок усіх розмірів за висотою суспензії.

Прилад має наступні переваги: відпадає необхідність у відборі проби суспензії у процесі аналізу, в зв'язку з чим зникають помилки при визначенні дисперсного аналізу; виключається додаткова обробка одержаних результатів аналізу, що підвищує точність визначення; застосування електричних вимірювань дає змогу звести до мінімуму суб'єктивність одержаних результатів.

Прилад нескладний конструктивно, простий в роботі, особливо при автоматичному запису показників міліамперметра, і може застосовуватися в техніці для одержання попередніх даних про дисперсний склад промислового пилу.



### 5.3. Потенційна небезпека пилу

Пил шкідливо впливає на здоров'я працюючих [2]. Він завдає шкоди всім органам людини, але найбільш шкідливо впливає на дихальні шляхи. Розрізняють больові реакції організму, що виникають внаслідок абсорбції пилу незалежно від розмірів пилових частинок. Пил викликає катар верхніх дихальних шляхів, запалення рогівки ока спостерігається при впливі пилу з розміром частинок менше 5 мкм. Грубіші пилові частинки викликають механічні травми.

Токсичними визнано 3 % із 15 тис. відомих порід дерев і рослин [4]. Багато з них піддаються промисловій переробці. Це в основному тропічні породи (різновиди червоного дерева): махагоні, макаре, мовинга, амарант й інші. Африканська груша, макасар, лимонне, трояндове дерево і ряд інших при обробці виділяють пил, при короткочасному стикуванні з яким останній викликає сильну нежить, сльозотечу, кровотечу.

Дерева за дією їх пилу на організм людини поділяють на такі три групи:

- токсичні або сильноалергічні (тис, самшит, мансонія, африканська груша);
- біологічно активні (сосна, модрина, туя, кедр і інші);
- біологічно малоактивні (дуб, бук, клен, ясен, береза, вільха, липа).

Будь-який пил діє на організм людини, механічно подразнює і травмує дихальні шляхи хімічно (шляхом місцевого і загального подразнення). Безпосередньо містяться у ньому шкідливі мікроорганізми. Деревний пил належить до рослинного органічного походження, має волокнисто-шорстку поверхню, що становить велику потенційну небезпеку.

Багато технологічних процесів обробки сировинних матеріалів супроводжуються утворенням (поряд з деревним) абразивного, хімічного, вугільного, рослинного пилу. Хімічна дія такого пилу залежить від його складу. При шліфуванні, поліруванні, різанні, свердлінні різних поверхонь пил містить частинки різних за хімічним і фізичним складом матеріалів, які по-різному впливають своїми токсичними діями на організм.

Небезпека токсичної дії пилу на організм людини залежить від умов навколишнього середовища (газового складу атмосфери, метеорологічних умов). Склад повітря на багатьох робочих місцях характеризується вмістом токсичних газів.

При підготовці деталей до лакування в повітрі поряд з пилом присутні значні концентрації аміаку, аніліну тощо. Оздоблення захисно-декоративних покриттів супроводжується виділенням пилу, який містить близько 10 % стиролу, а також комплексу токсичних речовин, які входять до складу лаків і емалей.

Деревний пил є потенційним джерелом багатьох захворювань, знижує продуктивність праці, впливає на зношення обладнання.

Практика показує [2], що погано організоване сухе прибирання пилу у приміщенні збільшує його запиленість. Всяке збурювання осілого пилу стиснутим струменем повітря, сухим підмітанням або швидке проходження по покритій пилом підлозі є недопустимим явищем.

За відсутності в цеху необхідних технічних засобів для прибирання приміщення пил накопичується в важкодоступних місцях (на трубопроводах, фермах, повітропроводах і т. ін.).

При високому русі повітря внаслідок здмухування пилу стиснутим повітрям, стряхування пилу з конструкцій, обладнання або з інших причин осілий пил швидко переходить в витаючий стан і утворює локальні концентрації, здатні в певних умовах привести до вибуху. Вибухова хвиля локального вибуху, випереджаючи фронт полум'я на шляху свого руху, переводить у витаючий стан аерогель на сусідніх ділянках, готуючи гаряче середовище для подальшого розповсюдження полум'я, підсилюючи вибуховий ефект. Ця властивість пилу є одною з причин великих аварій на різних технологічних дільницях шахт і підприємств.

Здатність пилу займатися в багатьох випадках залежить від характеру джерела загоряння, його температури, поверхні дотику з пилом. Найменша межа згоряння буде при джерелі, яке має високу температуру і велику поверхню нагріву. Маючи велику поверхню, пил володіє значною електроємністю і здатністю набувати заряди статичних електрзарядів, що вкрай небезпечно. Електризація пилу може здійснюватися і в процесі утворення пилу на верстатах, комбайнах, технологічних апаратах за рахунок тертя і на поверхнях, які обробляються, при терті частинок пилу об стінки повітроводів, удари між собою і об повітря за рахунок абсорбції іонів повітря, в якому знаходиться пил у витаючому стані.

Отже, необхідно запам'ятати, що пил – це зважені частинки, що утворюються внаслідок механічного подрібнення твердих матеріалів у менш фракційний порошокподібний стан у процесі обпікання, висушування, завантажування, змішування, дозування, просіювання і транспортування насипних матеріалів, а також при спалюванні твердо-

го палива. Пил – полідисперсна система з розміром частинок від 5 до 200 мкм і більше.

Пил, зрівноважений у повітрі з деяким наближенням відносять до промислових аерозолей, до яких належать також пил-дим і пил-туман. Розмір частинок в димі становить від 5 до 0,1 мкм.

## 5.4. Методи і пристрої знешкодження і використання пилу

### 5.4.1. Очистка повітря в сухих механічних пиловловлювачах

До сухих механічних пиловловлювачів належать пристрої, в яких використовують різні механізми осаду: гравітаційні (пилоосаджуючі камери), інерційні (камери осаду пилу в яких проходять в результаті зміни напрямку руху повітряного потоку або установки на його шляху перепони) і відцентрові (одиначні, групові та батарейні циклони, вихрові й динамічні пиловловлювачі) [9].

Перелічені пристрої відзначаються простотою виготовлення і експлуатації, їх досить широко використовують у промисловості. Однак ефективність уловлення в них пилу не завжди достатня, в зв'язку з чим вони часто виконують роль апаратів попередньої очистки повітря. Типи пилоосаджуючих камер зображені на рис. 5.1.

У загальному вигляді швидкість осадження кулькоподібних частинок під дією сили тяжіння може бути визначена за формулою:

$$v_s = \sqrt{4d_s(\rho_s - \rho_a)g/3\rho_a\xi_s}, \quad (5.3)$$

де  $v_s$  – швидкість осадження частинок, м/с;  $d_s$  – діаметр частинок, м;  $\rho_s$  – щільність пилинок, кг/мі;  $\rho_a$  – щільність повітря, кг/мі;  $g$  – прискорення вільного падіння, м/с<sup>2</sup>;  $\xi_s$  – коефіцієнт опору пилинок.

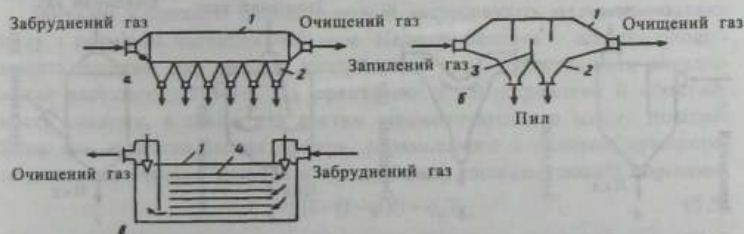


Рис. 5.1. Пилоосаджуюча камера:

а – найпростіша камера; б – камера з перегородками; в – камера з багатьма полицями: 1 – корпус; 2 – бункер; 3 – перегородка; 4 – полиці

Для досягнення задовільної ефективності очистки газів (повітря) необхідно, щоб частинки знаходилися в камері якомога довший час.

При застосуванні закону Стокса мінімальний розмір частинок  $d_{min}$  (м), які будуть повністю осаджені в багатополічній камері, може бути визначений за формулою:

$$d_{min} = \sqrt{18V_r \mu_r / [(\rho_v - \rho_r)gBL]}, \quad (5.4)$$

де  $V_r$  – об'ємна витрата газу, м<sup>3</sup>/м;  $\mu_r$  – динамічний коефіцієнт в'язкості, Па · с;  $B$  і  $L$  – ширина і довжина камери, м.

Маленькі частинки практично миттєво досягають кінцевої швидкості, і в цьому випадку середня швидкість  $v_{cp}$  може бути прийнята такою, що дорівнює швидкості осадження  $v_s$ .

*Інерційні пиловловлювачі.* При різкій зміні напрямку руху газового потоку частинки пилу під дією інерційних сил будуть стрімко рухатися в напрямку і після повороту потоку газів, які випадають в бункер. За цим принципом працюють ряд апаратів (рис. 5.2), однак ефективність їх невелика.

Камера з плавним поворотом газового потоку має менший гідравлічний опір, ніж апарати, описані вище. Швидкість газу в перерізі камери приймають 1,0 м/с. Для частинок пилу розміром 25–30 мкм досягається ступінь вловлювання 65–80 %. Такі камери застосовують на підприємствах чорної і кольорової металургії. Гідравлічний опір їх різний – 150–390 Па. Пиловловлювачі типу (б) вмонтовують у газоходи [6].

*Жалюзійні апарати.* Ці апарати мають жалюзійну решітку, виготовлену із пластин або кілець. Газ, який очищається, проходить через решітку, робить різкі повороти. Пилі частинки внаслідок інерції

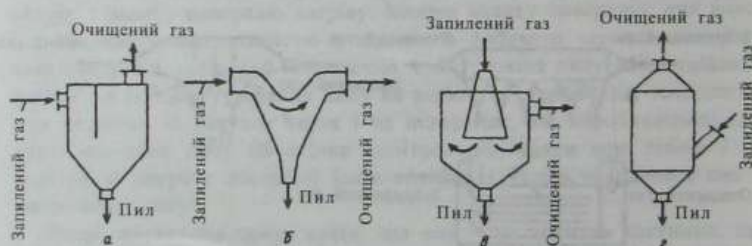


Рис. 5.2. Інерційні пиловловлювачі:

а – з перегородкою; б – з плавним поворотом газового потоку;

в – з конусом, який розширяється; г – з боковим підводом повітря (газу)

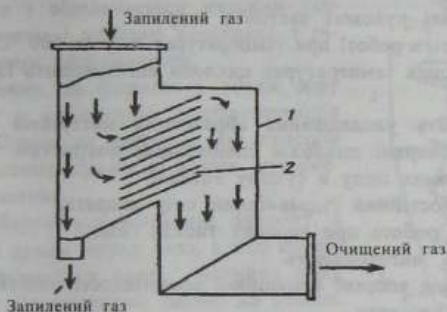


Рис. 5.3. Жалюзійний пиловловлювач:  
1 – корпус; 2 – решітка

хочуть зберегти початковий напрямок руху, це приводить до відокремлення грубих частинок із газового потоку, цьому сприяють їх удари об похилу площину решітки, від яких вони відбиваються і відскакують в бік від щілин між лопатями жалюзі (рис. 5.3).

В результаті газу діляться на два потоки. Газ в основному втримується у потоці, який відсмоктують і направляють в циклон, де його очищують від пилу і знову змішують з основною частиною потоку, який проходить через решітку. Швидкість газу перед жалюзійною решіткою повинна бути досить високою (до 15 м/с), щоб досягти ефекту інерційного відділення пилу. На показник очистки впливає також швидкість руху газів, які відсмоктуються в циклон. Гідравлічний опір решітки становить 100–500 Па.

Звичайні жалюзійні пиловловлювачі застосовують для уловлювання пилу з розміром частинок >20 мкм. Недолік решіток – швидка зношуваність пластин при високій концентрації пилу. Ефективність вловлювання частинок залежить від ефективності самої решітки й ефективності циклону, а також від частки відсмоктуючого в ньому повітря. Якщо  $\psi$  – відносна частка повітря, спрямованого з пиловою сумішшю, то показник очистки повітря в жалюзійному пиловловлювачі дорівнює:

$$\eta = \eta_n [1 - (1 - \psi)(1 - \eta_p)]; \quad (5.5)$$

де  $\eta_n$  – показник очистки газів у циклоні;  $\eta_p$  – показник очистки в решітці (формула справедлива при  $\psi$  не менше 0,1–0,2).

**Циклони.** Циклонні установки найбільш поширені в промисловості. Вони мають наступні переваги:

1. Відсутність рухомих частин в апараті.
2. Надійність в роботі при температурах газу до 500 °С (для роботи при більш високих температурах циклонів виготовляють із спеціальних матеріалів).
3. Можливість уловлювання абразивних матеріалів при захисті внутрішньої поверхні циклонів спеціальним покриттям.
4. Уловлювання пилу в сухому вигляді.
5. Майже постійний гідравлічний опір апарата.
6. Успішна робота при високих тисках газів.
7. Простота виготовлення.
8. Збереження високої фракційної ефективності очистки при збільшенні запиленості газу.

Недоліки:

1. високий гідравлічний опір: 1250–1500 Па.
2. погане уловлювання частинок розмірів <5 мкм.
3. неможливість використовувати для очистки газів від липкого забруднення.

Основні конструкції циклонів (з відводу газів) показані на рис 5.4.

За способом підведення газів в установку їх поділяють на циклонів з спіральним, тангенціальним і гвинтоподібним, а також осьовим під'єднанням. Циклонів з осьовим підводом газів працюють як з поверненням газів у верхню частину апарата, так і без нього. Останній є

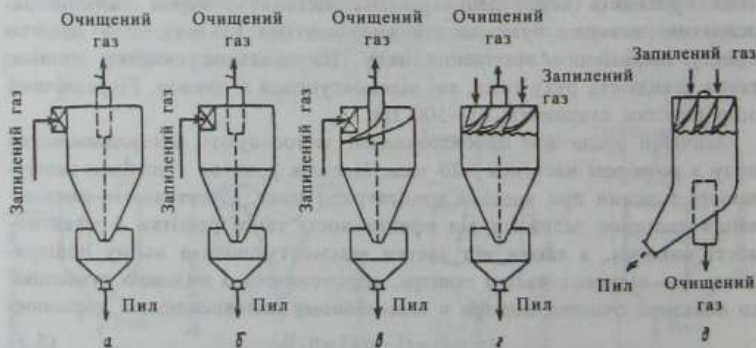


Рис. 5.4. Основні конструктивні схеми циклонів з різним під'єднанням газів:

- а – спіральний; б – тангенціальний; в – гвинтоподібний;  
г, д – осьові (розеткові)

прямоплинним і відзначається низьким гідравлічним опором і меншою порівняно з іншими циклонами ефективністю.

Переважаючим за формою з точки зору аеродинаміки є під'єднання повітропроводів по спіралі. Однак на практиці всі способи під'єднання повітропроводів можна використовувати однаково.

Повітря обертається всередині циклону, з поступальним рухом зверху вниз, а тоді повертається і піднімається вгору. Частинки пилу відкидаються відцентровою силою до стінки. Звичайно в циклонах відцентрове прискорення в декількасот, а то і в тисячу разів більше за прискорення сили тяжіння, тому навіть дуже маленькі частинки пилу не в змозі рухатись за повітрям, а під впливом відцентрової сили рухаються до стінки і вниз. Ефективність уловлювання частинок пилу в циклоні  $\eta$  прямо пропорційна швидкості газів у степені  $1/2$  і обернено пропорційна діаметру циклону також у степені  $1/2$ .

Принцип роботи циклону показаний на рис. 5.5.

Процес доцільно вести при великих швидкостях  $v$ , і невеликих  $D_v$ .

Однак збільшення  $v$ , може призвести до вносу пилу із циклону і різкого збільшення гідравлічного опору. Тому доцільно збільшувати ефективність циклону за рахунок зменшення діаметра апарата, а не за рахунок росту швидкості газів. Оптимальні співвідношення  $H/D_v = 2-3$ .

В промисловості прийнято розділяти циклони на високоефективні і високопродуктивні. Перші ефективні, не потребують великих витрат на здійснення процесу очистки; циклони другого типу мають невеликий гідравлічний опір, але гірше ловлять дрібні частинки пилу.

На практиці широко використовують циклони НДІо газу – циліндричні (із видовженою циліндричною частиною) і конічні (із видовженою конічною частиною). Циліндричні належать до високопродуктивних апаратів, а конічні – до високоефективних. Діаметр циліндричних циклонів не більший 2000 мм, а конічних – не більше 3000 мм.

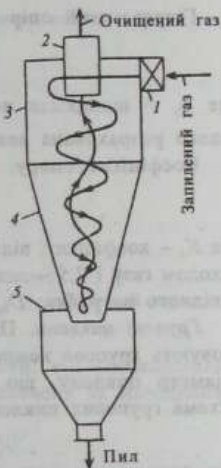


Рис. 5.5. Циклон одиничний:

- 1 – вхідний патрубок;
- 2 – вихлопна труба;
- 3 – циліндрична камера;
- 4 – конічна камера;
- 5 – пилоосаджуюча камера

Гідравлічний опір циклонів визначають за формулою:

$$\Delta P_u = \xi_u v_r^2 \rho_r / 2. \quad (5.6)$$

де  $v_r$  – швидкість повітря в довільному перерізі апарата, відносно якого розрахована величина  $\xi_u$  м/с.

Коефіцієнт опору:

$$\xi_u = 0,00513 K_1 h_1 b / D_{mp}^2, \quad (5.7)$$

де  $K_1$  – коефіцієнт, відповідно рівний 16 для циклонів з тангенціальним входом газу і 7,5 – для циклонів з розетковим входом;  $h_1$  і  $b$  – розміри вхідного патрубку;  $D_{mp}$  – діаметр вихлопної труби.

*Групові циклони.* При великих витратах очищеного повітря застосовують групове компонування циклонів. Це дозволяє не збільшувати діаметр циклону, що позитивно впливає на ефективність очистки. Схема групових циклонів показана на рис. 5.6. Запилене повітря входить через загальний колектор, а потім розподіляється між циклонними елементами.

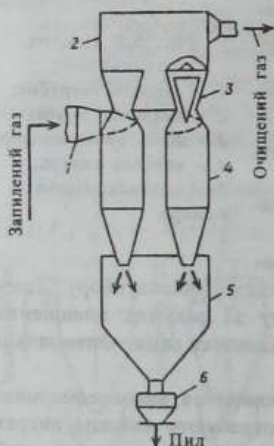


Рис. 5.6. Циклон груповий:

- 1 – вхідний патрубок;
- 2 – камера обезпилення газів;
- 3 – кільцевий дифузор;
- 4 – циклонний елемент;
- 5 – бункер;
- 6 – підевий затвор

Коефіцієнт гідравлічного опору групи циклонів визначають за формулою:

$$\xi_{гч} = \xi_u + K_2, \quad (5.8)$$

де  $\xi_u$  – коефіцієнт гідравлічного опору одиничного циклону;  $K_2$  – коефіцієнт, який враховує додаткові витрати тиску, пов'язаний з компонуванням циклонів у групу (таблична величина).

*Батарейні циклони* – це об'єднання великої кількості малих циклонів (мультициклонів) в одну групу. Зменшення діаметра циклонного елемента має на меті збільшення ефективності очистки. Схема батарейного циклону показана на рис. 5.7.

Елементи батарейних циклонів (рис. 5.8) мають діаметр 100, 150 або 250 мм. Оптимальна швидкість повітря коливається в межах від 3,5 до 4,75 м/с, а для прямоплінних циклонних елементів – від 11 до 13 м/с.



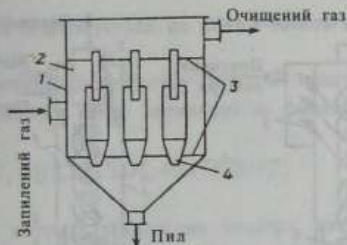


Рис. 5.7. Схема батарейного циклона:

1 – корпус; 2 – розподільча камера; 3 – решітки; 4 – циклонний елемент

Допустима запиленість повітря при їх очистці від слабкозліплюючого пилю в мультициклонах може бути визначена за наведеними нижче даними:

Діаметр елемента, мм      100      150      250.

Допустима концентрація частинок при різних типах завихрення, г/м

“гвинт”                      35      50      100

“розетка”                    15      35      75

*Вихрові пиловловлювачі.* Основною відмінністю вихрових пиловловлювачів від циклонів є наявність допоміжного закручуючого повітряного потоку (рис. 5.9).

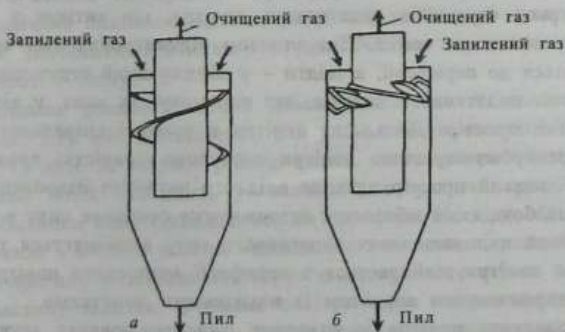


Рис. 5.8. Батарейний циклон:

а – елемент з напрямляючим апаратом типу “гвинт”;  
б – елемент з напрямляючим апаратом типу “розетка”

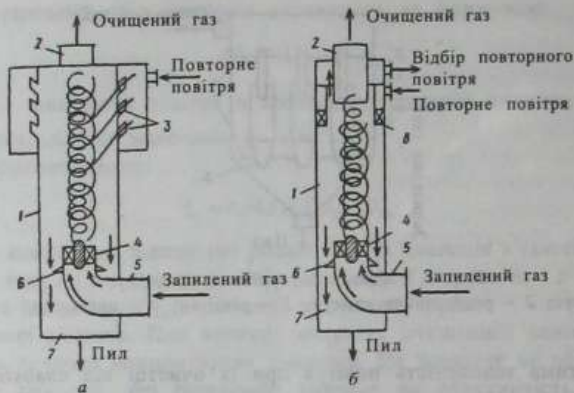


Рис. 5.9. Вихрові пиловловлювачі:

- a* – соплового типу; *б* – лопаткового типу; 1 – камера; 2 – вихідний патрубок; 3 – сопла; 4 – лопатковий завихрювач типу “розетка”; 5 – вихідний патрубок; 6 – підпирна шайба; 7 – паливний бункер; 8 – кільцевий лопатковий завихрювач

В апараті соплового типу запилений повітряний потік закручується лопатковим завихрювачем і рухається вгору, зазнаючи при цьому впливу трьох струменів додаткового повітря, що витікає з тангенціально розміщених сопел. Під впливом відцентрових сил частинки відкидаються до периферії, а звідти – у збуджуваний струменем гвинтовий потік додаткового повітря, яке спрямовує їх вниз, у кільцевий міжтрубний простір. Додаткове повітря в процесі спірального обтікання потоку очищуючого повітря поступово повністю проникає в нього. Кільцевий простір навколо вхідного патрубку оздоблений підпірною шайбою, яка і забезпечує безповоротне скидання пилу в бункер.

Вихровий пиловловлювач лопаткового типу відрізняється тим, що додаткове повітря відбирається з периферії очищеного повітря кільцевим напрямлюючим апаратом із нахиленими лопатками.

Як додаткове повітря у вихрових пиловловлювачах може бути використане свіже атмосферне повітря, частина очищеного повітря або запилене повітря. Найбільш економічно вигідним є використання в якості додаткового повітря, запиленого повітря. В цьому випадку

продуктивність апарата підвищується на 40–65 % без зниження ефективності очистки.

Витрати енергії (в кДж) на очистку 1000 м<sup>3</sup> повітря у вихрових пиловловлювачах  $K_v$  можуть бути визначені за формулою:

$$K_v = [(V_r' + V_r'') \Delta P_{an}' + \Delta P^* V_r'] / V_r', \quad (5.9)$$

де  $V_r'$ ,  $V_r''$  – об'ємна витрата відповідно повітря, яке очищується, і додаткового повітря, м<sup>3</sup>/с;  $\Delta P_{an}'$  – гідравлічний опір апарата, Па;  $P$  – тиск додаткового повітря (різниця між тиском в соплі і на вході в апарат), Па.

Критичний (мінімальний) діаметр частинок, повністю зловлених в пиловловлювачах, визначається за формулою:

$$d_{kp} = \sqrt{(v_r / H) [\ln(D_{an} / D_{np}) / (1/18\mu_r)(\rho_s - \rho_r)\omega^2]}, \quad (5.10)$$

де  $v_r$  – швидкість повітря в вільному перерізі апарата, м/с;  $H$  – висота пиловловлюючої камери, м;  $D_{an}$  – діаметр апарата, м;  $D_{np}$  – діаметр під'єднуючої труби, м;  $\omega$  – швидкість обертання с<sup>-1</sup>.

*Динамічні пиловловлювачі.* Очистка газів від пилу здійснюється за рахунок відцентрових сил і сил Каріоліса, що виникають при обертанні робочого колеса тягуючого пристрою.

Динамічний пиловловлювач потребує затрат більшої кількості енергії, ніж звичайний вентилятор з ідентичними параметрами з продуктивності і тиску.

Найбільше розповсюджений димовідсмоктувач – пиловловлювач (див. рис. 5.9). Він призначений для уловлювання частинок пилу розміром >15 мкм. За рахунок різниці тисків, створених робочим колесом, запилений потік надходить у “завиток”, набуваючи криволінійного руху. Частинки пилу відкидаються до периферії під дією відцентрових сил і разом з 8–10 % повітря відводяться в циклон, з'єднаний з завитком. Очищений повітряний потік із циклону повертається в відцентрову частину завитка. Очищене повітря через напрямлюючий апарат надходить в робоче колесо димовідсмоктувача-пиловловлювача, а потім через огороження викидів – в димову трубу.

В табл. 5.1 наведені характерні параметри сухих механічних пиловловлювачів.

## Характерні параметри сухих механічних пиловловлювачів

Тип пиловловлювача	Максимальна продуктивність, м <sup>3</sup> /год	Ефективність пиловловлення частинок різних розмірів, %	Гідравлічний опір, Па	Верхня межа температури повітря, °С
Осаджуюча камера	$V_r$	80–90 (50 мкм)	50–130	350–550
Циклон	85 000	50–80 (10 мкм)	250–1500	350–550
Вихровий пиловловлювач	30 000	90 (2 мкм)	До 2 000	до 250
Батарейний циклон	170 000	90 (2 мкм)	750–1500	350–550
Інерційний пиловловлювач	127 000	90 (2 мкм)	750–1500	до 400
Динамічний пиловловлювач	42 500	90 (2 мкм)	750–1500	до 400

$V_r$  – визначається можливою площею для розміщення.

## 5.4.2. Рекуперация пилу

Залежно від способу уловлювання пилу (сухого і мокрого), природи, кількості, фізично-хімічних властивостей, концентрації потенційно корисного компонента, його токсичності, вартості, перспектив подальшої переробки і ряду інших показників існують методи рекуператії, ліквідації та ізоляції промислового пилу. Найбільш раціональним з них є рекуперация пилу.

Можливі шляхи використання промислового пилу:

1. Використання як цільового пилу.
2. Повернення у виробництво, технологію, в якій відбувається утворення даного виду пилу.
3. Переробка у виробництві з метою одержання товарного продукту.
4. Утилізація в будівельних цілях.
5. Переробка з добуванням пінних компонентів.

6. Сільськогосподарське використання (в окремих випадках як оргдобриво).

7. Утилізація в процесах, де використовують окремі фізико-хімічні властивості (або сукупність таких властивостей) пилових матеріалів.

#### 5.4.3. Використання пилу як цільового продукту

Як правило, це стосується технології, спрямованої на спеціальне одержання продукції у вигляді тонкодисперсного матеріалу. Типовим прикладом такої технології є виробництво сажі.

Сажу широко використовують у багатьох галузях промисловості: в гумовій та шинній (>90 % всієї виробничої кількості), лакофарбовій та інших. Її одержують у процесі спалювання нафтопродуктів або горючих газів при недостатці повітря. Особливістю сажі є висока дисперсність її складових частинок (0,01–5,5 мкм) і їх низький питомий електричний опір. Щільність сажі у межах 1750–2000 кг/м<sup>3</sup>, а її насипна щільність – 40–300 кг/м<sup>3</sup>. Залежно від способу виробництва сажі і її сорту застосовують різні схеми сажовловлювання із технологічних газів сажових виробництв.

#### 5.4.4. Повернення пилу у виробництво

Це один з найбільш поширених і раціональних прийомів забезпечення безвідходності виробництва із одночасним збільшенням його ефективності і вирішенням природоохоронних завдань. Технологія повернення пилу, який вловлюють, в основне виробництво зазвичай визначається способами, які використовуються для газоочистки (сухі, мокрі, одно- і двоступеневі, комбіновані) і доцільністю введення цих продуктів в конкретний апарат технологічної схеми в тому чи іншому агрегатному стані.

Ефективність очистки газів у пустотілому скрубєрі обчислюється за формулою:

$$\eta = \eta' \left(1 - \frac{a}{m}\right), \quad (5.11)$$

і становить 55,69 %,

де  $\eta' = 0,58$  – ефективність очистки при зрошенні чистою водою;  $a = 9,44 \cdot 10^{-3}$  л/м<sup>3</sup> – кількість рідини, необхідної для промивання, яка витікає з апарата у вигляді бризок;  $m = 0,237$  л/м<sup>3</sup> – витрата рідини, необхідної для промивання.

У цілому ряді виробничих процесів, які супроводжуються пилоутворенням продуктів на окремих етапах, використовують ще простіші рекуперативні схеми. Так, при виробництві аміачної селітри і карбаміду – багатотоннажних продуктів, які використовуються в основному як добрива в сільському господарстві, на стадіях відповідного охолодження висушеного в апаратах киплячого шару після грануляції продукту, охолодження і сушки готового продукту в кристалізаторах утворюються пилоповітряні суміші із значним вмістом цих речовин. Для їх уловлювання і очистки повітря перед його викидом в атмосферу використовують різні апарати мокрого поглинання (пінні, пустотілі та інші скрубери), зрошувані водяними розчинами компонентів, які добувають, циркулюють у системі очистки до досягнення певної концентрації, після чого утворені розсоли повертають у той чи інший апарат технологічного ланцюга.

Розчин, який поглинається, циркулює у системі до досягнення 40–50 %-ї концентрації в ньому карбаміду, після чого його передають в основне виробництво на переробку у товарний виріб, а для продовження процесу очистки використовують нову порцію конденсату.

Аналогічно може бути організована рекуперативна технологія пиловловлювання у виробництві аміачної селітри на стадії очистки газів процесу гранулювання, у виробництві адітінової кислоти на стадії її сушіння і в деяких інших процесах.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Якими основними параметрами характеризується промисловий пил?
2. Поясніть процес коагуляції пилу.
3. Що таке дисперсність пилу, що вона визначає?
4. Що таке адгезія пилу, чим вона характеризується?
5. На скільки класифікаційних груп ділиться пил за дисперсним складом?
6. Який метод застосовують для дослідження функції пилу?
7. Охарактеризуйте потенційну небезпеку пилу для здоров'я людини.
8. На які органи людини найбільше може впливати пил?
9. Назвіть основні установки і пристрої очищення газу від пилу.
10. Що таке циклон? Дайте конструктивну характеристику і назвіть основні конструктивні схеми.
11. Яка конструктивна особливість батареяного циклону?
12. Назвіть основні конструктивні відмінності вихрових пиловловлювачів від циклонів.

# ГІДРОСФЕРА

## 6. ВОДНА ОБОЛОНКА ЗЕМЛІ ТА ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ У НАРОДНОМУ ГОСПОДАРСТВІ

### 6.1. Значення гідросфери

*Гідросфера* – це водна сфера нашої земної планети, сукупність океанів, морів, рік, озер, льодовикових покривів. Планета Земля містить близько 16 млрд куб. метрів води, що становить 0,25 % всієї її маси. Основна частина всієї води (понад 80 %) перебуває у глибинних зонах Землі.

Підземна частина гідросфери охоплює ґрунтові, підґрунтові, міжпластові безнапірні й напірні води, тріщинні води і води карстових порожнин у легкорозчинних гірських породах (крейда, вапняки, гіпсах).

Для великої кількості живих організмів, особливо на ранніх етапах розвитку біосфери, вода є середовищем зародження та розвитку всього живого. Вода у біосфері перебуває у безперервному русі, бере початок у геологічному та біологічному кругообігах речовин. Вода – це життя, вона є основою існування життя на планеті [5].

Без води не може існувати людська цивілізація, бо вода використовується людьми не тільки для пиття, а й для забезпечення санітарно-гігієнічних і промислово-побутових потреб. Вода застосовується у багатьох технологічних процесах і є невід'ємною частиною багатьох промислових і переробних виробництв.

### 6.2. Прісна вода та її світове значення

Вода є однією з найбільш необхідних і поширених речовин. Вона необхідна для зародження і підтримання життя, оскільки бере участь у кожному процесі, що відбувається у живих організмах. Це є потужний розчинник, і живі організми використовують водні розчини для функціонування біологічних процесів. Загальний об'єм води на нашій планеті оцінюється вражаючою цифрою – 1385 мільйонів кубічних кілометрів. Якби Земля являла собою правильну сферу, цієї кількості було б достатньо, щоб покрити її на глибину 2650 м.

Лише незначна частина води придатна для використання людиною. Абсолютна більшість цієї колосальної маси – це гірчатово-солоня

морська вода, не придатна для життя та технічного використання. У 1990 році людство спожило 5000 куб. км води, тобто в десять разів більше, ніж у 1900 році. І навіть у цьому випадку об'єм прісної води в нашому розпорядженні все ще становить близько 13000 куб. км на рік.

Лише 2,5 % води є прісною – придатною для життя. Близько 69 % від цієї кількості знаходиться в шапках полярного льоду і гірських льодовиках або в підземних водоносних горизонтах, занадто глибоких для того, щоб відкачувати її при сучасній технології.

Об'єм прісної води, що є в розпорядженні людини для споживання, залежить від тієї швидкості, з якою джерела прісної води відновлюються або поновлюються в процесі глобального гідрологічного циклу, а не від загальної кількості запасів прісної води у світі. Щороку на материки і континенти осідає 133 000 куб. км води, 72 000 куб. км води випаровується знову в атмосферу. Щорічно 41 000 куб. км поновлюють водоносні пласти і повертаються річками чи іншими зливами в океани. Якщо всю воду планети вилити у ванну, то порція, ота може бути використана безперервно протягом року, ледве наповнить чайну ложечку [4,5].

Найбільш ефективним виробником прісної води є гідрологічний цикл, однак він дуже неефективний як розподільник. Внаслідок цього складається ситуація, коли така багата на воду країна, як Канада, має надмірні запаси прісної води, що становить 122 000 куб. м на одну людину щорічно, а інші країни – лише 1200 куб. м на людину щорічно. Тому в багатих на воду країнах водні ресурси використовуються не повністю, тимчасом як інші частини земної кулі, особливо південні, забезпечені водою недостатньо. Багато країн можуть затримувати лише деяку частину своїх потенційних водних ресурсів, що залежить від здатності їх землі затримувати воду у водосховищах і від ступеня та стану їх інфраструктури.

Доступ ще більше ускладнюється конфліктами, що виникають у зв'язку з правами на воду в басейнах річок і озер, які належать двом або більше країнам, і на воду у водоносних пластах, що перетинають міжнародні кордони. Території реальних або потенційних водних конфліктів – долини рік: Ніл, Тигр, Євфрат, Ганг, Брахмапутра.

Найвищі показники зростання населення спостерігаються в засушливих країнах, багатьом з яких уже зараз не вистачає води. Очікується, що в третьому тисячолітті хронічна нестача прісної води буде спостерігатися в більшій частині країн Африки, Близького Сходу, в Північному Китаї, у частині Індії і Мексики, на заході Сполучених Штатів і в середньоазійських країнах СНД.



### 6.3. Властивості та класифікація води

#### 6.3.1. Твердість води

Природна вода – це вода, яка якісно та кількісно формується під впливом природних процесів при відсутності антропогенної дії.

Її якісні показники знаходяться на природному середньо-багаторічному рівні. Залежно від ступеня мінералізації (в мг/л) вода поділяється на: прісну (з вмістом солей <1), солонувату (1–10), солону (10–50) і розсіл (>50). В свою чергу прісна вода ділиться на: воду малої мінералізації (до 200 мг/л), середньої мінералізації (500–1000 мг/л). За переважаючим аніоном всі води поділяються на: гідрокарбонатні, сульфатні і хлоридні.

Твердість природних вод зумовлюється присутністю в них солей кальцію, магнію і виражається концентрацією іонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  в ммоль екв./л. Розрізняють загальну карбонатну і некарбонатну твердість. Загальна твердість являє собою суму двох останніх, карбонатна пов'язана з присутністю у воді бікарбонатів кальцію і магнію, а некарбонатна – сульфатів, хлоридів, нітратів кальцію і магнію.

#### 6.3.2. Фізичні якості води

Щільність чистої води при 15 °С і атмосферному тиску становить 999 кг/м<sup>3</sup>. Із збільшенням концентрації добавок щільність води зростає. Морська вода з концентрацією солей 35 кг/м<sup>3</sup> має середню щільність 1028 кг/м<sup>3</sup> при 0 °С. Зміна вмісту солі на 1 кг/м<sup>3</sup> змінює щільність на 0,8 кг/м<sup>3</sup>. В'язкість  $\rho$  води з підвищенням температури  $t$  зменшується наступним чином:

$t$ , °С	0	5	10	15	20	25	30	35
$\rho$ , МПа·С	1,797	1,523	1,301	1,138	1,007	0,895	0,800	0,723

Із збільшенням вмісту солей в'язкість води підвищується. Поверхневий натяг у воді при 18 °С становить 73, при 100 °С – 52,5 мН/м.

Теплосмність води при 0 °С становить 4180 Дж/(кг °С), а при 35 °С досягає мінімуму. Теплота плавлення при переході льоду в рідкий стан становить 330 кДж/кг, теплота пароутворення дорівнює 2250 кДж/кг при атмосферному тиску і температурі 100 °С.

### *6.3.3. Електричні властивості води*

Вода – поганий провідник електричного струму: питома електрична провідність при 18 °С дорівнює  $4,9 \cdot 10^{-8}$  См/м ( $4,41 \cdot 10^{-8} \cdot 1/\text{Ом}\cdot\text{см}$ ); діелектрична постійна становить 80. Наявність розчинених солей у воді збільшує її електричну провідність, яка змінюється залежно від температури.

### *6.3.4. Оптичні властивості води*

Прозорість і мутність води залежать від вмісту в ній механічних добавок, які знаходяться у плаваючому стані. Чим більше добавок у воді, тим більша її мутність і менша прозорість. Прозорість визначається довжиною шляху променя, проникаючого у глибину води, і залежить від довжини хвилі променя. Ультрафіолетові промені проходять через воду легко, а інфрачервоні – погано. Показник прозорості використовують для оцінки якості води і вмісту у ній домішок.

### *6.3.5. Зміна якості води*

Внаслідок антропогенної дії природна вода забруднюється різними речовинами, що приводить до погіршення її якості. Можна виділити наступні тенденції у зміні якості природних вод під впливом господарської діяльності людей:

- зниження рН прісної води в результаті її забруднення сірчаною і азотною кислотами із атмосфери, збільшення вмісту в них сульфатів і нітратів;
- збільшення вмісту іонів кальцію, магнію, кремнію в підземних і річкових водах в результаті вимивання і розчину кислими дощами вод карбонатних і інших гірських порід;
- підвищений вміст у природних водах іонів тяжких металів, перш за все свинцю, кадмію, ртуті, миш'яку і цинку, а також фосфатів ( $>0,1$  мг/л), нітратів, нітритів;
- підвищений вміст солей у поверхневих і підземних водах у результаті їх надходження зі стічними водами, із атмосфери і за рахунок зливу твердих відходів (наприклад, солевміст багатьох річок щорічно підвищується на 30–50 мг/л і більше; із 1000 т міських відходів в ґрунтові води потрапляє до 8 т розчинених солей);
- підвищений вміст у водах органічних сполук, перш за все біологічно стійких (ПАВ, пестицидів, продуктів їх розпаду і інших токсичних, канцерогенних і мутагенних речовин);

- зниження вмісту кисню в природних водах, передусім у результаті підвищення його витрати на окислювальні процеси, пов'язані з евтрофікацією водойм, мінералізацією органічних сполук, а також в результаті забруднення поверхні водойм гідрофобними речовинами, доступу кисню із атмосфери (за відсутності кисню у воді відбуваються відновлювальні процеси, так, сульфати відновлюються до сірководню);
- зниження прозорості води у водоймах (у забруднених водах розмножуються віруси і бактерії, збудники інфекційних захворювань);
- потенційна небезпека забруднення природних вод радіоактивними ізотопами хімічних елементів.

Природна вода під дією антропогенного забруднення називається денатурованою, або природно-антропогенною. При необхідності перед використанням води у промисловості її очищують у відповідності з нормативами, специфічними вимогами даного виробництва.

### *6.3.6. Класифікація води за цільовим призначенням*

Воду використовують у промисловості, поділяючи на охолоджуючу, технологічну, енергетичну, комунально-побутову. Вода часто служить для охолодження рідких і газоподібних продуктів у теплообмінних апаратах. В цьому випадку вона не контактує з технологічними потоками і не забруднюється, а тільки нагрівається. В промисловості 65–80 % витрат води використовується для охолодження.

На великих хімічних підприємствах споживання охолоджуючої води досягає 400 млн м<sup>3</sup>/рік. Загальна кількість води, яка споживається системами охолодження на підприємствах хімічної промисловості, становить 20 млрд м<sup>3</sup>/рік.

Технологічну воду поділяють на воду, яка безпосередньо використовується у технологічному процесі, промиваючу і реакційну. Воду технологічного процесу використовують для розчину і утворення пульп, при збагаченні і переробці руд, гідротранспортуванні продуктів і відходів виробництва; промиваючу – для промивання газоподібних (абсорбція), рідких (екстракція) і твердих продуктів і виробів; реакційну – в складі реагентів, а також при азеотропній перегонці і аналогічних процесах. Технологічна вода безпосередньо контактує з продуктами і виробами.

Енергетична вода використовується для одержання пари і нагрівання обладнання, приміщень, продуктів.

Комунально-побутова вода використовується побутовими підприємствами міст і сіл для обігрівання квартир, споживання її населенням, поливання полів, городів, вулиць, використання води пожежними службами і на інші технологічні потреби.

### *6.3.7. Контроль якості води*

Проблема забезпечення належної кількості та якості води є однією з найважливіших і має глобальне значення. Ще до нашої ери Аристотель вказував на необхідність раціонального використання чистої води та відділення її від тієї, котра використовується для господарських потреб.

Стан 2/3 водних джерел за якістю води не відповідає нормативним вимогам. Через використання неякісної води в 4–5 разів зросла захворюваність людей. Питомі норми водоспоживання для виробництва 1 тонни готової продукції становить м<sup>3</sup>: чавун – 160–200; сталь – 150; пропан – 10–15; нікель – 4000; папір – 400–800; пластмаси – 500–1000; нафта – 20.

Велику кількість води споживають теплові та атомні електростанції. На 1 млн кВт потужності теплові станції витрачають 1,2–1,6 км<sup>3</sup> води на рік, а атомні – в 1,5–2 рази більше.

Охорона вод – система заходів, спрямованих на запобігання та усунення наслідків забруднення, засмічування і виснаження вод. Охорона води передбачає встановлення видів та значень показників водоспоживання та водовідведення, а також якості води. Вона передбачає розробку методів і заходів очищення стоків, контроль якості води та стоків.

В природі відбувається постійний кругообіг води, котрий забезпечується за рахунок випаровування, транспірації води рослинами, випадання опадів. Швидкість водообміну характеризується наступними даними, роки: Світовий океан – 2500 (перемішування – 63), підземні води – 400, води озер – 17, води болотні – 5. В річках водообмін відбувається за декілька днів, а в організмі людини – за декілька годин.

В процесі кругообігу вода транспортує тепло, розчиняє та переносить природні елементи, руйнує та перетворює літосферу, бере участь у метеорологічних та гідрологічних процесах, є середовищем існування водних організмів та рослин, котрі забезпечують виробництво значної частини кисню. Кількість та якість води відновлюються, якщо забезпечуються необхідні для цього умови. Однак роз-

виток промисловості, транспорту, сільського господарства, урбанізація призвели до того, що природні водойми вже не можуть самоочищатися, тому потрібні штучні споруди для очищення води.

Залежно від ступеня забруднення водні об'єкти бувають допустимого, помірного, високого та надзвичайно високого ступенів забруднення (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Показники забруднення для водних об'єктів I та II категорії

Ступінь забруднення	Органосептичний режим		Токсикологічний режим	Санітарний режим			Бактеріологічний режим	Індекс  Забруднення
	Запах, присмак, балів	ГДК орг. ступінь перевищення	ГДК токс. ступінь перевищення	БСК 20 МГ/ДМ		Розчинений кисень, МГ/дм <sup>3</sup>	Число лактово-позитивних паличок в 1 дм <sup>3</sup>	
				I	II			
Допустимий	2	1	1	3	6	4	менше 1:10 <sup>4</sup>	0
Помірний	3	4	3	6	8	3	1:10 <sup>4</sup> – 1:10 <sup>5</sup>	1
Високий	4	8	10	8	10	2	1:10 <sup>5</sup> – 1:10 <sup>6</sup>	2
Надзвичайно високий	>4	>8	>100	>8	>10	1	більше 1:10 <sup>6</sup>	3

Вода характеризується складом та властивостями, які визначають її придатність для конкретних видів водокористування. Оцінка якості води здійснюється за ознаками, котрі вибираються та нормуються залежно від виду водокористування. Як лімітуюча вибирається ознака, що характеризується найменшою нешкідливою концентрацією речовин у воді. Узагальнена числова оцінка якості води здійснюється за індексом, котрий є сукупністю основних показників за видами водокористування. Якість, склад та властивості води у водоймах регламентуються гігієнічними вимогами та санітарними нормами.

Для гігієнічної оцінки води використовують наступні показники:

- кількість завислих речовин;
- кількість плаваючих речовин;
- температура;

- водневий показник рН;
- мінеральний склад;
- розчинений кисень;
- біологічно повне споживання кисню (БПК повн.);
- хімічне споживання кисню (ХСК);
- наявність збудників захворювань;
- кількість лактозопозитивних кишкових паличок (ЛКП);
- кількість життєздатних яєць гельмінтів та найпростіших кишкових;
- кількість хімічних речовин.

Для санітарної оцінки води використовуються показники: гранично допустимі концентрації речовин у воді (ГДК); орієнтовно допустимі рівні речовин у воді (ОДР); лімітуючі ознаки шкідливості (санітарно-токсикологічна, загально-санітарна, органолептична з розшифруванням властивостей: запаху, впливу на колір, утворення піни та плівки, присмак); клас небезпеки речовин.

Хімічні речовини у воді поділяються на класи небезпеки:

*I клас* – надзвичайно небезпечні; *II клас* – високонебезпечні.

Віднесення шкідливих речовин до класу небезпеки залежить від їх токсичності, комунікативності, здатності викликати віддалені ефекти, від виду лімітуючого показника шкідливості (табл. 6.2).

Крім державного контролю, стан води контролюється підприємствами, котрі використовують воду та скидають стоки у водойми. Для цього на підприємствах при заводських або спеціальних лабораторіях створюються пости, обладнані необхідною апаратурою для проведення аналізів. При проведенні контролю за станом вод та стоків використовуються: фізичні, хімічні, біологічні та органосептичні методи (табл. 6.3).

Фізичні методи використовуються для визначення прозорості, каламутності, кількості завислих часток та провідності води та стоків.

Кількість завислих часток визначається за допомогою мембранних та паперових фільтрів, через котрі пропускається проба об'ємом 100–500 мл. Прозорість, каламутність визначаються за допомогою приладів або органолептичним порівнянням взірців.

Хімічні методи використовуються для визначення кислотності, мутності у воді металів, солей, органічних та синтетичних речовин.

Бактеріальний аналіз виконується за спеціальними методиками в лабораторіях санітарно-епідеміологічних станцій. Заслуговує на увагу контроль забрудненості за допомогою бактерій – біотестування. Деякі бактерії при появі забруднень починають світитися. Чим більше у воді токсичних речовин, тим сильніше світяться бактерії.



**Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин  
у воді водних об'єктів господарсько-питного  
та культурно-побутового водокористування**

Назва речовини	Клас небезпечності	Гранично допустима концентрація, мг/м
Аміак (за азотом)	III	2,0
Амонію сульфат	III	1,0
Активний хлор	III	Відсутня
Ацетон	III	2,2
Бензол	II	0,5
Дихлоретан	II	ОДР 0,02
Залізо	III	0,3
Кадмій	II	0,001
Капролактан	IV	1,0
Кобальт	II	0,1
Кремній	II	10,0
Марганець	III	0,1
Мідь	III	1,0
Натрій	II	200,0
Нафтопродукти	IV	0,1
Нікель	III	0,1
Нітрати (NO)	III	45,0
Нітрати (NO)	II	3,0
Ртуть	III	0,0005
Свинець	II	0,03
Селен	II	0,01
Скипидар	IV	0,20
Цинк	III	1,00

### 6.3.8. Споживання та використання води

Використання води на різні потреби – це використання різних водних об'єктів для задоволення людських потреб та об'єктів господарської діяльності.

Згідно з Державними стандартами України використання класифікується за наступними ознаками:



- за цілями водокористування – господарсько-питне, комунально-побутове, промислове, сільськогосподарське, для потреб енергетики, для рибного господарства, для водного транспорту та лісосплаву, для лікувальних та курортних потреб;
- за способом використання – з вилученням води та з її поверненням, з вилученням води без повернення, без вилучення води;
- за технічними умовами водокористування – з застосуванням технічних споруд, без застосування споруд.

Залежно від цілей використання джерела водопостачання поділяються на дві категорії.

До *I категорії* відносять водні об'єкти, що використовуються як джерела централізованого або нецентралізованого господарсько-питного водопостачання, а також для водопостачання підприємств харчової промисловості.

До *II категорії* відносять водні об'єкти для культурно-побутових цілей і ті, що знаходяться в межах населених пунктів.

При використанні відбувається водоспоживання, котре може бути: безповоротним, поворотним, оборотним. З метою раціонального використання води запроваджено норми споживання води на одного мешканця та на умовну одиницю продукції, характерну для підприємств кожної з галузей промисловості. В районах з обмеженими водними ресурсами слід дотримуватися водогосподарського балансу, котрий передбачає порівняння водокористування. Системи водопостачання поділяються на: прямоплинні, послідовні, оборотні, підживлювальні [6].

Прямоплинна вода використовується у виробничому процесі один раз, після чого скидається у водойми або у каналізацію.

Послідовно використовувана вода споживається в декількох технологічних процесах.

Оборотна вода використовується у виробництві багатократно, з періодичним або неперервним її очищенням. На добре обладнаних підприємствах показник ступеня оборотного та послідовного водопостачання складає 30–90 %.

Навколо водозабору або іншого джерела водопостачання влаштовуються зони санітарної охорони, в котрих встановлюється особливий режим охорони вод від забруднення хімічними речовинами та шкідливими біологічними організмами, а також стічними водами.

Зона санітарної охорони поділяється на дві-три підзони:

*I підзона* – суворого режиму з загородами, а інколи і зі спеціальною охороною. Ця зона обсаджується лісовими насадженнями; тут забороняється будувати, випасати худобу, будь-який вид діяльності, котрий може спричинити забруднення води.

II підзона – має обмеження за видами діяльності, що мають забруднення, котрі здатні проникнути у водозбір; в ній забороняється розташовувати склади паливно-мастильних матеріалів, тваринницькі ферми, застосовувати добрива.

III підзона – попереджувальна. В цій зоні, як і в попередніх двох, обмежуються види діяльності, які б могли викликати забруднення води.

Загальне водоспоживання підприємства визначається за формулою:

$$V_{\text{заг}} = V_{\text{зм}} + V_{\text{вир}} = \sum_i q_1 P_i + \sum_i q_2 N_i, \quad (6.1)$$

де  $q_1$ ,  $q_2$  – питомі норми водоспоживання на господарські та виробничі потреби;  $P_i$  – кількість працівників у зміні;  $N_i$  – кількість споживачів у виробництві;  $n$  – кількість груп працівників та обладнання.

### 6.3.9. Технологічна вода і стічні води

*Технологічна вода.* Якість води, використовуваної для технологічних процесів, повинна бути вища, ніж вода, що знаходяться в оборотних системах. Під якістю води розуміємо сукупність фізичних, хімічних, біологічних і бактеріологічних показників, що обумовлюють її придатність для використання в промисловому виробництві.

Якість води, яку використовують у виробництві, встановлюється в кожному випадку залежно від її призначення і вимог технологічного процесу з урахуванням сполуки використовуючої сировини, застосовуваного устаткування і особливостей готового продукту виробництва.

У деяких випадках необхідна вода із вмістом солей менше 10–15 г/м<sup>3</sup>, твердістю, що не перевищує 0,01 моль скв/м<sup>3</sup> із окисленням до 2 г О<sub>2</sub>/м<sup>3</sup>. В табл. 6.4 наведені основні вимоги до води, що йде на різні промислово-виробничі цілі.

*Стічні води.* У виробництві утворюються різні категорії стічних вод. Стічна вода – це така вода, що була в побутовому, виробничому або сільськогосподарському вживанні, а також пройшла через яку-небудь забруднену територію. Залежно від умов утворення стічні води поділяються на побутові, або господарсько-фекальні (ГСВ), атмосферні (АСВ) і промислові (ПСВ).

Господарсько-побутові води – це стоки душових, лазень, пралень, їдалень, туалетів, від миття підлоги і ін. Вони містять домішки, з яких приблизно 58 % органічних речовин і 42 % – мінеральних. Атмосферні води утворюються в результаті випадання атмосферних опадів і стікання з територій підприємств. Вони забруднюються органічними і мінеральними речовинами.

Вимоги до якості технологічної води

Показник	Промисловість хімічних волокон	Хімічна промисловість (найвищі вимоги)	Виробництво невибіленої целюлози	Виробництво пари в казанах високого тиску (5-10 мПа)
Загальна твердість вміст г/м <sup>3</sup>	0,035	0,012	5	0,035
діоксид кремнію	–	50	50	0,7
міді	–	–	–	0,05
марганцю	0,03	–	–	–
заліза	0,05	0,1	0,1	0,05
кисню	–	–	–	0,3
нітратів і нітритів	7 – 88	6,2 – 8,3	6 – 10	8 – 10
кольоровість, град	5	20		
окислюва- ність, г/м <sup>3</sup>	4		–	–

Промислові стічні води являють собою відходи, що виникають при видобутку і переробці органічної і неорганічної сировини. У технологічних процесах джерелами стічних вод є:

1. Води, що утворюються при проходженні хімічних реакцій (вони забруднені вихідними речовинами і продуктами реакцій).

2. Води, що знаходяться у вигляді вільної і зв'язаної вологи в сировині і вихідних продуктах, що виділяються в процесах переробки.

3. Промивні води після промивання сировини, продуктів і устаткування.

4. Стандартні водні розчини.

5. Водні екстракти й абсорбенти.

6. Води охолодження.

7. Інші стічні води, води з вакуум-насосів, конденсаторів змішання, систем гідрозоловидалення, після миття тари, устаткування і приміщень.

8. Кількість і склад стічних вод залежать від виду виробництва (див., наприклад, табл. 6.5).

## Кількість і характеристика стічних вод окремих виробництв

Виробництво	К-сть стічних вод, м <sup>3</sup> /т продукції	Забруднюючі речовини	Концентрація, кг/м <sup>3</sup>
Аміаку: після мідно-аміачної очистки з газовим конденсатом	0,17 1,17	Аміак Мідь Бікарбонат натрію, до Аміак Ментол і формальдегід Діоксид вуглецю	0,5 1,0 1,0 0,80 0,10 0,16
Азотної кислоти після продувки котлів- утилізаторів	0,06	Сульфат кальцію	3,00
Аміачної селітри (після іонообмінного знесолення води)	0,08	Хлорид кальцію Хлорид магнію Хлорид натрію	2,62 1,56 5,46
Карбаміду (з конденсатом сокової пари)	0,45	Аміак Карбамід	0,1 1,0
Метанолу (кубовий залишок після зупинки ректифікації)	1,0	Метанол	2,0
Кальцинованої соди	8,0-10	У плаваючому стані частинки Хлорид кальцію Сульфат кальцію	20-24 110-120 0,70-0,80
Подвійного суперфосфату: після розпарювання фосфатної кислоти	0,06-0,08	Хлорид натрію Гідроксид амонію Кремнієфтористоводнева кислота Фосфорна кислота	50-60 0,10-0,12 0,10 0,5-0,6
Після грануляції	0,08-0,12	Сульфат кальцію Частинки у плаваючому стані Фосфорна кислота Кремнієфтористоводнева кислота	60-70 35-40 3-4 23-35
Нітроаммофоски (після одержання сплаву аміачної селітри)	16-18	Частинки у плаваючому стані Вміст солей	0,1-0,2 0,6
Соляної кислоти	12-13	Соляна кислота, до	0,01
Нітробензолу	50-60	Сірчана і азотна кислота, нітробензол	1,0-2,0
Адипінової кислоти	8,0	Нітрат натрію Оксалат натрію	5,0 1,5

Стічні води забруднені різними речовинами. Комітетом, що наглядає за водовідведенням, рекомендована наступна класифікація хімічних забруднювачів води:

1. Біологічно нестійкі органічні сполуки.
2. Малотоксичні неорганічні солі.
3. Нафтопродукти.
4. Біогенні сполуки.
5. Речовини із специфічними токсичними властивостями, у тому числі важкі метали.

Стічні води багатьох виробництв, крім розчинних неорганічних і органічних речовин, містять колоїдні добавки, а також летючі грубодисперсні і дрібнодисперсні добавки, щільність яких може бути більша або менша за щільність води. Концентрація домішок досить різна, їхня класифікація за фазово-дисперсним станом наведена у табл. 6.6.

Таблиця 6.6

Класифікація домішок за їхнім фазово-дисперсним станом

Група	Розмір частинок, мкм	Коротка характеристика
<i>Гетерогенні системи</i>		
I – суспензії	$10^{-1}$	Суспензії і емульсії, що обумовлюють мутність води, а також мікроорганізми і планктон.
II – колоїдні розчини	$10^{-1} - 10^{-2}$	Золи і розчини високомолекулярних сполук, що обумовлюють окислюваність і кольоровість води.
<i>Гомогенні системи</i>		
III – молекулярні розчини	$10^{-2} - 10^{-3}$	Гази, розчинені у воді, органічні речовини, що додають їй запаху і присмаку.
IV – іонні розчини	$10^{-3}$	Солі, основи, кислоти, що обумовлюють мінералізованість, твердість, лужність або кислотність води.

Відомо кілька шляхів зменшення кількості забруднення стічних вод, серед яких наступні:

1. Розробка і впровадження безводних технологічних процесів.
2. Вдосконалення існуючих процесів.
3. Розробка і впровадження виготовленого устаткування.
4. Впровадження апаратів повітряного охолодження.
5. Повторне використання очищених стічних вод в оборотних і замкнутих системах.

### *6.3.10. Замкнуті системи водного господарства промислових підприємств*

Головним напрямком зменшення скидання стічних вод і забруднення ними поверхневих вод є створення на окремих підприємствах систем водного господарства.

Під замкнутою системою водного господарства промислового підприємства розуміють систему, в якій вода використовується у виробництві багаторазово без очищення або після відповідної обробки, що виключає утворення яких-небудь відходів і скидання стічних вод у водойму.

Під замкнутою системою водного господарства територіально-промислового комплексу, району або центру розуміють систему, що включає використання поверхневих вод, очищених промислових і міських стічних вод на промислових підприємствах, на землеробських полях зрошення при вирощуванні сільськогосподарських культур, для поливу лісових угідь, для підтримки обсягу (рівня) води водойм, що виключають утворення яких-небудь відходів і скидання стічних вод у водойму [7].

Підживлення замкнутих систем свіжою водою допускається у випадку, якщо недостатньо очищених стічних вод для заповнення втрат води в цих системах, допускається також витрата її в технологічних операціях, у яких очищені стічні води не можуть бути використані за умовами технології або гігієни. Свіжа вода витрачається тільки для пиття і господарсько-побутових цілей.

Необхідність створення замкнутої системи виробничого водопостачання обумовлена: дефіцитом води; вичерпуванням асимілюючої, що розбавляє і самоочищає водний об'єкт, який приймає стічні води; економічними перевагами перед очищенням стічних вод до вимог, пропонованих водоохоронним контролем.

Таким чином, організація замкнутої системи доцільна, коли витрати на рекуперацію води і речовин, виділених зі стічної води і перероблених до товарного продукту або вторинної сировини, нижчі за сумарні витрати на водопідготовку й очищення стічної води до показників, що дозволяють скидати її у водні об'єкти без забруднення останніх. У тих випадках, коли створення замкнутих систем водопостачання диктується екологічними вимогами, повинен бути зворотний оптимальний з економічної точки зору варіант.

Замкнута система повинна забезпечити раціональне використання води у всіх технологічних процесах, максимальну рекуперацію компонентів стічних вод, скорочення капітальних і експлуатаційних витрат, нормальні санітарно-гігієнічні умови праці обслуговуючого персоналу, виключення забруднення навколишнього середовища.

Очищена вода повинна відповідати якості технологічної води. Замкнуті системи водного господарства варто вводити на знову споруджуваних підприємствах і на діючих, що підлягають реконструкції. В останньому випадку впровадження замкнутих систем йде поступово з постійним збільшенням зворотнього водопостачання в міру удосконалення технології.

Оцінка систем водного господарства проводиться шляхом порівняння наступних показників:

- питомої витрати води, у тому числі свіжої, на одиницю продукції;
- питомої витрати реагентів, електроенергії і тепла на очищення стічних вод;
- абсолютної кількості товарного продукту, одержуваного при очищенні стічних вод;
- економічних показників, у тому числі собівартості, рентабельності, фондівіддачі;
- річного економічного ефекту за наведеними витратами;
- екологічних показників (про накачування рідких відходів у підземні могильники, складування твердих відходів, про стан повітряного басейну, флори і фауни).

#### 6.4. Стан води у річках України

Українські великі річки за міжнародними стандартами вважаються забрудненими і "сильно забрудненими", також це стосується і більшої частини їхніх головних приток. У багатьох українських ріках гранично допустимі концентрації для однієї чи декількох речовин перевищені у

десятки разів. У водах притоки Західного Бугу ріці Полтві у 20-35 разів перевищена гранично-допустима межа вмісту амонійного азоту. З вод рік Дніпра і Дунаю можна видобувати цинк, де перевищення ГДК становить 5-29 у першій і 18-23 у другій річці. Своєрідними "родовищами" стали: для міді і фенолу – р.Тисмениця, міді і марганцю -Південний Буг і ріка Дніпро. Насичені нафтопродуктами води рік Сіверський Донець і майже всі річки Приазов'я.

Найбільш забруднені являються води р.Полтви. В її воді нижче м.Львова довго не з'являється кисень, зате інтенсивно розвиваються споживачі сірководню. Ненабагато поступається її притока Дністра ріка Тисмениця, у якій всі контрольовані речовини спостерігалися в концентраціях, що значно перевищують ГДК.

Не набагато краща ситуація як у Дніпрі, так і в усіх його українських притоках. Води річок забруднені насамперед нітритним та амонійним азотом і численними сполуками важких металів. Водосховища по Дніпрі збагачені фенолом, нафтопродуктами. Все це результат господарської діяльності людини, наслідок скидання стічних вод, які потрапляють у графу "брудних" – розплата за надто розвинену промисловість і не приділення уваги очищенню використаних вод споживачами [54].

Дещо краща ситуація у річках Криму, уздовж яких немає великих промислових підприємств. На морях максимальні рівні забруднення відразу кількома речовинами спостерігаються в портах і прилеглий до дельти Дунаю частині Чорного моря. Заспокоює те, що вміст кисню задовільний в обох морях, а максимальні рівні забруднення перестали збільшуватися порівняно з 80-ми роками ХХ ст. Невтішна ситуація із підземними водами, які подають у комунальні водовідводи. Вчені України переконані, що води забруднені майже на всій території України. У багатьох місцях є надлишок пестицидів, нітратів, хлоридів, подекуди ще й формальдегіду, фенолу, а у водах Криму до цього ще й додаються миш'як і марганець.

Викликає тривогу висока концентрація шкідливих речовин у підземних водах Донбасу.

Найбільш інтенсивними джерелами забруднення стічних вод являються підприємства: електроенергетики – 43 % всього об'єму скиду води у водойми; комунальне господарство – 19,5 %; сільське господарство – 16,6 %; чорна металургія – 9 %; хімія і нафтохімія – 3 %, на всі інші види промисловості припадає 8,9 %.



## 6.5. Методи очищення стічних вод

Для ефективного споживання води, і скидання стічних вод у різного роду водойми і річки, а також створення замкнених систем водопостачання усі промислові стічні води необхідно піддавати очищенню. Кожне підприємство, котре споживає воду повинне мати очисні споруди, водогосподарські системи – це комплекс водних об'єктів та гідротехнічних споруд, призначених для раціонального водокористування та охорони вод. Забороняється скидати у водні басейни стічні води, що містять шкідливі речовини, для яких не встановлені ГДК і для яких відсутні методи аналітичного контролю, води, що містять збудників інфекційних захворювань, а також радіонукліди, нафтопродукти та води, що використовуються для водо- та грязелікування. [25]

Забороняється здійснювати скиди сильно концентрованих виробничих стічних вод у водоймища та каналізацію. Для зниження концентрації шкідливих речовин необхідно передбачати ємності-усереднювачі, в котрих слід змішувати концентровані стоки з менш концентрованими або водою. Виробничі стоки, котрі не відповідають перерахованим вимогам, повинні підлягати попередньому очищенню на очисних спорудах підприємств. Місце спуску стічних вод має бути розташоване за течією води, поза населеним пунктом і місцем водокористування населенням з урахуванням можливої зворотної течії при нагінних вітрах. Умови відведення стічних вод у водні об'єкти встановлюються з урахуванням можливого змішування та розчинення фонові якості води, нормативів її якості.

Для кожної забруднюючої речовини встановлюється ГДС у водоймищі, дотримання котрих повинне забезпечувати якість води в контрольних пунктах. В загальному випадку при спуску виробничих стічних вод у водоймища слід дотримуватися умови:

$$\sum_{i=1}^n \frac{G_i}{\text{ГДК}} \leq 1, \quad (6.2)$$

де  $G$  – концентрація  $i$ -ї шкідливої речовини в стічній воді; ГДК – гранично-допустима концентрація  $i$ -ї речовини;  $n$  – кількість шкідливих речовин.

Попередження забруднення водних об'єктів стічними водами може бути забезпечене організаційними та технічними заходами.

Організаційні заходи зводяться до попередження скидання стічних вод у водойми без їхнього очищення.

Технічні заходи передбачають очищення стічних вод різними методами, які можна об'єднати в такі групи: механічні, фізичні, фізико-

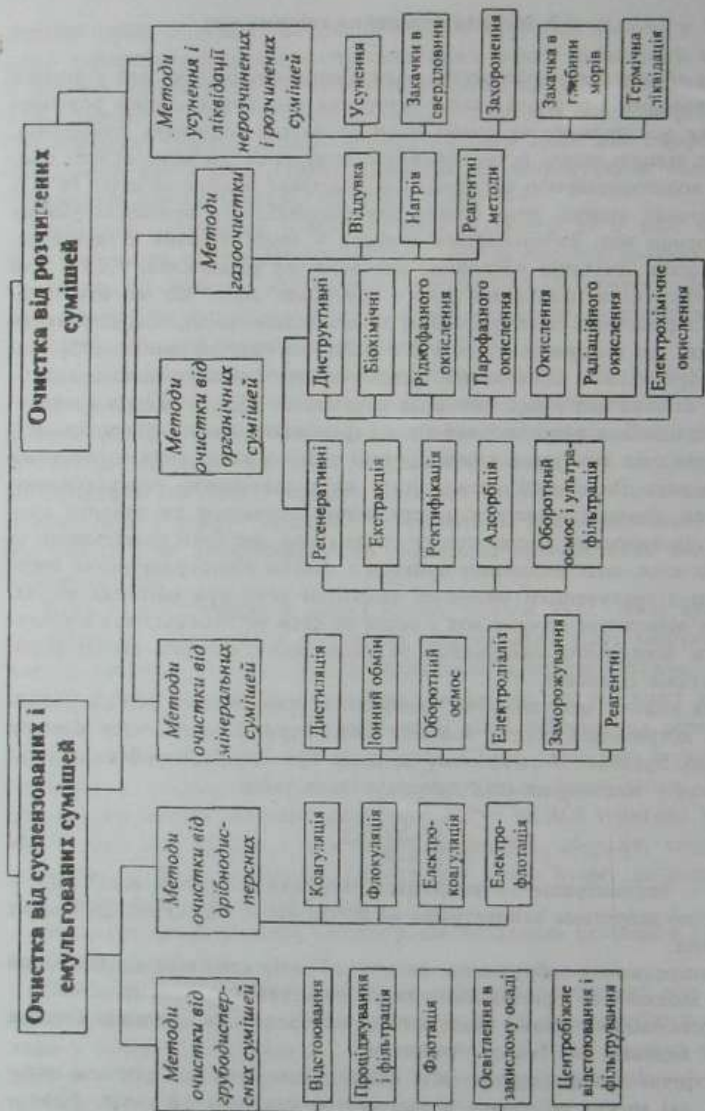


Рис. 6.1. Класифікація основних методів очищення стічних вод хімічних виробництв

механічні, хімічні, фізико-хімічні, біологічні, комплексні, термічні. Ці методи дають можливість провести очищення до потрібної якості і придатності для споживання. Класифікація основних методів очищення стічних вод наведена на рис. 6.1.

Крім цього деякі зазначені методи очищення ще поділяються на рекупераційні і деструктивні.

Рекупераційні методи передбачають виділення із стічних вод і подальшу переробку всіх дорогих речовин.

У деструктивних методах, речовини, що забруднюють воду піддаються руйнуванню шляхом окислювання або відновлення. Продукти руйнування виділяються з води у вигляді газів або осадів.

Вибір методу очищення і конструкцію установок процесу, вибирають з урахуванням наступних факторів:

1. Санітарних і технологічних вимог, пропонованих до якості очищення вод, з обліком подальшого їхнього використання.

2. Кількості стічних вод.

3. Наявності в підприємства необхідних для процесу знешкодження енергетичних і матеріальних ресурсів (пара, паливо, стиснене повітря, електроенергія, реагенти, сорбенти), а також необхідні площі для спорудження очисних установок.

4. Ефективності процесу знешкодження.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Яке значення вода має для біосфери?
2. Яка вода придатна для використання?
3. Що являється ефективним виробником прісної води?
4. Що змінює щільність води?
5. Охарактеризуйте електричні властивості води.
6. Назвіть основні властивості води.
7. Що таке технологічна вода, чим вода характеризується?
8. Назвіть переваги замкнутої системи споживання води.
9. Яке значення підземних вод у житті людини?
10. Вкажіть, які особливості розподілу підземних вод у світі?
11. Що таке якість води?
12. Як класифікується вода за технологічним використанням?
13. Назвіть основні методи очищення стічних вод.

## 7. МЕХАНІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД

### 7.1. Очищення води від грубодисперсних плаваючих речовин

Промислові та побутові стічні води містять плаваючі частки розчинених і нерозчинених речовин. Плаваючі домішки поділяються на тверді та рідкі, вони утворюють з водою дисперсну систему. Залежно від розміру часток дисперсної системи поділяють на три групи:

1. Грубодисперсні системи з частинками розміром більше 0,1 мкм (суспензії й емульсії).

2. Колоїдні системи з частинками розміром від 0,1 мкм до 1 нм.

3. Дійсні розчини, що мають частинки, розміри яких відповідають розмірам окремих молекул або іонів.

Для видалення плаваючих частинок із стічних вод використовують гідромеханічні процеси (періодичні і безперервні): проціджування, відстоювання (гравітаційне і відцентрове), фільтрування. Вибір методу залежить від розміру частинок домішок, фізико-хімічних властивостей і концентрації плаваючих частинок, витрати стічних вод і необхідного ступеня очистки.

*Проціджування.* Перед більш ретельним очищенням стічні води проціджують через сітку і сита, які встановлюють перед відстійниками з метою вилучення з них великих домішок, що можуть засмітити труби і канали.

Грати (сітки) можуть бути нерухомими, рухомими, а також з'єднаними з дробарками. Найбільше поширення мають нерухомі грати. Грати виготовляють з металевих стержнів і встановлюють на шляху руху стічних вод під кутом 60–75 °С. Стержні можуть мати круглий або прямокутний перетин. Стержні з круглим перетином мають менший опір, але швидше засмічуються, тому частіше використовують прямокутні стержні, заокруглені з боку входу води в грати. Грати очищують граблями, які можуть бути встановлені по-різному (рис. 7.1).

Ширина щілини у ґратах дорівнює 16–19 мм. Швидкість стічної води між стержнями приймається такою, що дорівнює 0,8–1 м/с.

Втрати напору  $h_p$  у ґратах визначають за формулою:

$$h_p = \xi(\omega_*^2 P / 2q), \quad \xi = (s/b)^{4/3} \sin \alpha, \quad (7.2)$$

де  $\omega_*$  – швидкість руху води в каналі перед ґратами, м/с;  $P$  – коефіцієнт, що враховує збільшення витрат напору внаслідок засмічення ґрат (приймають  $P = 3$ );  $\xi$  – коефіцієнт місцевого опору ґрат;

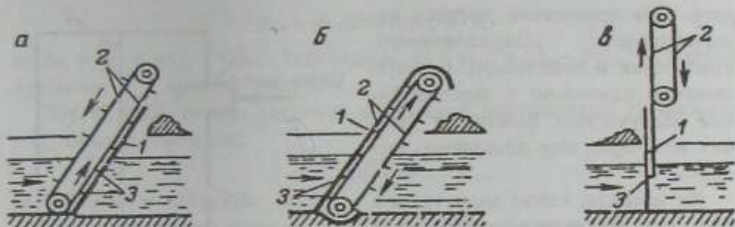


Рис. 7.1. Види (а – в) решіток з граблями для очистки:  
1 – ґрати; 2 – нескінченний ланцюг; 3 – граблі

$g$  – прискорення вільного падіння, м/с;  $\alpha$  – кут нахилу ґрат, град.;  
 $s$  – товщина стержня, м<sup>2</sup>;  $b$  – ширина просвіту між стержнями, м;  
 $\beta$  – коефіцієнт (для прямокутних стержнів дорівнює 2,42, для заокруглених – 1,83 і для круглих – 1,79).

Зняті з ґрат забруднення направляють на переробку. Для подрібнення відходів використовують дробарки. Витрата енергії на роботу механізованих граблів, транспортерів і дробарок становить близько 1 кВт на 1000 м<sup>3</sup> стічних вод.

Решітки-дробарки являють собою агрегат, що сполучає функції ґрат і дробарки. Дробарки подрібнюють відходи, не витягуючи їх з води.

Для видалення дрібніших плаваючих речовин, а також дорогих продуктів застосовують сита, що можуть бути двох типів: барабанні або дискові. Сито барабанного типу являє собою сітчастий барабан з отворами 0,5–1 мм. При обертанні барабана стічна вода фільтрується через його зовнішню або внутрішню поверхню залежно від підведення води зовні або всередину. Затримані домішки змиваються із сітки водою і направляються в жолоб. Продуктивність сита залежить від діаметра барабана і його довжини, а також від властивостей домішок. Сита застосовують у текстильній, целюлозно-паперовій і шкіряній промисловості.

Для поділу плаваючих частинок на фракції можуть бути використані фракціонатори, основною частиною яких є вертикальна сітка, що поділяє ємність на дві частинки (рис. 7.2).

Діаметр отворів сітки 60–100 мкм. Стічна вода через сопло надходить усередину фракціонатора і поділяється на грубу і тонку фракції. При поділі 50–80 % плаваючих часток залишається в грубій фракції.

**Відстоювання.** Відстоювання застосовують для осадження зі стічних вод грубодисперсних домішок. Осадження відбувається під дією сили

ваги. Для проведення процесу використовують пісковловлювачі, відстійники й освітлювачі. В освітлювачах одночасно з відстоюванням відбувається фільтрація стічних вод через шар плаваючих частинок.

Як правило, стічні води містять плаваючі частинки різної форми і розміру. Такі води являють собою полідисперсні гетерогенні агрегативно-нестійкі системи. У процесі осадження розмір, щільність і форма часток, а також фізичні властивості системи змінюються. Крім того, при з'єднанні різних за хімічним складом стічних вод можуть утворюватися тверді речовини, в тому числі і коагулянти. Ці явища також впливають на форму і розміри частинок. Все це ускладнює встановлення дійсних закономірностей осадження [27].

Властивості стічних вод, природно, відрізняються від властивостей чистої води. Вони мають більш високу щільність і в'язкість. В'язкість і щільність стічних вод, що містять тільки плаваючі тверді частинки, дорівнює:

$$\mu_c = \mu_o(1 + 2,5C_o), \quad (7.3)$$

$$\rho_c = \rho + \rho_{ma}(1 - \varepsilon). \quad (7.4)$$

Об'ємна частка рідкої фази обчислюється за співвідношенням:

$$\varepsilon = V_x / (V_x + V_{mz}), \quad (7.5)$$

де  $\mu_c$  і  $\mu_o$  – динамічна в'язкість стічної води і чистої води, Па·с;  $C_o$  – об'ємна концентрація плаваючих частинок, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho$  і  $\rho_{ma}$  – щільність відповідно чистої води і твердих частинок, кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – об'ємна частка рідкої фази;  $V_x$  і  $V_{mz}$  – об'єм рідкої і твердої фаз у стічній воді, м<sup>3</sup>.

Основним параметром, який використовують при розрахунку відстійників є швидкість осадження частинок (гідравлічна грубість) –  $\omega_{oc}$ .

Для ламінарного, перехідного і турбулентного режимів швидкість вільного осадження кулькоподібних частинок обчислюється за формулою:

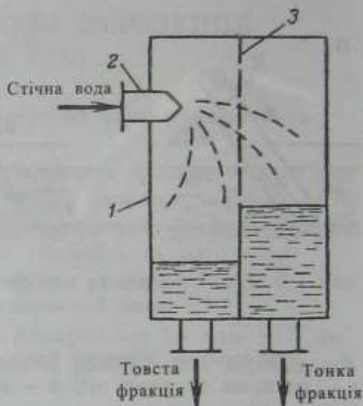


Рис. 7.2. Фракціонатор:  
1 – корпус; 2 – сопло; 3 – сітка

$$Re_c = Ar / (18 + 0,6 \sqrt{Ar}), \quad (7.6)$$

де  $Re_c = \omega_{oc} d \rho / \mu_0$  – число Рейнольдса;  $Ar = d^3 \rho^2 g (\rho_{тн} - \rho) / \mu_0^2 \rho$  – число Архімеда;  $d$  – діаметр частинки.

Для кулькоподібних частинок у формули підставляють еквівалентний діаметр частинок:

$$d_c = \sqrt[3]{Vr / \pi}, \quad (7.7)$$

де  $Vr$  – об'єм частинки.

При відстоюванні стічних вод спостерігається стиснутий осад, який супроводжується зіткненням внаслідок тертя між собою і зміною швидкості як великих, так і малих частинок. Швидкість стиснутого осаду менша за швидкість осаду вільного внаслідок виникнення вихідного потоку рідини і великої в'язкості середовища.

*Пісковловлювачі.* Їх застосовують для попереднього виділення мінеральних і органічних забруднень (0,2–0,25 мм) із стічних вод. Горизонтальні пісковловлювачі являють собою резервуари з трикутним або трапецеподібним поперечним перерізом. Глибина пісковловлювачів 0,25–1 м. Швидкість руху води в них не перевищує 0,3 м/с. Різновидом горизонтальних пісковловлювачів є пісковловлювачі з круговим рухом води у вигляді круглого резервуару конічної форми з периферійним лотком для протікання стічної води. Осад збирається в конічному днищі, звідки його направляють на переробку або у відвал. Застосовуються при витратах до 7000 м<sup>3</sup>/добу. Вертикальні пісковловлювачі мають прямокутну або круглу форму, в них стічні води рухаються з вертикальним потоком із швидкістю 0,05 м/с.

Конструкцію пісковловлювача вибирають залежно від кількості стічних вод, концентрації плаваючих речовин. Найчастіше використовують горизонтальні пісковловлювачі.

*Горизонтальні відстійники.* Вони являють собою прямокутні резервуари, які мають два або більше одночасно працюючих відділення (рис. 7.3). Вода рухається з одного кінця відстійника до другого.

Глибина відстійників дорівнює  $H = 1,5\text{--}4$  м, довжина 8–12  $H$ , а ширина коридору 3–6 м. Рівномірний розподіл стічної води досягається з допомогою поперечного лотка. Горизонтальні відстійники рекомендується застосовувати при витратах стічних вод більше 15 000 м<sup>3</sup>/добу. Ефективність відстоювання досягає 60 %. В відстійнику кожна частинка рухається з потоком води із швидкістю  $V$  і під дією сили тяжіння вниз  $\omega_{oc}$ . Таким чином, швидкість перемішування кожної частинки становитиме рівнодіючу цих двох швидкостей. У відстійнику встигнуть осісти тільки ті частинки, траєкторії яких пересікають дно відстійника

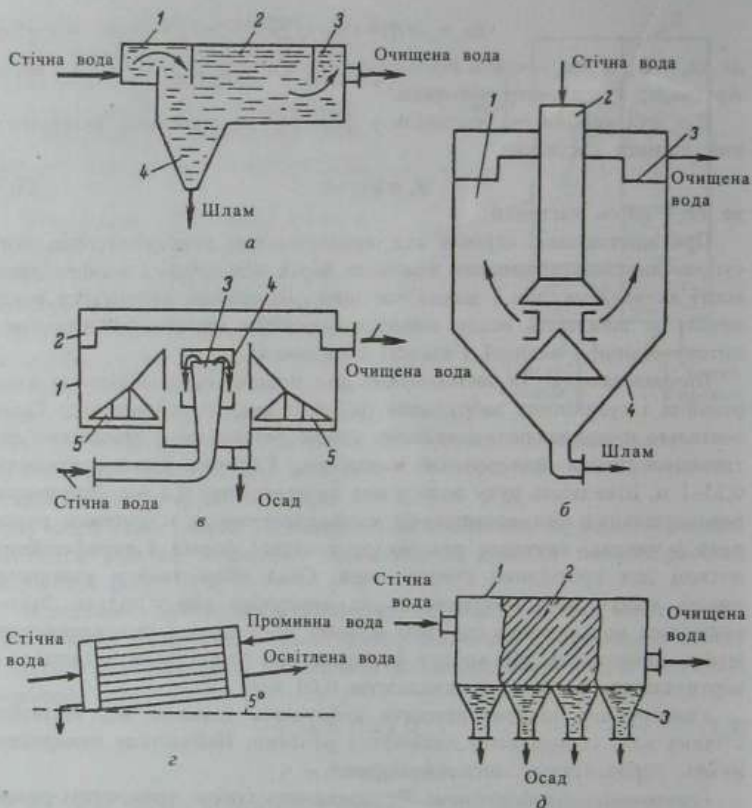


Рис. 7.3. Відстійники:

- а* – горизонтальний: 1 – вхідний лоток; 2 – відстійна камера; 3 – вихідний лоток; 4 – прийомок. *б* – вертикальний: 1 – циліндрична частина; 2 – центральна труба; 3 – жолоб; 4 – конічна частина. *в* – радіальний: 1 – корпус; 2 – жолоб; 3 – розподільний прилад; 4 – заспокоююча камера; 5 – скребковий механізм. *г* – трубчастий. *д* – з похилими пластинками: 1 – корпус; 2 – пластини; 3 – шлакоприймач

в межах його довжини. Горизонтальну швидкість руху води у відстійнику приймають не більше 0,01 м/с. Відстоювання проходить близько 1–3 годин [6].



*Радіальні відстійники.* Вони являють собою круглі в плані резервуари. Вода у них рухається від центру до периферії. При цьому мінімальна швидкість спостерігається у периферії. Такі відстійники застосовують при витратах стічних вод більше 20 000 м<sup>3</sup>/добу. Глибина проточної частини відстійника 1,5–5 м, а відношення діаметра до глибини від 6 до 30. В основному використовують відстійники діаметром 16–60 м. Ефективність осадження їх складає 60 %.

Підвищити ефективність відстоювання можна шляхом збільшення швидкості осадження, якщо збільшити розміри частинок коагуляцією і флокуляцією або якщо зменшити в'язкість стічної води шляхом нагрівання. Крім цього, можна збільшити площу відстоювання і проводити процес осадження в тонкому шарі рідини. В останньому випадку використовують трубчасті і пластинчасті відстійники. При малій глибині відстоювання процес протікає за короткий час (4–10 хв), що дозволяє зменшити розміри відстійників.

Робочими елементами трубчастих відстійників є трубки діаметром 25–50 мм і довжиною 0,6–1 м. Трубки можна встановлювати з малим (до 5°) і великим (45 : 60 °) нахилом. Трубчастий відстійник з невеликим нахилом працює періодично (рис. 7.3).

Спочатку проводять відстоювання, потім – промивання трубок від осаду. Для успішного проведення процесу необхідне рівномірне розміщення води по трубках і ламінарний режим руху.

Такі відстійники використовують для освітлення стічних вод з невеликим вмістом плаваючих частинок при витратах 100–10000 м<sup>3</sup>/добу. Гідравлічне навантаження у відстійниках 6–10 м<sup>3</sup>/год на 1 м<sup>3</sup> вхідного перерізу трубок. Ефективність очистки 80–85 %.

В трубчастих відстійниках з великим нахилом вода проходить знизу вгору, а осад безперервно сповзає по дну трубок у шламовий простір. Безперервне видалення осаду виключає необхідність промивання трубок. Відстійники цього типу можуть бути виготовлені із пластмасових блоків, які встановлюють у корпусах звичайних відстійників. Гідравлічне навантаження відстійників з великим нахилом трубок від 24 до 7,2 м<sup>3</sup>/год на 1 м<sup>2</sup> вхідного перерізу трубок.

*Пластинчасті відстійники.* Вони мають у корпусі ряд паралельно встановлених нахилених пластин. Вода рухається між пластинами, а осад сповзає вниз в шламоприймник. Можуть бути прямоточні відстійники, в яких напрямок руху води і осаду збігаються; протилежні – вода і осад рухаються назустріч один одному; перехресні, в яких вода рухається перпендикулярно руху осаду. Найбільш розповсюджені протипоточні відстійники.

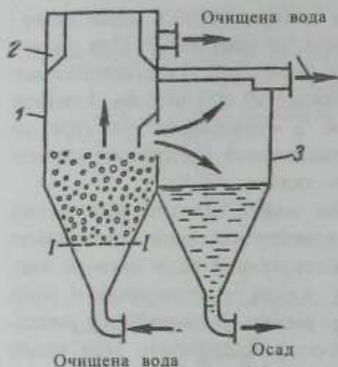


Рис. 7.4. Блок освітлювача:  
 1 – освітлювач;  
 2 – жолоб;  
 3 – осадощильнювач

гається процес прилипання плаваючих частинок до пластівців коагулянта. Осад видаляється у осадощильнювач, а освітлена вода поступає в жолоб, із якого її направляють на подальшу очистку [28].

Закономірності стисненого осаду для пластівцевидних і непластівцевидних частинок дуже близькі між собою. В границях об'ємних концентрацій суспензії від 0 до 0,2 для приблизних розрахунків швидкість осаду можна застосувати формулу:

$$\omega'_{oc} = \omega_{oc} (1 - 3,5C_v) / \varepsilon. \quad (7.8)$$

Відношення швидкості природного осадження до швидкості вільного осадження частинок дорівнює:

$$\omega'_{oc} / \omega_{oc} = \sqrt{\varepsilon \xi_o \xi_c}, \quad (7.9)$$

де  $\xi_o$  і  $\xi_c$  – коефіцієнти опору частинок відповідно при вільному і природному осадженні.

Залежність гідравлічного опору шару від швидкості природного осадження показана на рис. 7.5. Ділянка I характеризує втрату тиску в нерухомому шарі, а ділянка II – у суспензійному шарі. Роботу освітлювачів при очистці стічних вод з малим вмістом суспензійних частинок можна інтенсифікувати підвищенням концентрації твердої фази або рециркуляцією осаду освітлювача. Другий шлях більш економічний.

Конструкції освітлювачів дуже різноманітні і відрізняються за наступними ознаками:

1. За формою робочої камери.

2. За присутністю або відсутністю перфорованого дна під шаром суспензійного осаду.

3. За способом видалення надлишкового осаду.

4. За конструкцією і місцем розміщення осадоушільнювачів.

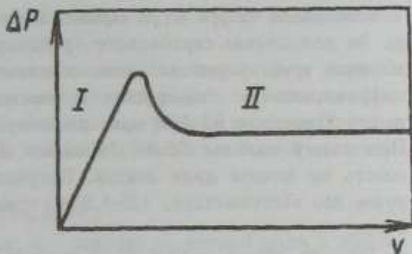


Рис. 7.5. Залежність втрати напору від швидкості витікаючого потоку води в освітлювачі

## 7.2. Видалення спливаючих домішок

Процес відстоювання використовують і для очистки виробничих стічних вод від нафти, масла, смол, жирів. Очистка від спливаючих домішок аналогічна осадженню твердих речовин. Розбіжність полягає у тому, що щільність спливаючих частинок менша, ніж щільність води. Для уловлювання частинок нафти використовують нафтовловлювачі. Для уловлювання жирів застосовують жировловлювачі.

Схема горизонтального прямокутного нафтовловлювача показана на рис. 7.6, а.



Рис. 7.6. Нафтовловлювачі:

- а – горизонтальний: 1 – корпус нафтовловлювача; 2 – гідроелеватор; 3 – шар нафти; 4 – нафтозбірна труба; 5 – нафтоутримуюча перегородка; 6 – скребковий транспортер; 7 – приямок до осаду. б – тонкошаровий: 1 – вивід очищеної води; 2 – нафтозбірна труба; 3 – перегородка; 4 – пінопласт, що плаває; 5 – шар нафти; 6 – вхід стічної води; 7 – секція з гофрованих пластин; 8 – осад

Спливання нафти на поверхню води відбувається у відстійній камері. За допомогою скребкового транспортера нафту подають до нафтозбірних труб, через які вона відділяється. Швидкість руху води в нафтовловлювачі змінюється в межах 0,05–0,01 м/с. Для частинок нафти діаметром 80–100 мкм швидкість спливання дорівнює 1–4 мм/с. При цьому спливає 96–98 % нафти. Горизонтальні нафтовловлювачі мають не менше двох секцій. Ширина секцій 2–3 м, глибина шару води, що відстоюється, 1,2–1,5 м, тривалість відстоювання не менше 2 год.

Існують також радіальні та пачкові тонкошарові нафтовловлювачі, що являють собою (рис 7.6, б) удосконалені конструкції горизонтальних нафтовловлювачів. Вони мають менші габарити та більш економічні. Відстань між полицками становить 50 мм, кут нахилу полиць 45°, час перебування стічних вод у зоні відстоювання 2–4 хв, товщина шару спливаючих нафтопродуктів 0,1 м, залишковий вміст їх у воді – 100 мг/л.

Стічні води маслозаводів, фабрик первинної обробки вовни, м'ясокомбінатів, їдалень містять жири. Для їхнього уловлювання використовують жировловлювачі, що конструктивно аналогічні нафтовловлювачам. Для збільшення ефективності видалення з вод жиру застосовують керовані жировловлювачі [23].

Швидкість підйому часток  $\omega_{ec}$  легкої рідини залежить від розміру часток, щільності і в'язкості, тобто від числа

$$R_e = \omega_{ec} d \rho / \mu_o. \quad (7.9)$$

В області  $R_e < 0,25$  спливання відбувається за законом Стокса:

$$\omega_{ec} = d^2 g (\rho - \rho_a) / 18 \mu_o. \quad (7.10)$$

Рух частки легкої фази вгору викликає в стічній воді вторинні потоки, що гальмують підйом. Швидкість підйому з урахуванням гальмування маємо:

$$\omega_{ec}^* = \omega_{ec} (3\mu_s + 3\mu_o) / (3\mu_s + 2\mu_o), \quad (7.11)$$

де  $\omega_{ec}$  – швидкість спливання легкої рідини, м/с;  $\rho_s$  – щільність спливаючої (легкої) рідини;  $\mu_s$  – коефіцієнт динамічної в'язкості рідини, яка спливає.

На процес поділу впливають турбулентність, коагуляція і гідродинамічне комплексоутворення. При введенні стічної води може відбутися подрібнювання легкої рідини, особливо при ударі струменя об поверхню, що супроводжується зміною тиску. Початковий розмір часток підтримується капілярним тиском ( $P_c = 4\sigma/d$ ). При ударі стру-

меня виникає результуючий тиск  $P$ . Якщо  $P_1 > P_2$ , то відбувається здрібнювання крапель.

Відношення кількості відстоєних частинок легкої рідини певного розміру до загальної кількості частинок легкої рідини називають ефектом відстоювання  $\Phi$ . За умови рівномірного розподілу легкої рідини в стічній воді (реальним умовам відповідає більш складний механізм процесу) маємо:

$$\Phi = \omega_{\text{в}} L / v h, \quad (7.12)$$

де  $L$  – довжина нафтовловлювача;  $v$  – швидкість стічної води в нафтовловлювачі;  $h$  – висота шару легкої рідини від дна нафтовловлювача.

### 7.3. Фільтрування стічних вод

Фільтрування застосовують для виділення із стічних вод тонкодисперсних твердих або рідких речовин, видалення яких відстоюванням неможливе. Поділ проводять за допомогою пористих перегородок, що пропускаяють рідину і затримують дисперсну фазу. Процес відбувається під дією гідростатичного тиску стовпа рідини, підвищеного тиску над перегородкою або вакууму після перегородки.

*Фільтрування через фільтруючі перегородки.* Вибір перегородок залежить від властивостей стічної води, температури, тиску фільтрування і конструкції фільтра.

Як перегородку використовують металеві перфоровані аркуші та сітки з нержавіючої сталі, алюмінію, нікелю, міді, латуні тощо, а також різноманітні тканинні перегородки (азбестові, скляні, бавовняні, вовняні із штучного і синтетичного волокна).

Для хімічно агресивних стічних вод при підвищенні температури і значних механічних напруг найбільш придатні металеві перегородки, виготовлені з перфорованих аркушів, сіток і пластин, одержуваних при спіканні сплавів.

Фільтрувальні перегородки, що затримують частинки, повинні мати мінімальний гідравлічний опір, достатню механічну міцність і гнучкість, хімічну стійкість і не повинні набрякати і руйнуватися при заданих умовах фільтрування. За матеріалом, з якого виготовляють перегородки, їх поділяють на органічні і неорганічні, за принципом дії – на поверхневі та глибинні, а за структурою – на гнучкі і негнучкі.

Глибинні фільтрувальні перегородки звичайно застосовують при освітленні суспензій з малою концентрацією твердої фази, яка проникає всередину перегородки, затримується в порах (осідає й адсорбується).

На поверхневих фільтрувальних перегородках проникання частинок у пори перегородки не відбувається.

Процес фільтрування проводять з утворенням осаду на поверхні фільтруючої перегородки або з закупоркою перфорації фільтруючої перегородки.

Осади, які утворюються в процесі фільтрування, можуть бути стискаючими і нестискаючими. Стискаючі осади характеризуються зменшенням порозності внаслідок ущільнення і збільшення опору з ростом перепаду тисків, у нестискаючих осадів порозність і опір потоку рідини в процесі фільтрування залишаються постійними. До таких осадів відносять речовини мінерального походження (пісок, крейда, сода й ін.) з розміром часток  $>100$  мкм. Продуктивність фільтра визначається швидкістю фільтрування, тобто обсягом води, що пройшла за одиницю часу через одиницю поверхні.

Швидкість фільтрування визначається рівнянням:

$$dv / Fd\tau = \Delta P / \mu(R_{oc} + R_{\phi n}). \quad (7.13)$$

Процес фільтрування можна проводити при постійній різниці тисків або при постійній швидкості. Рівняння фільтрування при постійній різниці тисків має вигляд:

$$dv / Fd\tau = \Delta P / \mu r_o (x_o v / F + R_{\phi n}). \quad (7.14)$$

Час, необхідний для утворення осаду, при даному режимі фільтра:

$$\tau = \mu r_o v / \tau F (x_o v / F + R_{\phi n}). \quad (7.15)$$

Рівняння фільтрування при постійній швидкості процесу:

$$\Delta P = \mu r_o v / \tau F (x_o v / F + R_{\phi n}). \quad (7.16)$$

Оскільки швидкість фільтрування дорівнює  $\omega = v/F \cdot c$ , то рівняння (7.16) набирає вигляд у:

$$\Delta P = \mu r_o \omega (x_o \omega \tau + R_{\phi n}), \quad (7.17)$$

де  $v$  – об'єм фільтрату за час  $\tau$ ,  $m^3$ ;  $F$  – поверхня фільтрування,  $m^2$ ;  $\tau$  – тривалість фільтрування,  $c$ ;  $\Delta P$  – перепад тиску,  $Pa$ ;  $\mu$  – динамічна в'язкість фільтрату,  $Pa \cdot c$ ;  $R_{oc}$  і  $R_{\phi n}$  – опір осаду і фільтрувальної перегородки відповідно,  $m^{-1}$ ;  $r_o$  – питомий опір осаду,  $m^{-2}$ ;  $x_o$  – відношення об'єму осаду до об'єму фільтрату.

Для фільтрування використовують різні за конструкцією фільтри. Основні вимоги до них: висока ефективність виділення домішок і максимальна швидкість фільтрування.

Фільтри поділяють за різними ознаками:

- \* характером протікання процесу – періодичним і безперервним за виглядом процесу для розділення згущення й освітлення;

- тиском при фільтруванні – під вакуумом (до 0,085 МПа), під тиском (від 0,3 до 1,5 МПа) або при гідростатичному тиску стовпа рідини (до 0,05 МПа);
- напрямком фільтрування – униз, вверх або вбік;
- конструктивними ознаками;
- способом знімання осаду, наявністю промивання і зневоднювання осаду, за формою і положенням поверхні фільтрування.

У системах очищення стічних вод використовують фільтри періодичної дії: нутч-фільтри, листові і фільтр-преси та фільтри безперервної дії: барабанні, дискові, стрічкові.

З фільтрів періодичної дії найпростішими є пристрої нутч- або друк-фільтри. Вони призначені для поділу нейтральних, кислих і лужних суспензій. *Фільтри* – місткість з перфорованим днищем, на якому закріплена фільтрувальна тканина. Нижня частина фільтра приєднується до вакуумної системи через ресивер. Осад, що накопичується на тканині, видаляють вручну.

Для поділу важкофільтрованих суспензій застосовують фільтр-преси, що працюють при тиску 0,3–1,2 МПа. Рамні фільтр-преси використовують при фільтруванні різних суспензій; передбачається можливість промивання і продувки осаду.

Фільтр-прес ФПАКМ має поверхню фільтрування 2,5; 5 і 12,5 м, його застосовують для очищення стічних вод хімічних виробництв. Він працює під тиском 1,5 МПа, забезпечує ефективне промивання осаду, відрізняється мінімальним часом на допоміжні операції.

*Аркушевий фільтр* – це місткість, у якій розмішені листові елементи. Фільтрувальний елемент являє собою порожню раму з дротяною сіткою, обтягнуту зовні фільтрувальною тканиною. Суспензія надходить усередину апарата. У процесі фільтрування осад намивається на фільтрувальний елемент, а фільтрат безперервно відводиться з місткості. По закінченні процесу фільтрування осад стисненим повітрям видаляють з фільтруючих елементів всередину смості і виводять його через спеціальний штуцер. Найбільш ефективно листові фільтри використовують в процесах згущення суспензій.

Для поділу важкофільтруючих суспензій застосовують безперервні високопродуктивні барабанні вакуум-фільтри з безперервною фільтрувальною стрічкою і поверхнею фільтрування до 40 м<sup>2</sup> (рис. 7.7).

При обертанні барабана рідка фаза надходить у його внутрішню порожнину під дією вакууму, а через розподільний пристрій виводиться з барабана. Тверда фаза збирається на поверхні полотна, від якого відокремлюється ножем. Регенерація тканини проводиться промивною рідиною, яка надходить під тиском через систему насадок.

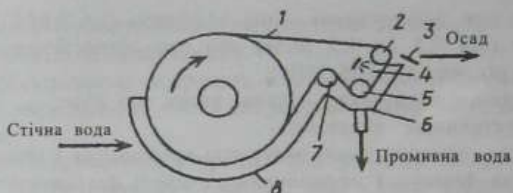


Рис. 7.7. Барабаний вакуум-фільтр зі сходячим полотном:

- 1 – фільтрувальна тканина; 2, 5, 7 – ролики; 3 – ніж;  
4 – сопло для подання промивної води; 6 – лоток для видалення промивної рідини; 8 – корито

Для різних цілей очищення стічних вод і для зневоднення осадів широко застосовують барабанні, дискові і стрічкові вакуум-фільтри безперервної дії. Барабанні вакуум-фільтри використовують для розподілу суспензій, що швидко утворюють осад. Дискові фільтри призначені переважно для фільтрування суспензій з невисокою швидкістю осадження твердої фази, а також для розподілу речовин, які легко випаровуються, в'язких, що окисляються, і токсичних суспензій. Порівняльна характеристика фільтрів наведена в табл. 7.2.

Таблиця 7.2

#### Характеристика фільтрів періодичної і безперервної дії

Фактори, що впливають на вибір фільтра	Фільтри періодичної дії			Фільтри безперервної дії		
Початкова концентрація суспензії, % (про):						
до 0,5	1	2	2	–	–	–
до 1	2–3	1–2	1	–	–	–
до 15	4	3–4	2–3	1–2	2	1
Можливість одержання чистого фільтра	1–2	1	1	3	3	4
Можливість промивання	4	3	2	1	–	2
Можливість виготовлення з кислотостійкої сталі	1	4	4	1	4	3

*Примітка.*

Позначення, що характеризують техніко-економічні показники фільтрів: 1 – високі; 2 – добрі; 3 – задовільні; 4 – низькі (застосовуються при крайній необхідності); прочерк – незадовільні (незастосовність даного фільтра).



Фільтри з зернистою перегородкою. У процесах очищення стічних вод, як правило, доводиться мати справу з великою кількістю води, тому застосовують фільтри, для роботи яких не потрібно високих тисків. Виходячи з цього, використовують фільтри із сітчастими елементами (мікрофільтри і барабанні сітки) і фільтри з фільтруючим зернистим шаром.

Фільтр із зернистою перегородкою являє собою резервуар, у нижній частині якого змонтовано дренажний пристрій для відводу води. На дренаж укладають шар підтримуючого матеріалу, а потім – фільтруючий матеріал.

Важливими характеристиками пористого середовища є пористість і питома поверхня. Пористість залежить від структури пористого середовища і пов'язана не тільки з розміром зерен, що утворюють шар, але і з їх формою й укладкою. Якщо позначити пористість через  $\varepsilon$ , а об'єм, займаний тілом, через  $V_s$ , тоді  $\varepsilon + V_s = 1$ .

При  $\varepsilon = 0$  пористе середовище перетворюється в суцільне тіло, а при  $\varepsilon = 1$  – у максимально пористе тіло (коли розміри стінок твердої речовини такі малі, що  $V_s \rightarrow 0$ ).

Питома поверхня шару визначається не тільки пористістю, але і пористістю окремих зерен, а також залежить від форми зерен (коефіцієнт форми істотно впливає на смність фільтруючого шару і коефіцієнт гідравлічного опору). Питому об'ємну поверхню шару обчислюють за формулою:

$$a = 6(1 - \varepsilon)\psi / d_e, \quad (7.18)$$

де  $a$  – питома об'ємна поверхня фільтруючого шару,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;  $\psi$  – коефіцієнт форми зерен;  $d_e$  – еквівалентний діаметр зерен, м.

Механізми добування частинок з води зводяться до наступних процесів:

1. Проціджування, при якому добування частинок є чисто механічним.
2. Гравітаційне осадження.
3. Інерційне захоплення.
4. Хімічна адсорбція.
5. Фізична адсорбція.
6. Адгезія.
7. Коагуляція осадження.
8. Біологічне вирощування.

У загальному випадку ці механізми можуть діяти спільно і процес фільтрування буде складатися з трьох стадій:

1. Перенос частинок на поверхню речовини, які утворюють шар.
2. Прикріплення до поверхні.
3. Відрив від поверхні.

За характером механізму затримування плаваючих частинок розрізняють два види фільтрування:

1. Фільтрування через плівку (осад) забруднень, які утворюються на поверхні зерен.

2. Фільтрування без утворення плівки забруднень.

У першому випадку затримуються частинки, розмір яких більший за пори матеріалу, а потім утвориться шар забруднень, що також є фільтруючим матеріалом. Такий процес характерний для повільних фільтрів, що працюють при малих швидкостях фільтрування. В другому випадку фільтрування відбувається у товщі шару завантаження, де частинки забруднюючих частинок утримуються на зернах фільтруючого матеріалу адгезійними силами. Такий процес характерний для швидкісних фільтрів. Величина сил адгезії залежить від грубості і форми зерен, від шорсткості поверхні і її хімічного складу, від швидкості потоку і температур рідини, від властивостей домішок.

Прилиплі частинки постійно зазнають впливу від плинного потоку, який внаслідок тертя зриває їх з поверхні фільтруючого матеріалу. При рівності числа частинок, які надходять за одиницю часу на поверхню фільтруючого шару і залишають його, настає насичення поверхні і вона перестає освітлювати стічні води.

Кінетика фільтрування і матеріальний баланс описуються рівняннями:

$$-dc/dx = bc - aq, \quad (7.19)$$

$$-dq/d\tau = -vdc/dx. \quad (7.20)$$

При розв'язанні цих рівнянь дістаємо загальне рівняння процесу:

$$d^2c/dxd\tau + avdc/dx + bdc/d\tau = 0, \quad (7.21)$$

де  $c$  – концентрація плаваючих речовин у стічних водах;  $x$  – довжина ділянки каналу, на якому відбувається відділення домішок;  $b$  і  $a$  – константи швидкості прилипання і відриву частинок  $q$  концентрація осаду.

Це рівняння має розв'язок у вигляді нескінченного ряду.

Тривалість роботи фільтра до "проскакування" називають часом захисної дії  $\tau_s$ .

Тривалість роботи фільтра до "проскакування" частинок фільтрату визначають за формулою:

$$\tau_3 = l/k(l/v^{1.7} d^{0.7} - s_0 d/v), \quad (7.22)$$

де  $l$  – товщина фільтруючого шару;  $d$  – розмір часток фільтруючого шару;  $k$  і  $s_0$  – константи, що залежать від концентрації плаваючих речовин у вихідній і освітленій стічній воді.

Плаваючі речовини при проходженні через шар матеріалу зменшують пористість і змінюють поверхню. Опір фільтруючого шару зростає в міру проходження стічної води і в будь-який момент часу дорівнює:

$$h = \int_0^l i dl = i_0 \int_0^l [\varepsilon / (\varepsilon - \Delta V_{oc})]^3 dl, \\ i_0 = 0,188 \psi^2 \mu (1 - \varepsilon)^2 / d_0^2 \Delta V_{oc}^3, \\ i = i_0 [\varepsilon / (\varepsilon - \Delta V_{oc})]^3, \quad (7.23)$$

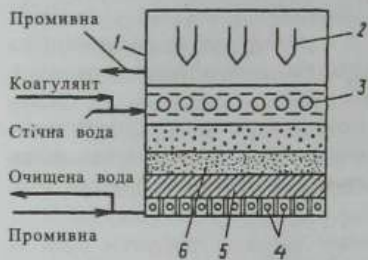
де  $h$  – опір фільтруючого шару;  $i_0$  – опір одиниці товщини фільтруючого шару при проходженні через нього чистої рідини;  $i$  – опір одиниці фільтруючого шару з затриманими частинками в будь-який проміжний момент часу;  $\varepsilon$  – пористість фільтруючого шару;  $V_{oc}$  – питомий об'єм осаду, що накопичується в фільтруючому шарі;  $d$  – еквівалентний діаметр зерен заповнення;  $\psi$  – коефіцієнт форми зерен заповнення.

Фільтри з зернистим шаром поділяють на: повільні, швидкісні, відкриті і закриті. Висота шару у відкритих фільтрах дорівнює 1–2 м, у закритих 0,5–1 м. Напір води в закритих фільтрах створюється насосами.

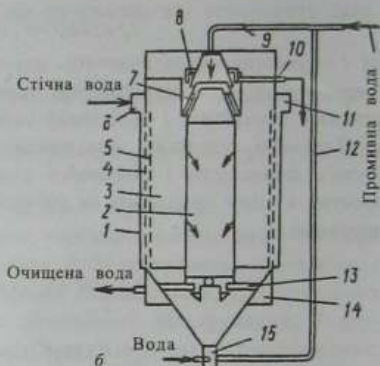
Повільні фільтри використовують для фільтрування не коагульованих стічних вод. Вони являють собою бетонні або цегляні резервуари з дренажним пристроєм, на якому розташований зернистий шар. Швидкість фільтрування в них залежить від концентрації плаваючих частинок: до 25 мг/л приймають швидкість фільтрування 0,2–0,3 м/год., при 25–30 мг/л – 0,1–0,2 м/год. Перевагою фільтрів є високий ступінь очищення стічних вод. Недоліки: великі розміри, висока вартість і складне очищення від осаду.

Швидкісні фільтри можуть бути двох типів: одношарові і багатошарові. В одношарових фільтрах фільтруючий шар складається з того самого матеріалу, в багатошарових – із різних матеріалів. Схема одного із швидкісних фільтрів показана на рис. 7.8.

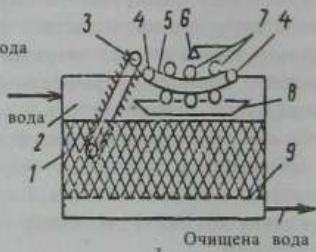
Стічну воду подають всередину фільтра, де вона проходить через фільтруючий матеріал і дренаж і видаляється із фільтра. Після засмічення фільтруючого матеріалу проводять його промивання подачею



*a*



*в*



*г*

Рис. 7.8. Фільтри:

- a* – швидкісний контактний: 1 – корпус; 2 – система видалення промивних вод; 3 – система подачі стічних вод; 4 – система подачі промивних вод; 5 – пористий дренаж; 6 – фільтруючий матеріал. *б* – з рухомих завантажень: 1 – корпус; 2 – дренажна камера; 3 – середня камера; 4 – канали; 5 – щільні труби; 6 – введення стічної води; 7 – класифікатор; 8 – промивний пристрій; 9 – труба для подачі промивної води; 10 – відвід промивної води; 11 – колектор; 12, 13 – труби; 14 – кільцевий колектор; 15 – гідроелеватор. *в* – мікрофільтр: 1 – обертаючий барабан; 2 – пристрій для промивання; 3 – лоток для збору промивних вод; 4 – труба для відводу промивних вод; 5 – камера для видалення освітленої води. *г* – з пінополіуретановим завантаженням: 1 – шар пінополіуретану; 2 – камера; 3 – елеватор; 4 – напрямні ролики; 5 – стрічка; 6 – зрошувач; 7 – віджимні ролики; 8 – ємність для регенерату; 9 – решітчаста перегородка

промивних вод знизу вверх. Дренажний пристрій виготовляють з пористобетонних збірних плит. На пристрої розміщують фільтруючий матеріал (у 2–4 шари) одного гранулометричного складу. Загальна висота шару завантаження дорівнює 1,5–2 м. Швидкість фільтрування приймається такою, що дорівнює 12–20 м/год.

У багат шарових швидкісних фільтрах фільтруючий шар складається з зерен різних матеріалів. Наприклад, із шару антрациту і піску. Верхні шари мають зерна більшого розміру, ніж нижні. Конструкція цих фільтрів мало відрізняється від конструкції одношарових. Вони мають вищу продуктивність і велику тривалість фільтрування.

Вибір типу фільтра для очищення стічних вод залежить від кількості фільтруючих вод, концентрації забруднень і ступеня їхньої дисперсності, фізико-хімічних властивостей твердої і рідкої фаз і від необхідного ступеня очищення.

Промивання фільтрів, як правило, проводять очищеною водою (фільтратом), яку подають знизу вверх. При цьому завантаженні зерна переходять у плаваючий стан і звільнюються від прилиплих забруднюючих частинок. Може бути проведено водоповітряне промивання, при якому спочатку зернистий шар продувають повітрям для його розпушення, а потім подають воду. Інтенсивність подачі повітря змінюється в межах 18–22 л/(м<sup>2</sup>, с), а води – 6–7 л/(м<sup>2</sup>, с). Можливе і триетапне промивання. Спочатку шар продувають повітрям, а потім – сумішшю “повітря–вода”; на останньому етапі – водою. Тривалість промивання 5–7 хв.

Особливість фільтра з рухомих завантаженням – вертикальне завантаження фільтруючого матеріалу і горизонтальний рух фільтруючої води. Фільтруючим матеріалом служить кварцовий пісок (1,5–3 мм) або гранітний щебінь (3–10 мм). Схема фільтра показана на рис. 7.8, б.

Стічна вода надходить у колектор, звідкіля через канали й отвори надходить у фільтруючий шар. Очищену воду відводять з фільтра через дренажну камеру. Забруднений матеріал перекачують гідроелеватором по трубі в промивний пристрій. Розрахункова швидкість фільтрації 15 м/год, витрата промивної води 1–2 % від продуктивності фільтра; необхідний напір перед фільтром 2–2,5 м. Ефективність очищення становить 50–55 %.

*Переваги* фільтрів: велика швидкість фільтрації, висока якість відмивання завантаження від забруднень, невелика виробнича площа, займана фільтром.

*Недоліки*: велика металомісткість, стирання стінок трубопроводів, здригнування і відплив піску, складність експлуатації.

*Мікрофільтри.* Процес мікрофільтрації полягає в проціджуванні стічної води через сітки з отворами розміром від 40 до 70 мкм. Барабанні сітки мають соти розміром від  $0,3 \times 0,3$  до  $0,5 \times 0,5$  мм. Мікрофільтри застосовують для очищення стічних вод від твердих і волокнистих матеріалів. Схема одного з мікрофільтрів показана на рис. 7.8, а.

Стічна вода надходить усередину барабана і через отвори проходить камеру. Плаваючі речовини затримуються на внутрішній поверхні барабана і при промиванні з промивною водою надходять у лоток. Барабан обертається з частотою 6–20 хв<sup>-1</sup>. Швидкість фільтрації досягає 25–45 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>/год).

При концентрації плаваючих частинок 15–20 мг/л ефективність очищення складає 50–60 % залежно від складу і властивостей стічних вод, розміру отворів і режиму роботи мікрофільтрів (гідравлічного навантаження, втрат напору, інтенсивності промивання й ін.).

*Магнітні фільтри.* Вони знайшли широке використання і забезпечують ступінь очищення 80 %. Такі фільтри застосовують для видалення дрібних феромагнітних часток (0,5–5 мкм) з рідин. Крім магнітних часток, фільтри уловлюють абразивні частки, пісок та інші забруднення. Цьому сприяє ефект електризації немагнітних часток. Магнітні фільтри можуть бути оснащені постійним магнітом або електромагнітом, їхня продуктивність до 60 м<sup>3</sup>/год.

При проходженні стічних вод ламінарним потоком через магнітне поле феромагнітні частинки розміром 0,5–1 мкм намагнічуються й утворюють агломерати розміром до 50 мкм, які видаляються фільтруванням або осаджуються під дією гравітаційного поля. Напрямок потоку рідини повинен збігатися з напрямком магнітного поля, тому що при цьому створюються найбільш сприятливі умови осадження.

Магнітні сепаратори поділяють на три групи:

1. Сепаратори, в яких відділення феромагнітних частинок відбувається безпосередньо під дією постійного магніту.

2. Сепаратори, в яких віддільниками частинок служать спеціальні феромагнітні елементи, які поміщені в силовому полі постійного магніту (або групи магнітів).

3. Фільтри-сепаратори, що являють собою комбінацію постійних магнітів з різними механічними фільтруючими елементами. Найпростішими сепараторами є магнітні уловлювачі і магнітні патрони.

Ступінь очищення фільтрування залежить від напруженості магнітного поля, швидкості проходження рідини, її в'язкості, розташування силових полів щодо напрямку потоку рідини.

*Фільтрування емульгуючих речовин.* При фільтруванні емульсії через зернистий шар має значення початковий характер поверхні. При гідрофобній поверхні прилипання частинок сильніше, ніж при гідрофільній, оскільки на поверхні зерен гідрофільних матеріалів знаходиться гідратна оболонка. Прилипання відбувається тільки там, де ця оболонка порушена.

Для виділення нафтопродуктів і олив можуть бути використані фільтри заповнені шматками із пінополіуретану. Схема фільтра показана на рис. 7.8, з. Висота шару матеріалу 2–2,5 м, розмір шматків пінополіуретану 5–10 мм. Швидкість фільтрування до 25 м/хв. Такі фільтри можуть застосовувати при концентрації олив у вихідній стічній воді до 1000 мг/л.

Стічна вода, яка подається зверху, проходить через шар матеріалу, звільняючись від частинок оливи. Після насичення матеріалу проводять його регенерацію трикратним механічним віджиманням з промиванням водою. Матеріал подають на стрічку елеватором і пропускають через віджимні ролики.

Тривалість циклу фільтрації  $\tau_{\phi}$  визначають за формулою:

$$\tau_{\phi} = KEW / (c_n - c_e), \quad (7.24)$$

де  $K$  – коефіцієнт, що враховує нестабільність процесу ( $K = 0,85$ );  $E$  – питома оливоємність пінополіуретанового проникнення (тобто кількість нафтопродуктів в оливі плаваючих речовин, затримуваних одиницею об'єму фільтруючого шару за час фільтрування);  $W$  – об'єм фільтруючого проникнення,  $m^3$ ;  $c_n$  і  $c_e$  – концентрація в оливі суспензій відповідно до і після очищення,  $kg/m^3$ .

#### 7.4. Відокремлення плаваючих частинок під дією відцентрових сил

Осадження плаваючих частинок під дією відцентрової сили проводять у гідроциклонах і центрифугах.

*Гідроциклони.* Для очищення стічних вод використовують напірні і відкриті (низьконапірні) гідроциклони. Напірні гідроциклони застосовують для осадження твердих домішок, а відкриті – для відділення осаджуючих і спливаючих домішок. Гідроциклони прості за конструкцією, компактні, їх легко обслуговувати. Вони відзначаються високою продуктивністю і невеликою вартістю.

При обертанні рідини в гідроциклонах на частинки діють відцентрові сили, відкидаючи важкі частинки до периферії потоку, сил

опору руху потоку, гравітаційні сили і сили інерції. Сили інерції незначні, і ними можна знехтувати. При високих швидкостях обертання відцентрові сили значно більші за сили ваги.

Швидкість руху частинок у рідині під дією відцентрової сили залежить від її діаметра  $d$ , різниці щільності фаз  $\Delta\rho$ , в'язкості  $\mu_c$  і щільності  $\rho_c$  стічної води і від прискорення відцентрового поля  $I$ .

$$v = C^{0,385} d^m \rho^{(m-2)/3} \Delta\rho^{(m+1)/3} / \mu_c^{(2m-1)/3} \quad (6.25)$$

Коефіцієнт пропорційності  $C$  і показник ступеня  $m$  залежать від гідродинамічного режиму. Для ламінарного режиму при числі  $Re = v_c d \rho / \mu_c = 16$ ;  $m = 2$ ;  $C = 1,7 \cdot 10^{-4}$ . Для перехідного режиму при  $Re = 16 - 420$ ;  $m = 1,2$ ;  $C = 2,49 \cdot 10^3$ . Для турбулентного режиму  $Re > 420$ ;  $m = 5,36$ ;  $C = 0,5$ .

Крім фізичних властивостей рідини, на ефективність роботи гідроциклонів впливають конструктивні параметри (діаметр апарата і пристрій впускних і зливних патрубків). З напірних гідроциклонів найбільш поширений апарат конічної форми (рис. 7.9).

Стічну воду тангенціально подають всередину гідроциклону. При обертанні рідини під дією відцентрової сили всередині гідроциклону утвориться ряд потоків. Рідина, ввійшовши в циліндричну частину, здобуває обертальний рух і рухається біля стінок по гвинтовій спіралі вниз до зливу. Частина її з великими частинками видаляється з гідроциклону. Інша частина (прояснена) повертається і рухається вгору біля осі гідроциклону. Крім того, виникають радіальні і замкнуті циркуляційні струми. У центрі утвориться повітряний стовп, тиск якого менший атмосферний. Він впливає на ефективність гідроциклонів.

Гідроциклони виготовляються діаметром від 10 до 700 мм, висота циліндричної частини приблизно дорівнює діаметру апарата. Кут конусності дорівнює 10–20°.

Ефективність гідроциклонів знаходиться на рівні 70 %. При зменшенні в'язкості стічної води швидкість осадження частинок у полі відцентрових сил збільшується. З ростом щільності рідини зменшується різниця щільності фаз і для частинок, важчих за воду. Це супроводжується зниженням швидкості їх руху у відцентровому полі, а для частинок, які легші за воду, збільшенням швидкості руху.

Швидкість осадження пропорційна квадрату швидкості обертання частинок. Цю величину в першому наближенні можна вважати такою, що дорівнює швидкості води на вході в апарат. Швидкість води на вході можна збільшити зменшенням площі перетину вхідного патрубка або збільшенням витрати рідини. Однак це можна робити до визна-



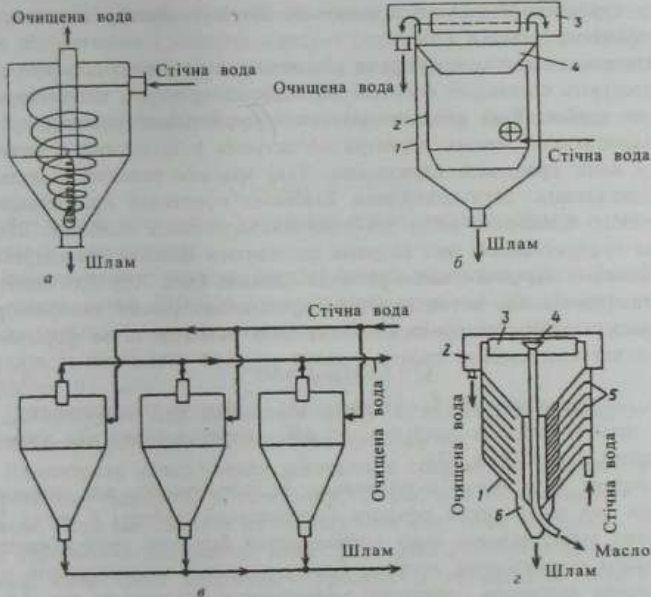


Рис. 7.9. Гідроциклони:

- а* – напірний; *б* – з внутрішнім циліндром і кінцевою діафрагмою;  
*1* – корпус; *2* – внутрішній циліндр; *3* – кільцевий лоток; *4* – діафрагма;  
*в* – блок напірних гідроциклонів; *г* – багатоступінчастий гідроциклон з нахиленими патрубками для відводу очищеної води: *1* – кінцеві діафрагми; *2* – лоток; *3* – водний злив; *4* – маслозбірна воронка; *5* – розподільні лотки; *6* – шлаковідвідна щілина

ченої межі, тому що при збільшенні витрат води знижується час перебування її в гідроциклоні, а при зменшенні перетину патрубка зростає турбулентне перемішування, яке негативно впливає на швидкість осадження часток. Турбулентне перемішування знижують зміною конструкції гідроциклону. З цією метою зменшують перетин робочого струменя, зменшивши діаметр вхідного патрубка, а для збереження продуктивності швидкості рідини на вході в гідроциклон збільшують число патрубків. Форма патрубка повинна мати плавне звуження. Для зменшення тертя потоку об внутрішні стінки і запобігання можливості

росту турбулізації внаслідок цього зменшують діаметр апарата або передбачають вставки [25].

Для зниження швидкості руху рідини на вході в циклон у патрубку влаштовують спеціальні обертові розподільні пристрої, що нагадують ротори турбін. Такі апарати називають турбогідроциклонами.

Гідроциклони малого діаметра об'єднують у загальний агрегат, у якому вони працюють паралельно. Такі апарати називають мультигідроциклонами. Мультициклони найбільш ефективні при очищенні невеликих кількостей води від тонкодиспергованих домішок. Збільшення продуктивності цих апаратів досягається шляхом компонування їх у блоки зі значним числом робочих одиниць (рис. 7.9). Для глибокої очістки послідовно встановлюють гідроциклони різних типорозмірів.

Продуктивність напірних гідроциклонів визначають за формулою:

$$Q = K_i D d_{вх} \sqrt{2g\Delta H}, \quad (7.26)$$

де  $K_i$  – безрозмірний коефіцієнт;  $D$  – діаметр гідроциклону, м;  $d_{вх}$  – діаметр вхідного патрубка, м;  $\Delta H$  – перепад тиску між зливним і вхідним патрубками, Па.

*Відкриті (безнапірні) гідроциклони.* Їх застосовують для очищення стічних вод від великих домішок (гідралічної грубості 5 мм/с). Від напірних гідроциклонів вони відрізняються більшою продуктивністю і меншим гідравлічним опором. Схема одного з гідроциклонів – із внутрішнім циліндром і конічною діафрагмою – показана на рис. 7.9, в.

Стічну воду тангенціально подають у простір, обмежений внутрішнім циліндром. Потік по спіралі рухається вгору. Дійшовши до верху циліндра, він розділяється на два потоки. Один з них (освітлена вода) рухається до центрального отвору діафрагми і, пройшовши її, потрапляє в лоток. Інший потік із плаваючими частинками направляє в простір між стінками циліндра і гідроциліндра і надходить у конічну його частину.

*Багатоярусні гідроциклони.* У багатоярусних гідроциклонах робочий об'єм поділений конічними діафрагмами на декілька ярусів, кожний з яких працює самостійно. У цій конструкції використаний принцип тонкошарового відстоювання (більш повне використання об'єму апарата, зменшення часу перебування при однаковому ступені очищення). Схема гідроциклону показана на рис. 7.9, г.

Стічна вода з аванкамер через щілини надходить у простір між ярусами, де рухається по спіралі до центра. При цьому надходить осадження із неї твердих частинок на нижні діафрагми ярусів. Осад сповзає і через щілини потрапляє в конічну частину. Освітлена вода

потрапляє в кільцевий потік. Частинки оливи і нафти через щілину між діафрагмами і стінкою корпусу спливають під верхню діафрагму і по оливовідводних трубах виходять на поверхню, звідкіля через лійку їх видаляють з гідроциклону.

Продуктивність багатоярусного гідроциклону визначається за формулою:

$$Q = 3,6\pi n(R^2 - r^2)\omega_{oc}, \quad (7.27)$$

де  $R$  – радіус обертання;  $r$  – радіус шламоприймальника;  $n$  – кількість ярусів у гідроциклоні.

Конструктивні розміри багатоярусних гідроциклонів: діаметр 3–6 м; висота ярусу 130–200 мм; кількість ярусів 4–20; діаметр отвору діафрагми 0,6–1,4 м; ширина шламовідвідної щілини 100 мм; кількість впусків 3; швидкість води на вході в апарат приймається такою, що дорівнює 0,5 м/с.

*Центрифуги.* Для видалення осаду зі стічних вод можуть бути використані фільтруючі і відстійні центрифуги.

Відцентрове фільтрування досягається обертанням суспензії в перфорованому барабані, обтягнутому сіткою, або фільтрувальною тканиною. Осад залишається на стінках барабана. Його видаляють вручну або знімають з допомогою ножа. Таке фільтрування найбільш ефективне, коли треба одержувати продукт із найменшою вологістю і необхідне промивання осаду.

Для відцентрового фільтрування рівняння фільтрування має вигляд:

$$dv/d\tau = \rho_s \omega^2 (R^2 - r_0^2) \pi K_c L / \mu \ln(R/r_{oc}). \quad (7.28)$$

Перепад тисків у центрифугі визначають за формулою:

$$\Delta P = \omega^2 \rho_s (R^2 - r_0^2) / 2, \quad (7.29)$$

де  $\rho_s$  – щільність рідини;  $\omega$  – кутова швидкість обертання ротора;  $R$  – радіус ротора;  $r_0$ ,  $r_{oc}$  – внутрішній радіус рідини й осаду відповідно;  $K_c$  – коефіцієнт пропорційності шару;  $L$  – довжина ротора.

Фільтруючі центрифуги застосовують для поділу суспензій, коли потрібні високий ступінь зневоднення осаду й ефективне його промивання, а також у тих випадках, коли використовується зневоднений осад і досить чистий фільтрат.

Центрифуги можуть бути періодичної або безперервної дії; горизонтальними, вертикальними або похилими; розрізняються за розташуванням вала в просторі; за способом вивантаження осаду з ротора (з ручним, з ножовим, поршневым, шнековим або відцентровим виван-

таженням). Вони можуть бути в герметизованому і негерметизованому виконанні.

Центрифуги періодичної дії застосовують при витратах суспензії менше  $5 \text{ м}^3/\text{год}$  у широкому діапазоні концентрацій суспензій з частинками діаметром більше  $10 \text{ мкм}$ . Найбільше поширення одержали центрифуги з механізованим вивантаженням осаду. Цикл їхньої роботи складається з наступних операцій: наповнення, центрифугування, промивання осаду, центрифугування після промивання і вивантаження осаду.

З відстійних центрифуг безперервної дії найбільш поширені центрифуги з пульсуючим і шнековим вивантаженням осаду. Застосовуються для поділу концентрованих суспензій з розміром частинок більше  $100 \text{ мкм}$ .

З відстійних центрифуг безперервної дії в системах очищення стічних вод найбільше поширення отримали горизонтальні шнекові центрифуги типу ОГШ. Їх використовують для виділення частинок гідравлічної грубості приблизно  $0,2 \text{ мм/с}$  (протитічні) і  $0,05 \text{ мм/с}$  (прямотічні). Продуктивність центрифуги дорівнює:

$$Q = K v_u / \tau_u, \quad (7.30)$$

де  $K$  – коефіцієнт використання об'єму ванни ( $K - 0,4-0,6$ );  $v$  – розрахунковий об'єм ванни ротора;  $\tau_u$  – тривалість перебування суспензії у роторі.

Схема очищення води на центрифугах представлена на рис. 7.10.

Із стічної води спочатку видаляється грубий осад на решітках, а потім пісок у гідроциклоні. Після ущільнення осаду його видаляють із центрифуги.

*Промивання осаду в апараті.* Схема такого апарата показана на рис. 7.11.

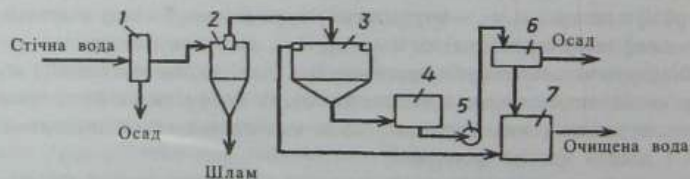


Рис. 7.10. Схема установки видалення осаду зі стічної води на центрифугі:

1 – решітка; 2 – гідроциклон; 3 – ущільнювач осаду; 4, 7 – сміття;  
5 – насос; 6 – центрифуга

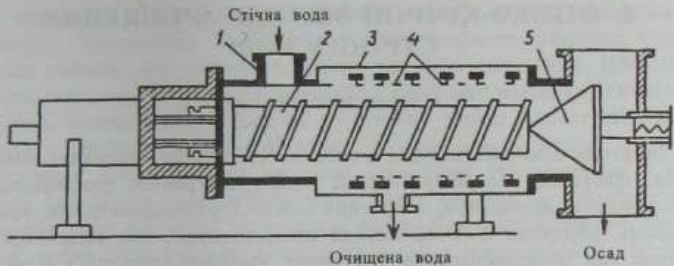


Рис. 7.11. Черв'ячний віджимний апарат:

- 1 – лійка; 2 – віджимний черв'як; 3 – корпус; 4 – набір пластин;  
5 – притискна головка

Суспензія через завантажувальну лійку надходить у фільтруючий корпус, нижня частина якого виконана у вигляді набору пластин з регульованими зазорами (за рахунок прокладок). Частки твердої фази осаджуються у фільтруючому корпусі черв'ячного витискаючого апарата, переміщуються до виходу. Оскільки вихідний перетин корпусу апарата зменшено за рахунок притискної головки, на виході з корпусу створюється тиск, під дією якого відбувається відтиск фільтрату. Осад має низьку кінцеву вологість. Шнек приводиться в обертання електродвигуном. Частота обертання невелика. У таких апаратах особливо добре розділяються суспензії, що мають волокнисті частинки.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Що таке механічний спосіб очищення стічних вод?
2. Опишіть конструкцію пісковловлювачів.
3. Які за конструкцією можуть бути відстійники?
4. В яких випадках застосовується фільтрування води?
5. В чому полягає процес мікрофільтрації?
6. Чим характерні магнітні фільтри, їх конструктивні особливості і які їх переваги?
7. На скільки груп поділяються магнітні сепаратори?
8. Дайте технічну характеристику гідроциклонам.
9. Яка ефективність очищення води в гідроциклонах?
10. Назвіть конструктивні особливості та опишіть принципи роботи центрифуг.
11. Які центрифуги найбільше поширені?
12. На скільки груп поділяють дисперсні системи?

## 8. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД

### 8.1. Загальні положення

До фізико-хімічних методів очищення стічних вод належать коагуляція, флоатація, адсорбція, іонний обмін, екстракція, ректифікація, випарювання, дистиляція, зворотний осмос і ультрафільтрація, кристалізація, десорбція й ін. Ці методи використовують для видалення зі стічних вод тонкодисперсних плаваючих частинок (твердих і рідких), розчинних газів, мінеральних і органічних речовин.

Застосування фізико-хімічних методів для очищення стічних вод порівняно з біохімічними має ряд переваг:

- 1) можливість видалення зі стічних вод токсичних, біохімічних органічних забруднень, що не окисляються;
- 2) досягнення більш глибокого і стабільного ступеня очищення;
- 3) менші розміри споруд;
- 4) менша чутливість до змін навантажень;
- 5) можливість повної автоматизації;
- 6) більш глибока вивченість кінетики деяких процесів, а також питань моделювання, математичного опису й оптимізації, що важливо для правильного вибору і розрахунку апаратури;
- 7) методи, не пов'язані з контролем за діяльністю живих організмів;
- 8) можливість рекуперації різних речовин.

Вибір того або іншого методу очищення (або декількох методів) роблять з урахуванням і технологічних вимог, пропонованих до очищених виробничих стічних вод з метою подальшого їхнього використання, а також з урахуванням кількості стічних вод і концентрації забруднень у них, наявності необхідних матеріальних і енергетичних ресурсів і економічності процесу.

### 8.2. Коагуляція і флокуляція

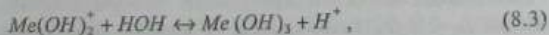
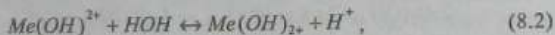
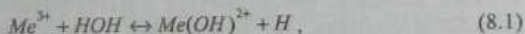
*Коагуляція* – це процес укрупнення дисперсних частинок в результаті їхньої взаємодії й об'єднання в агрегати. В очистці стічних вод її застосовують для прискорення процесу осадження тонкодисперсних домішок і емульсійних речовин. Коагуляція найбільш ефективна для видалення з води колоїдно-дисперсних частинок, тобто частинок розміром 1–100 мкм. Коагуляція може відбуватися самовільно або під впливом хімічних і фізичних процесів. У процесах очищення стічних

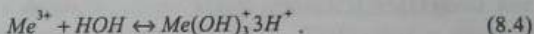
вод коагуляція відбувається під впливом добавок до них спеціальних речовин – коагулянтів. Коагулянти у воді утворюють пластівці гідроксидів металів, що швидко осідають під дією сили ваги. Пластівці мають здатність вловлювати колоїдні і плаваючі частинки. Оскільки колоїдні частинки мають слабкий негативний заряд, а пластівці коагулянтів – слабкий позитивний заряд, то між ними виникає взаємне притягання. Для колоїдних частинок характерне утворення на їх поверхні подвійного електричного шару. Одна частина подвійного електричного шару фіксована на поверхні поділу фаз, а інша створює хмару іонів, тобто одна частина подвійного шару є нерухливою, а інша – рухливою (дифузійний шар). Різниця потенціалів, що виникає між нерухливою і рухливою частинами шару (в об'ємі рідини), називається дзета-потенціалом  $\xi$ , або електрокінетичним потенціалом, відмінним від термодинамічного потенціалу  $E$ , який являє собою різницю потенціалів між поверхнею частинок і рідиною. Дзета-потенціал залежить як від  $E$ , так і від товщини подвійного шару. Його значення визначає величину електростатичних сил відштовхування частинок, які запобігають злипанню частинок одна за одною. Малий розмір колоїдних частинок забруднень і негативний заряд, розподілений на поверхні цих частинок, обумовлюють високу стабільність колоїдної системи.

Щоб викликати коагуляцію колоїдних частинок, необхідно знизити величину їхнього дзета-потенціалу до критичного значення додаванням іонів, що мають позитивний заряд. Таким чином, при коагуляції відбувається дестабілізація колоїдних частинок внаслідок нейтралізації їхнього електричного заряду. Ефект коагуляції залежить від валентності іона коагулянта, що несе заряд, протилежний знаку заряду частинок. Чим вища валентність, тим ефективніше відбувається коагуляція [27].

Для початку коагуляції частинки повинні наблизитися одна до одної на відстань, при якій між ними діють сили взаємопритягання і хімічної спорідненості. Зближення частинок відбувається в результаті броунівського руху, а також при ламінарному або турбулентному русі потоку води. Дія солей, які коагулюють, є результатом гідролізу, що відбувається слідом за розчиненням.

Процес гідролізу коагулянтів і утворення пластівців відбувається за наступними стадіями:

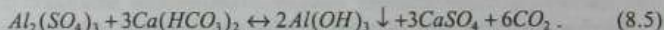




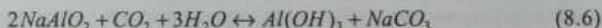
Насправді процес гідролізу протікає значно складніше, іон металу утворює ряд проміжних сполук у результаті реакцій з гідроксидами-іонами і полімеризації. Сполуки, що утворюються, мають позитивний заряд і легко адсорбуються негативно зарядженими колоїдними частками.

Як коагулянти використовують солі алюмінію, заліза або їхньої суміші. Вибір коагулянта залежить від його сполуки, фізико-хімічних властивостей і вартості, концентрації домішок у воді, від рН і сольової сполуки води.

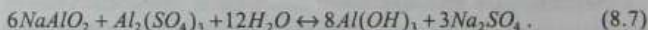
Як коагулянти використовують сульфат алюмінію  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ; алюмінат натрію  $NaAlO_2$ ; гідроксохлорид алюмінію  $Al_2(OH)_3Cl$ ; тетраоксосульфати алюмінію-калію й алюмінію-амонію [квасці – алюмоклейові  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  і аміачні  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ]. Найбільш розповсюджений з них сульфат алюмінію, що ефективний в інтервалі значень рН 5–7,5. Він добре розчинний у воді і має відносно низьку вартість. Його застосовують у сухому вигляді або у вигляді 50 %-го розчину. При коагулюванні сульфату алюмінію він взаємодіє з гідрокарбонатами, що є у воді:



Алюмінат натрію застосовують у сухому вигляді або у вигляді 45 %-го розчину. Він є лужним реагентом, при рН 9,3–9,8 утворить швидкоосаджені пластівці. Для нейтралізації надлишкової лужності можна використовувати кислоти або димові гази, що містять  $CO_2$ :

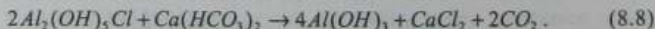


У більшості випадків використовують суміш  $NaAlO_2 + Al(SO_4)_3$  у співвідношенні (10:1)–(20:1):



Спільне вживання цих солей дає можливість підвищити ефект освітлення, збільшити щільність і швидкість осадження пластівців, розширити оптимальну область рН і середовища.

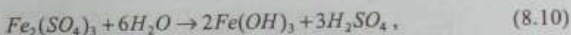
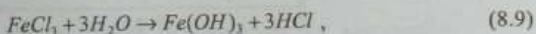
Оксихлорид алюмінію має меншу кислотність і тому придатний для очищення слаболужних вод; через високий вміст у ньому водорозчинного алюмінію прискорюється пластоутворення і осадження коагульованої суспензії, яка відбувається за реакцією:



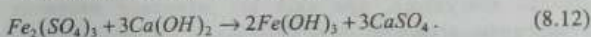
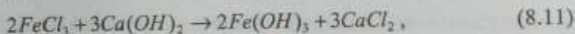
Із солей заліза як коагулянти використовують сульфати заліза  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $Fe(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$  і  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , а також хлорне залізо



$FeCl_3$ . Найбільше освітлення відбувається при використанні солей трьохвалентного заліза. Хлорне залізо застосовують у сухому вигляді або у вигляді 10–15 %-х розчинів. Сульфати використовують у вигляді порошків. Доза коагулянту залежить від рН стічних вод. Для  $Fe^{3+}$  рН дорівнює 6–9, а для  $Fe^{2+}$  рН 9,5 і вище. Для підлужування стічних вод використовують  $NaOH$  і  $Ca(OH)_2$ . Утворення пластівців протікає за реакціями:



при підлужуванні:



Солі заліза як коагулянти мають ряд переваг перед солями алюмінію: краща дія при низьких температурах води; ширша область оптимальних значень рН-середовища; велика міцність і гідравлічна грубість пластівців; можливість використовувати для вод з більш широким діапазоном сольової сполуки; здатність усувати шкідливі запахи і присмаки, обумовлені присутністю сірководню. Однак наявні і недоліки: утворення при реакції катіонів заліза з деякими органічними сполуками сильного зафарбовування розчинних комплексів; сильні кислотні властивості, що підсилюють корозію апаратури; менш розвинута поверхня пластівців [26].

При використанні сумішей  $Al_2(SO_4)_3$  і  $FeCl_3$  у співвідношеннях від 1:1 до 1:2 досягається кращий результат коагулювання, ніж при роздільному використанні реагентів. Відбувається прискорення осадження пластівців. Крім названих коагулянтів, для обробки стічних вод можуть бути використані різні глини, алюмінієві відходи виробництва, правильні розчини, пасти, суміші, шлаки, що містять діоксид кремнію.

Оптимальну дозу реагенту встановлюють на підставі пробного коагулювання.

Швидкість коагуляції залежить від концентрації електроліту. У загальному вигляді ця залежність показана на рис. 8.1.

При малих концентраціях електроліту ефективність зіткнень частинок, тобто відношення числа зіткнень, що закінчилися злипанням, до загального числа зіткнень, близька до нуля ( $\psi = 0$ ). У міру росту концентрації швидкість коагуляції збільшується, але не всі зіткнення ефективні – таку коагуляцію називають повільною. При  $\psi = 1$  настає

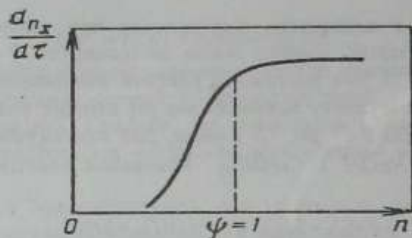


Рис. 8.1. Залежність відносної швидкості коагуляції від концентрації електроліту

швидка коагуляція, при якій усі зіткнення частинок закінчуються утворенням агрегатів.

Швидкість швидкої коагуляції для нерухомого середовища при броунівському русі частинок за теорією Смолуховського дорівнює:

$$dn_x/d\tau = K(n_0 - n_x)^2. \quad (8.13)$$

Кількість частинок в одиниці об'єму води за час  $t$  для швидкої і повільної коагуляції визначається за формулами:

$$\begin{aligned} n_x &= n_0 / (1 + \tau / T_{1/2}), \\ n_x &= n_0 / [1 + \psi(\tau / T_{1/2})], \end{aligned} \quad (8.14)$$

Для ламінарного і турбулентного рухів потоку води кількість взаємодій частинок за одиницю часу в одиниці об'єму рідини  $n_a$  і  $n_t$  обчислюється за формулами:

$$n_a = 1/6 n_1 n_2 G (d_1 + d_2)^3, \quad (8.15)$$

$$n_t = 5 n_1 n_2 R^2 \sqrt{u_1^2 + u_2^2}, \quad (8.16)$$

де  $n_x$  – кількість агрегатів частинок;  $K$  – константа коагуляції  $K = 4\pi dR = 8\pi Dr$ ;  $D$  – коефіцієнт дифузії одиночних частинок;  $r$  – радіус частинок;  $R$  – відстань, на яку повинні наблизитися частинки, щоб відбулося їхнє об'єднання ( $R = 2r$ );  $n_0$  – початкова концентрація частинок;  $T_{1/2}$  – час коагуляції, протягом якого кількість частинок в одиниці об'єму зменшується вдвічі;  $\psi$  – коефіцієнт ефективності зіткнень частинок;  $n_a$  і  $n_t$  – кількість взаємодій частинок за одиницю часу в одиниці об'єму відповідно для ламінарного і турбулентного рухів потоку води;  $n_0$  – початкова концентрація частинок;  $n_1$  і  $n_2$  – кількість частинок з розмірами  $d_1$  і  $d_2$  відповідно;  $G$  – швидкісний градієнт

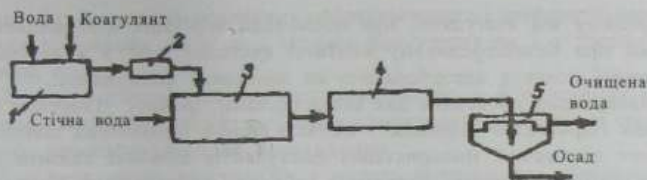


Рис. 8.2. Схема установки для очищення вод коагуляцією:  
 1 – смість для приготування розчинів; 2 – дозатор;  
 3 – змішувач; 4 – камера; 5 – відстійник

$G = dv/dz$ ;  $\bar{u}_1$  і  $\bar{u}_2$  – середньоквадратичні швидкості двох коагулюючих частинок.

У полідисперсних системах коагуляція відбувається швидше, ніж у монодисперсних, тому що великі частинки при осіданні захоплюють за собою дрібніші. Форма частинок також впливає на швидкість коагуляції. Наприклад, подовжені частинки коагулюють швидше, ніж кулясті. Схема установки для очищення вод коагуляцією показана на рис. 8.2.

Розмір пластівців (у межах 0,5–3 мм) визначається співвідношенням між молекулярними силами, що утримують частинки разом, і гідродинамічними силами відриву, які намагаються зруйнувати агрегати. Для характеристики пластівців користуються поняттям еквівалентного діаметра:

$$d_e = 0,136 \sqrt{v \omega_{oc} / [(\rho_s - 1) K_\phi]}, \quad (8.17)$$

де  $v$  – кінематична в'язкість води;  $\rho_s$  – щільність пластівців;  $\omega_{oc}$  – швидкість вільного осадження;  $K_\phi$  – коефіцієнт форми пластівців.

Щільність пластівців визначається з врахуванням щільності води  $\rho_w$ , твердої фази  $\rho_m$  і об'єму твердої речовини в одиниці об'єму пластівців  $\sigma_T$ :

$$\rho_s = \rho_w + \delta_T (\rho_m - \rho_w). \quad (8.18)$$

Міцність пластівців залежить від гранулометричного складу утворених частинок пластичності. Агломерати частинок неоднорідних за розміром, міцніші від однорідних. Внаслідок виділення газів з води, а також в результаті аерації і флотації відбувається газонаповнення пластівців, яке супроводжується зменшенням щільності пластівців і швидкості осадження.

**Флокуляція.** Це процес агрегації плаваючих частинок при додаванні в стічну воду високомолекулярних сполук, названих флокулянтами.

На відміну від коагуляції, при флокуляції агрегація відбувається не тільки при безпосередньому контакті частинок, але й в результаті взаємодії молекул адсорбованого на частинках флокулянта.

Флокуляцію проводять для інтенсифікації процесу утворення пластівців гідроксидів алюмінію і заліза з метою підвищення швидкості їхнього осадження. Використання флокулянтів дозволяє знизити дози коагулянтів, зменшити тривалість процесу коагуляції і підвищити швидкість осадження утворених пластівців.

Для очищення стічних вод використовують природні і синтетичні флокулянти. До природних флокулянтів відносять крохмаль, декстрин ефіри, целюлози й ін. Активний діоксид кремнію  $xSi_2O - yH_2O$  є найбільш розповсюдженим неорганічним флокулянтом. Із синтетичних, органічних флокулянтів найбільше застосування в нашій країні одержав поліакриламід  $[CH_2 - CH - CONH_2]_n$ , технічний (ПАА) і гідролізований поліакриламід (ГПАА). Технічний поліакриламід ПАА одержують при взаємодії акрилонітрилу із сірчаною кислотою з наступною полімеризацією акриламіду. Гідролізований поліакриламід одержують омиленням технічного ПАА лугом.

При виборі сполуки і дози флокулянта враховують властивості його макромолекул і природу дисперсних частинок. Оптимальна доза ПАА для очищення промислових стічних вод коливається в межах 0,4–1 г/м<sup>3</sup>. ПАА діє в широкому діапазоні рН середовища. Однак швидкість осадження сфлокульованих пластівців при  $pH > 9$  зменшується.

Механізм дії флокулянтів заснований на наступних явищах:

- адсорбції молекул флокулянта на поверхні колоїдних частинок ретикуляції (утворення сітчастої структури) молекул флокулянта;
- злипанні колоїдних частинок за рахунок сил Ван дер Вальса.

При дії флокулянтів між колоїдними частинками утворюються тривимірні структури, здатні до більш швидкого і повного відділення від рідкої фази. Причиною виникнення таких структур є адсорбція макромолекул флокулянта на декількох частинках з утворенням між ними полімерних містків. Колоїдні частинки заряджені негативно, що сприяє процесу взаємної коагуляції з гідроксидом алюмінію або заліза. При додаванні активованого силікату в 2–3 рази збільшується швидкість осадження і підвищується ефект освітлення.

Поліакриламід випускається у вигляді 7–9 %-го гелю, який твердне при температурі нижче 273 °К. При додаванні ПАА до води її в'язкість різко зростає.

Ефективність будь-якого флокулянта розраховують за формулою:

$$\eta_{\phi} = (\omega_{\phi} - \omega) / \omega \phi, \quad (8.19)$$

де  $\omega_{\text{сф}}$  і  $\omega$  – швидкість осадження сфолульованого і несфолульованого шламу відповідно, мм/с;  $q$  – витрата флокулянта на 1 т твердої речовини, г.

Процес очищення стічних вод коагуляцією і флокуляцією складається з наступних стадій: дозування і змішування реагентів зі стічною водою; пластівцеутворення й осадження.

Для змішування коагулянтів з водою застосовують гідравлічні і механічні змішувачі. У гідравлічних змішувачах змішування відбувається внаслідок зміни напрямку руху і швидкості потоку води. Схема одного зі змішувачів показана на рис. 8.3.

У механічних змішувачах-апаратах зі змішувачем процес перемішування повинен бути рівномірним і повільним, щоб частки при зближенні утворювали пластівці, що не руйнувалися б при обертанні змішувача.

Після змішування стічних вод з реагентами воду спрямовують у камери пластівцеутворення. Використовують перегородчасті, вихрові і з механічними змішувачами камери. Утворення пластівців у камерах відбувається за 10–30 хв.

Вона являє собою резервуар, розділений перегородками на ряд послідовних коридорів, через які проходить вода. Швидкість води в коридорах приймають за 0,2–0,3 м/с.

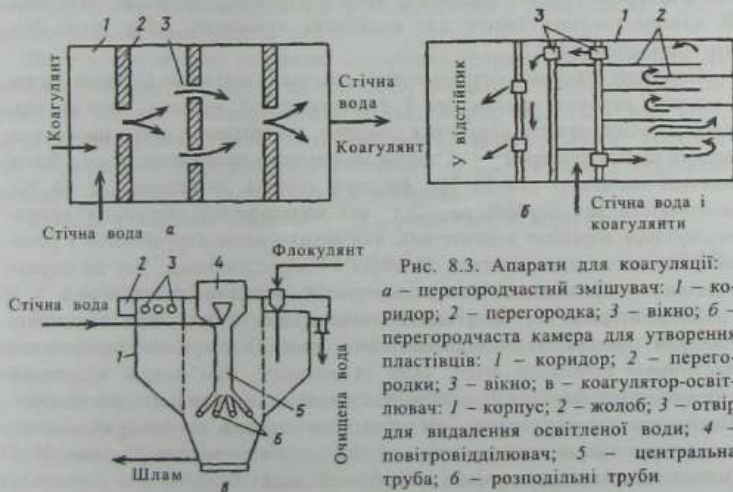


Рис. 8.3. Апарати для коагуляції: а – перегородчастий змішувач; 1 – коридор; 2 – перегородка; 3 – вікно; б – перегородчаста камера для утворення пластівців; 1 – коридор; 2 – перегородки; 3 – вікно; в – коагулятор-освітлювач: 1 – корпус; 2 – жолоб; 3 – отвір для видалення освітленої води; 4 – повітровідділювач; 5 – центральна труба; 6 – розподільні труби

Осадження пластівців відбувається у відстійниках і освітлювачах, конструкції яких описані у сьомому розділі. Часто стадії змішування, коагулювання й осадження проводять в одному апараті. Один з таких апаратів показаний на рис. 8.3, в.

Стічна вода, змішана з коагулянтном, по трубі надходить у повітро-розподільвач. Потім вода рухається по центральній трубі до розподільних труб, що закінчуються соплами для розподілу й обертання води в кільцевій зоні, куди вводять флокулянт. Пластівці коагулянта утворюються в кільцевій зоні.

Плаваючі з пластівцями частки осідають на дно і видаляються з апарата. Освітлена вода через отвір потрапляє в жолоб, звідкіля її направляють на використання.

### 8.3. Флотація

Флотацію застосовують для видалення зі стічних вод нерозчинних дисперсних домішок, що самовільно погано відстоюються. У деяких випадках флотацію використовують й для видалення розчинених речовин, наприклад ПАВ. Такий процес називають пінною сепарацією або пінним концентруванням. Флотацію застосовують для очищення стічних вод багатьох виробництв: нафтопереробних, штучного волокна, целюлозно-паперових, шкіряних, машинобудівних, харчових, хімічних. Її використовують також для виділення активного мулу після біохімічної очистки.

Переваги флотації: безперервність процесу, широкий діапазон застосування, невеликі капітальні й експлуатаційні витрати, проста апаратура, селективність виділення домішок, у порівнянні з відстоюванням велика швидкість процесу, а також можливість одержання шламу більш низької вологості (90–95 %), високий ступінь очищення (95–98 %), можливість рекуперації речовин, які видаляються. Флотація супроводжується аерацією стічних вод, зниженням концентрації ПАВ і речовин, які легко окислюються, бактерій і мікроорганізмів. Усе це сприяє успішному проведенню наступних стадій очищення стічних вод.

Елементарний акт флотації полягає в наступному: при зближенні пухирця повітря, який піднімається у воді, із твердою гідрофобною частинкою прошарок води, який їх розділяє, при деякій критичній товщині проривається і відбувається злипання пухирця з частинкою. Потім комплекс пухирець–частинка піднімається на поверхню води, де пухирці збираються і виникає пінний шар з більш високою концентрацією частинок, ніж у вихідній стічній воді.

Можливість утворення флотаційного комплексу частка-пухирець, швидкість процесу і міцність зв'язку, тривалість існування комплексу залежать від природи частинок, а також від характеру взаємодії реагентів з їх поверхнею і від здатності частинок змочуватися водою.

При закріпленні пухирця утворюється трифазна периметр-лінія, що обмежує площу прилипання пухирця і є межею трьох агрегатних станів – твердого, рідкого і газоподібного. Дотична до поверхні пухирця в крапці трифазного периметра і поверхня твердого тіла утворюють звернений у воду кут  $\theta$ , названий крайовим кутом змочування (рис. 8.4).

Імовірність прилипання залежить від змочування частинки, що характеризується величиною крайового кута  $\theta$ . Чим більший крайовий кут змочування, тим більша імовірність прилипання і міцність утримання пухирця на поверхні частинки. Прилипання відбувається при зіткненні пухирця з частинкою або при утворенні пухирця з розчину на поверхні частинки. На величину змочування поверхні плаваючих частинок впливають адсорбційні явища і присутність у воді домішок ПАВ електролітів тощо.

Поверхнево-активні речовини – реагенти-збирачі, адсорбуючись на частках, знижують їх змочування, тобто, роблять їх гідрофобними. Як реагенти-збирачі використовують оливи, жирні кислоти і їхні солі, меркаптани, ксантогенати, дитиокарбонати, алкилсульфати, аміни й ін. Підвищення гідрофобності частинок можна досягти і сорбцією молекул розчинених газів на їхній поверхні.

Енергія утворення комплексу пухирець-частка дорівнює:

$$A = \sigma(1 - \cos\theta), \quad (8.20)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг води на межі з повітрям.

Для частинок, добре змочуваних водою,  $\theta \rightarrow 0$ , а  $\cos\theta \rightarrow 1$ , отже міцність прилипання мінімальна, для незмочуваних частинок – максимальна.

Ефект поділу флотацією залежить від розмірів і кількості пухирців повітря. За деякими даними, оптимальний розмір пухирців дорівнює 15–30 мкм. При цьому необхідний високий ступінь насичення води пухирцями, або великий газовміст. Питома витрата повітря знижується

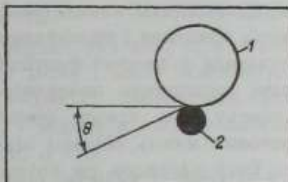


Рис. 8.4. Елементарний акт флотації  
1 – пухирець газу;  
2 – тверда частинка

з підвищенням концентрації домішок, тому що збільшується імовірність зіткнення і прилипання. Велике значення має стабілізація розмірів пухирців у процесі флотації. З цією метою вводять різні піноутворювачі, зменшують поверхневу енергію поділу фаз. До них відносять соснову олію, крезол, феноли, алкилсульфат натрію й ін. Деякі з цих речовин мають збірні і піноутворюючі властивості.

Вага частинок не повинна перевищувати сили прилипання їх до пухирця і піднімальної сили пухирців. Розмір частинок, що добре флотуються, залежить від щільності матеріалу і дорівнює 0,2–1,5 мм.

Флотація може бути використана в поєднанні з флокуляцією. Цей процес іноді називають флотацією. При проведенні флотації пластівців після коагулювання необхідно враховувати, що імовірність прилипання пухирців газу до свіжоутворення пластівця вища, ніж до пластівців, що мають "вік" кілька годин. Імовірність утворення комплексу пухирець-частинка може бути розрахована за формулою:

$$\omega = [n^4/3 \pi (R+r)^3 - n^4/3 \pi R^3] / V = c_r [(1+r/R)^3 - 1], \quad (8.21)$$

де  $n$  – число пухирців радіуса  $R$  в об'ємі  $V$  рідини;  $r$  – радіус частинки;  $c_r = n^4/3 \pi R^3 / V$  – об'ємна концентрація газової фази.

Флотаційне середовище складається з води, пухирців повітря і твердих часток. Щільність середовища дорівнює:

$$\rho_c = \rho_x (1 - c_v - c_r) + \rho_v c_v + \rho_r c_r, \quad (8.22)$$

де  $\rho_x, \rho_v, \rho_r$  – щільність відповідно рідини, частинок і газу;  $c_v, c_r$  – об'ємна концентрація відповідно частинок і газу у воді.

Швидкість руху часток  $U_d$  і пухирців  $U_n$  щодо середовища визначається за формулами:

$$v_r = -^2 /_9 gr^2 / \mu_c \rho_x [(1 - c_v)(\rho_v / \rho_x - 1) + c_r], \quad (8.23)$$

$$v_n = ^1 /_9 R^2 / \mu_c \rho_x [1 + c_v(\rho_v / \rho_x - 1) - c_r], \quad (8.24)$$

де  $g$  – прискорення вільного падіння (сили ваги);  $\mu_c$  – динамічна в'язкість флотаційного середовища.

Швидкість процесу виділення часток флотацією описується рівнянням реакції першого порядку:

$$dc_v / d\tau = -Kc_v, \quad (8.25)$$

де  $K$  – коефіцієнт швидкості флотації, що залежить від гідродинамічних і конструктивних параметрів.

Найбільш сприятливі умови поділу досягаються при співвідношенні між твердою і газоподібною фазами  $G/G_d = 0,01-0,1$  – це співвідношення визначається за формулою:



$$G_r / G_s = 1,36(fP-1)Q_1 / c_s Q \quad (8.26)$$

де  $G_r$  і  $G_s$  – маса відповідно повітря і твердих речовин,  $r$ ;  $v$  – розчинність повітря у воді при атмосферному тиску і даній температурі,  $\text{см}^3/\text{л}$ ;  $f$  – ступінь насичення (звично  $f = 0,5-0,8$ );  $P$  – абсолютний тиск, при якому вода насичується повітрям;  $Q_1$  – кількість води, насиченої повітрям,  $\text{м}^3/\text{год}$ ;  $Q$  – витрата стічної води,  $\text{м}^3/\text{год}$ .

Розрізняють наступні способи флотаційної обробки стічних вод: з виділенням повітря з розчинів; з механічним дисперсіюванням повітря; з подачею повітря через пористі матеріали; електрофлотацію і хімічну флотацію.

*Флотація з виділенням повітря з розчину.* Цей спосіб приміняють для очищення стічних вод, що містять дуже дрібні частинки забруднень. Суть способу полягає в створенні перенасиченого розчину повітря в стічній рідині. При зменшенні тиску з розчину виділяються пухирці повітря, які флотують забруднення. Залежно від способу створення перенасиченого розчину повітря у воді розрізняють вакуумну, напірну і ерліфтну флотацію.

При вакуумній флотації стічну воду попередньо насичують повітрям при атмосферному тиску в аераційній камері, а потім направляють у флотаційну камеру, де вакуум-насосом підтримується розрідження 29,9–39,9 кПа (225–300 мм рт.ст.). Дрібні пухирці, що виділяються в камері, виносять забруднені частинки. Процес флотації триває близько 20 хв.

*Переваги* цього способу:

- утворення пухирців газу і їхнє злипання з частинками відбуваються в спокійному середовищі (імовірність руйнування агрегатів пухирець-частинка зведена до мінімуму);
- витрата енергії на процес мінімальна.

*Недоліки:*

- незначний ступінь насичення стічної води пухирцями газу, тому цей спосіб не можна застосовувати при високій концентрації плаваючих частинок (не більше 250–300 мг/л);
- необхідність виготовляти герметично закриті флотатори і розмішувати в них скребкові механізми.

*Флотація з механічним диспергуванням повітря.* Механічне диспергування повітря у флотаційних апаратах забезпечується турбінками помпного типу – імPELLерами, які являють собою диск із радіальними зверненими вгору лопатками. Такі установки широко використовують при збагаченні корисних копалин. Останнім часом їх почали застосо-

увати для очищення стічних вод з високим вмістом плаваючих частинок (більше 2 г/л). При обертанні імPELLера в рідині виникає велика кількість дрібних вихрових потоків, що розбиваються на пухирці певної величини. Ступінь здрибнювання й ефективність очищення залежать від швидкості обертання імPELLера. Чим більша швидкість, тим менший пухирець і тим більша ефективність процесу. Однак при високих окружних швидкостях різко зростає турбулентність потоку і може відбутися руйнування пластивоводних частинок, що приведе до зниження ефективності процесу очищення. Схема флотаційної машини з імPELLером показана на рис. 8.5, а.

Стічна вода надходить у прийомний збірник флотаційної машини і по трубопроводу потрапляє в імPELLер, що обертається на нижньому кінці вала. Вал укладений у трубку, через яку засмоктується повітря, тому що при обертанні імPELLера утвориться зона зниженого тиску. Для флотації потрібен високий ступінь насичення води повітрям (0,1–0,5 об'єму повітря на 1 об'єму води). Звичайно флотаційна машина

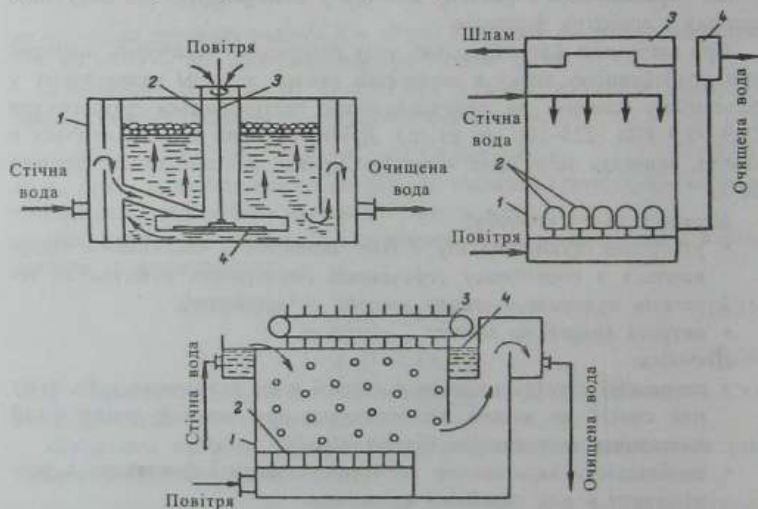


Рис. 8.5. Флотатори:

- а – з імPELLером: 1 – камера; 2 – труба; 3 – вал; 4 – імPELLер;  
 б – з пористими ковпачками: 1 – камера; 2 – пористі ковпачки; 3 – жолоб;  
 4 – регулятор рівня; в – з фільтроносними пластинами: 1 – камера;  
 2 – фільтроносні пластини; 3 – шкребок; 4 – шламоприймач

складається з декількох послідовно з'єднаних камер. Діаметр імпеллера 600–700 мм [27].

Пневматичні установки застосовують для очищення стічних вод, що містять розчинені домішки, агресивні стосовно механізмів, в яких наявні рухомі частинки (насоси, імпеллери).

Здрібнювання пухирців повітря досягається при пропусканні його через спеціальні сопла на повітророзподільних трубках. Звичайно застосовують сопла з отворами діаметром 1,0–1,2 мм, робочий тиск перед ними 0,3–0,5 МПа. Швидкість струменя повітря на виході із сопла 100–200 м/с. Тривалість флотації в кожному випадку встановлюють експериментально, звичайно в межах 15–20 хв.

*Флотація за допомогою пористих пластин.* При пропусканні повітря через пористі керамічні пластини або ковпачки виходять дрібні пухирці, розмір яких дорівнює:

$$R = 6\sqrt[3]{r^2\sigma}, \quad (8.27)$$

де  $R$  і  $r$  – радіуси відповідно пухирців і отворів;  $\sigma$  – поверхневий натяг води.

Тиск, необхідний для подолання сил поверхневого натягу, визначається за формулою Лапласа:

$$\Delta P = 4\sigma/r. \quad (8.28)$$

Цей спосіб флотації в порівнянні з іншими має наступні *переваги*:

- простота конструкції флотаційної камери;
- менші витрати енергії (відсутні насоси, імпеллери).

*Недоліки* способу:

- часте засмічення і заростання отворів пористого матеріалу;
- труднощі підбору матеріалу з однаковими отворами, що забезпечує утворення дрібних і рівних за розміром пухирців.

Для очищення невеликих кількостей стічних вод застосовують флотаційні камери з пористими ковпачками (рис. 8.5, б). Стічну воду подають зверху, а повітря у вигляді пухирців – через пористі ковпачки. Піна переливається в кільцевий жолоб і видаляється з нього. Освітлену воду відводять через регулятор рівня. Установки можуть мати один або кілька ступенів. В установках великої продуктивності повітря подають через фільтроносні пластини (рис. 8.5, в).

Ефект флотації залежить від величини отворів матеріалу, тиску повітря, витрати повітря, тривалості флотації, рівня води у флотаторі. За дослідними даними, розмір отворів повинен бути від 4 до 20 мкм, тиск повітря 0,1–0,2 МПа, витрата повітря 40–70 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год), тривалість флотації 20–30 хв, рівень води в камері до флотації 1,5–2,0 м.

*Інші способи флоатації.* До них належать хімічна, біологічна й іонна флоатації.

*Хімічна флоатація.* При введенні в стічну воду деяких речовин для її обробки можуть протікати хімічні реакції з виділенням газів  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$  і інших.

*Біологічна флоатація.* Цей метод застосовують для ущільнення осаду із первинних відстійників при очистці побутових стічних вод. З цією метою осад підігрівають парою в спеціальній ємності до 35–55 °С і в цих умовах витримують декілька діб. В результаті діяльності мікроорганізмів виділяються пухирці газу, які виносять частинки осаду у пінний шар, де вони ущільнюються і зневоднюються. Таким шляхом за 5–6 діб вологість осаду можна понизити до 80 % і тим самим спростити подальшу обробку осадження.

*Іонна флоатація.* Цей процес ведуть наступним чином: в стічну воду вводять повітря, розбиваючи його на пухирці яким-небудь способом, і збирач (поверхнево-активні речовини). Збирач утворює у воді іони, які мають заряд, протилежний заряду іона, що добувають [23].

Цей процес можна використовувати для добування із стічних вод металів (*Mo, W, V, Pt, Ce, Re* та інших). Процес ефективний при низьких концентраціях іонів, які добуваються  $10^{-3}$  –  $10^{-2}$  моль іон/л.

#### 8.4. Адсорбція

Адсорбційні методи широко застосовують для глибокого очищення стічних вод від розчинених органічних речовин після біохімічного очищення, а також у локальних установках, якщо концентрація цих речовин у воді невелика і вони біологічно не розкладаються або є сильно токсичними. Застосування локальних установок доцільне, якщо речовина добре адсорбується при невеликій питомій витраті адсорбенту.

Адсорбцію використовують для знешкодження стічних вод від фенолів, гербіцидів, пестицидів, ароматичних нітросполук, ПАВ, барвників і ін. *Перевагою* методу є висока ефективність, можливість очищення стічних вод, що містять кілька речовин, а також рекуперації цих речовин.

Адсорбційне очищення вод може бути регенеративним, тобто з витягом речовини з адсорбенту і його утилізацією, і деструктивним при якому витягнуті зі стічних вод речовини знищуються разом з адсорбентом. Ефективність раціонального очищення досягає 80–95 % і залежить від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбційної

поверхні і її приступності, від хімічної будови речовини й стану в розчині.

*Адсорбенти.* Як сорбенти використовують активоване вугілля, синтетичні сорбенти і деякі відходи виробництва (золу, шлаки, тирсу тощо). Мінеральні сорбенти-глини, силікагелі, алюмогелі і гідроксиди металів для адсорбції різних речовин зі стічних вод використовують мало, оскільки енергія взаємодії їх з молекулами води велика – іноді перевищує енергію адсорбції. Найбільш універсальним з адсорбентів є активоване вугілля, однак воно повинно мати певні властивості.

Активоване вугілля повинно слабко взаємодіяти з молекулами води і добре – із органічними речовинами, бути відносно грубо пористим (з ефективним радіусом адсорбційних щілин у межах 0,8–5,0 мкм, або 8–50 Å), щоб їхня поверхня була доступна для великих і складних органічних молекул. При малому часі контакту з водою вони повинні мати високу адсорбційну ємність, високу селективність і малу утримуючу здатність при регенерації. При дотриманні останньої умови витрати на реагенти для регенерації вугілля будуть невеликими. Вугілля повинно бути міцне, швидко змочуватися водою, мати визначені гранулометричні сполуки. У процесі очищення використовують дрібнозернисті адсорбенти з частинками розміром 0,25–0,5 мкм і високодисперсне вугілля з частинками розміром менше 40 мкм.

Важливо, щоб вугілля мало малу каталітичну активність стосовно реакцій окислювання, конденсації й ін., тому що деякі органічні речовини, які містяться в стічних водах, здатні окислятися й осмолятися. Ці процеси прискорюються каталізаторами. Осмолившись, речовини забивають пори адсорбенту, що ускладнює його низькотемпературну регенерацію. Нарешті, вони повинні мати низьку вартість, не зменшувати адсорбційну ємність після регенерації, забезпечувати велику кількість циклів роботи. Сировиною для активованого вугілля може бути практично будь-який вуглетримаючий матеріал: вугілля, деревина, полімери, відходи харчової, целюлозно-паперової й інших галузей промисловості.

Адсорбційна здатність активованого вугілля є наслідком сильно розвинутої поверхні і великої пористості.

*Основи процесу адсорбції.* Речовини, добре адсорбуючі з водних розчинів активованим вугіллям, мають опуклу ізотерму адсорбції, а погано адсорбуючі – увігнуту. Ізотерму адсорбції речовин, що знаходиться в стічній воді, визначають дослідним шляхом. Її можна приблизно обчислити без експериментів за співвідношенням:

$$a = a_m K_w C_p / (V_{H_2O}^* / V_i^* + K_w C_p), \quad (8.29)$$

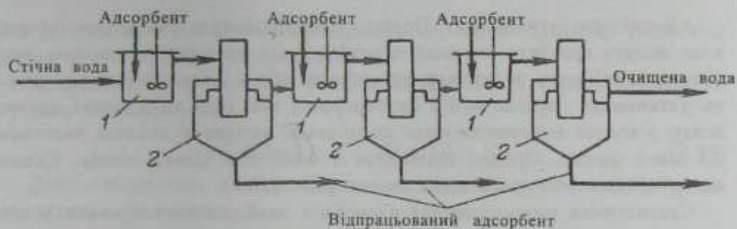
де  $a$  – питома адсорбція, ммоль,  $r_i$ ;  $a_m$  – максимальна питома адсорбція речовини (адсорбційна ємність), ммоль/г;  $K_w = K_d/55,5$  – іонний виводок води;  $K_a$  – константа адсорбційної рівноваги;  $V_{H_2O}^*$  і  $V_i^*$  – молярні обсяги води й адсорбуючої речовини відповідно;  $C_p$  – рівноважена концентрація, ммоль/л.

Якщо в стічній воді присутні кілька компонентів, то для визначення можливості їхньої спільної адсорбції для кожної речовини знаходять значення стандартної диференціальної вільної енергії  $\Delta F^\circ$  і визначають різницю між максимальним і мінімальним значенням. За умови  $\Delta F^\circ_{\text{макс}} - \Delta F^\circ_{\text{мін}} \leq 0,5$  кДж/моль спільна адсорбція всіх компонентів можлива. Якщо ця умова не дотримується, то очищення проводять послідовно в декілька етапів.

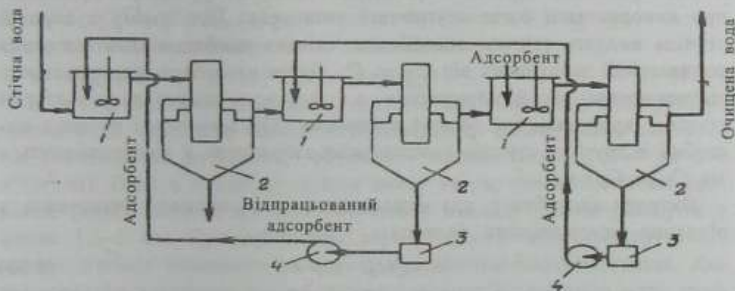
Швидкість процесу адсорбції залежить від концентрації, природи і структури розчинених речовин, температури води, виду і властивостей адсорбенту. У загальному випадку процес адсорбції складається з трьох стадій: переносу речовини із стічної води до поверхні зерен адсорбенту (зовнішньодифузійна область), власне адсорбційний процес, перенос речовини всередині зерен адсорбенту (внутрішньодифузійна область). Прийнято вважати, що швидкість власне адсорбції велика і не лімітує загальної швидкості процесу. Отже, лімітуючою стадією може бути зовнішня або внутрішня дифузія. В деяких випадках процес лімітується обома цими стадіями [28].

У зовнішньодифузійній області швидкість масопереносу в основному визначається інтенсивністю турбулентності потоку, що передусім залежить від швидкості рідини. І в середньо-дифузійній області інтенсивність масопереносу залежить від виду і розмірів щілин адсорбенту, форм і розмірів його зерен, розміру молекул адсорбуючих речовин, коефіцієнта масопровідності.

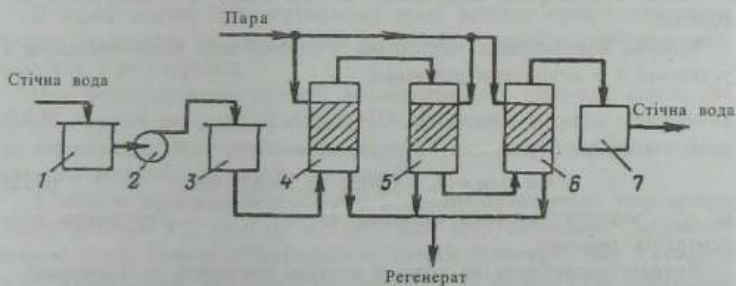
З урахуванням всіх цих обставин, визначають умови, при яких адсорбційне очищення стічних вод йде з оптимальною швидкістю. Процес доцільно проводити при таких гідродинамічних режимах, щоб він лімітувався у внутрішньодифузійній області, опір якої можна знизити, змінюючи структуру адсорбенту, зменшуючи розміри зерна. Для орієнтовних розрахунків рекомендується приймати наступні значення швидкості і діаметра зерна адсорбенту  $\omega = 1,8$  м/год і  $d_z = 2,5$  мм. При значеннях  $\omega$  і  $d$  менше зазначених процес лімітується за зовнішньодифузійною областю, при великих значеннях – за середньодифузійною.



*a*



*b*



*в*

Рис. 8.6. Схеми адсорбційних установок:

- a* – з послідовним введенням адсорбенту: 1 – змішувачі; 2 – відстійники;  
*b* – з протилітним введенням адсорбенту: 1 – змішувачі; 2 – відстійники;  
 3 – приймачі адсорбенту; 4 – насоси; *в* – неперервна дія: 1 – посередник;  
 2 – насос; 3 – фільтр; 4–6 – колони; 7 – ємність

*Адсорбційні установки.* Процес адсорбційного очищення стічної води ведуть при інтенсивному перемішуванні адсорбенту з водою, при фільтруванні води через шар адсорбенту або в псевдорідинному шарі на установках періодичної і безперервної дії. При змішуванні адсорбенту з водою використовують активоване вугілля у вигляді частинок 0,1 мм і менше. Процес проводять в один або кілька етапів. Схеми адсорбційних установок показані на рис. 8.6.

Статистична одноступенева адсорбція знайшла застосування в тих випадках, коли адсорбент дуже дешевий або є відходами виробництва. Більш ефективно (при меншій витраті адсорбенту) процес проходить при використанні багатоступеневої установки. При цьому в перший ступінь вводять стільки адсорбенту, скільки необхідно для зниження концентрації забруднень від  $C_H$  до  $C_x$ . Потім адсорбент відокремлюють відстоюванням або фільтруванням, а стічну воду направляють у другий ступінь, куди вводять свіжий адсорбент. По закінченні процесу адсорбції в другому ступені концентрація забруднень у воді зменшується від  $C_1$  до  $C_2$  і т.д.

Витрату адсорбенту для одноступінчастого процесу визначають з рівняння матеріального балансу:

$$m = Q(c_H - c_x) / \alpha; \quad (8.30)$$

де  $m$  – витрата адсорбенту;  $Q$  – об'єм стічних вод;  $c_H$  і  $c_x$  – початкова і кінцева концентрації забрудненої стічної води;  $\alpha$  – коефіцієнт адсорбції.

Кінцева концентрація забруднень у стічній воді після очищення в установці з  $n$  ступенями дорівнює:

$$c_n = [Q / (Q + k_m)]^n c_H; \quad (8.31)$$

де  $k$  – коефіцієнт розподілу, що дорівнює:

$$k = a_\tau / \alpha = (c_H - c_x) / (c_H - c_p) = 0,7 - 0,8; \quad (8.32)$$

де  $a_\tau$  – значення питомої адсорбції за час  $\tau$ ;  $C_p$  – рівноважна концентрація речовин.

Витрату адсорбенту на кожний ступінь знаходять за формулою:

$$m_n = Q / k(\sqrt{c_n c_n} - 1); \quad (8.33)$$

необхідне число ступенів:

$$n = \lg c_H - \lg c_n / [lq(Q + km_1) - lqQ]; \quad (8.34)$$

У протиплинній схемі адсорбент вводять одноразово в останній ступінь, і він рухається назустріч стічній воді. За цією схемою процес очищення ведуть безупинно при значно меншій витраті адсорбенту,



ніж за схемою з послідовним введенням сорбенту. Однак ця установка дорожча і складніша в експлуатації.

Концентрація речовини в стічній воді після  $n$  ступенів розраховується за формулою:

$$c_k^n = (km/Q - 1)c_H / [km/Q^n - 1]. \quad (8.35)$$

Дозу адсорбенту, який вводиться в останній ступінь, можна обчислити за рівнянням:

$$\alpha m^{n+1} - \beta m - \gamma = 0, \quad (8.36)$$

де  $\alpha = (k/Q)^{n-1}$ ;  $\beta = kc_H/Qc_n$ ;  $\gamma = c_n/c_n - 1$ ;

число ступенів встановлюють за залежністю  $n = K - 1$ ,

де  $K = (\lg[c_H(km/Q - 1) + c_n] - \lg c_n) / \lg(m - Q)k$ . (8.37)

В динамічних умовах процес очищення проводять при фільтруванні стічної води через шар адсорбенту. Швидкість фільтрування залежить від концентрації розчинених речовин і коливається від 2–4 до 5–6 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>год). Вода в колоні рухається знизу вгору, заповнюючи всі проміжки (пори). Адсорбент застосовують у вигляді часток розміром у межах 1,5–5 мм. При дрібніших зернах зростає опір фільтруванню рідини. Вугілля вкладають на шар гравію, розміщеного на ґратах. Для недопущення закупорки адсорбенту стічна вода не повинна мати твердих плаваючих домішок.

В одній колоні при нерухомому шарі вугілля процес очищення ведуть періодично до припинення адсорбції, а потім адсорбент вивантажують і регенерують.

При безперервному процесі використовують декілька колон. За такою схемою дві колоні працюють послідовно, а третя відключена на регенерацію. При припиненні адсорбції в середній колоні на регенерацію відключають першу колоні.

В момент припинення адсорбції в колоні з'являється шар адсорбенту висотою  $L_m$ , який не працює. Цей шар називають "мертвим" шаром. Якщо одночасно виводити із колоні "мертвий" шар і вводити в неї такий самий шар свіжого адсорбенту, то колоні буде працювати безперервно. До подачі адсорбенту існують спеціальні дозатори. При невеликих концентраціях забруднення в стічній воді середня рухома сила процесу може бути обчислена як середньологарифмічна із сил, що рухаються на кінцях адсорбенту.

Установки з псевдозрідженим шаром (періодичної або безперервної дії) вигідно використовувати при високому вмісті плаваючих речовин у стічній воді. Розмір частинок адсорбенту при цьому повинен дорів-

нювати 0,5–1 мм. Швидкість потоку для частинок вказаних розмірів знаходиться в межах 8–12 м/год.

*Регенерація адсорбенту.* Найважливішою стадією процесу адсорбційного очищення є регенерація активованого вугілля. Адсорбовані речовини з вугілля витягають десорбцією насиченою або перегрітою водяною парою або нагрітим інертним газом. Температура перегрітої пари при цьому (при надлишковому тиску 0,3–0,6 МПа) дорівнює 200–300 °С, а інертних газів – 120–140 °С. Витрата пари при відділенні легколетучих речовин дорівнює 2,5–3 кг на 1 кг речовини, яка відділяється для висококиплячих у 5–10 разів більше. Після десорбції пара конденсує, а речовину добувають з конденсату.

Для регенерації вугілля може бути використана й екстракція (рідиннофазна десорбція) органічними низькокиплячими і легкопереганяючими з водяною парою розчинниками. При регенерації органічними розчинниками (метанолом, бензолом, толуолом, дихлоретаном і ін.) процес проводять при нагріванні або без нагрівання. По закінченні десорбції залишки розчинників з вугілля видаляють “гострою” парою або інертним газом. Для десорбції адсорбованих органічних електролітів їх переводять у десоційовану форму. При цьому іони переходять у розчин, який знаходиться в порах вугілля, звідкіля їх вимивають гарячою водою, розчином кислот (для видалення органічних основ) або розчином лугів (для видалення кислот).

У деяких випадках перед регенерацією адсорбовану речовину шляхом хімічного перетворення переводять в іншу речовину, що легше витягується з адсорбенту. Якщо адсорбовані речовини не становлять цінності, проводять деструктивну регенерацію хімічними реагентами (окислюванням хлором, озоном або термічним шляхом). Термічну регенерацію проводять в печах різної конструкції при температурі 700–800 °С в середовищі без доступу кисню. Регенерацію ведуть сумішшю продуктів горіння газу або рідкого палива і водяної пари. Вона пов’язана з втратою частини адсорбенту (15–20 %).

Розробляються біологічні методи регенерації вугілля, при яких адсорбовані речовини біохімічно окисляються. Цей спосіб регенерації значно продовжує термін використання сорбенту.

*Приклад адсорбційної очистки.* Адсорбційна очистка стічних вод від нітропродуктів, вміст яких у воді знаходиться в межах 100–400 мг/л, виконують вугіллям КАД до кінцевого їх вмісту не більше 20 мг/л. Вугілля регенерують розчинниками (бензолом, метанолом, етанолом, метиленхлоридом). Розчинник і нітропродукти розділяють перегонкою. Залишки розчинника із вугілля видаляють “гострою” парою.

Для видалення фенолу із стічних вод використовують вугілля різних марок. Високу поглинаючу здатність має селективне сильнокарбонізоване малозагазоване вугілля різних марок.

Спільне використання коагуляції і адсорбції пилоподібним вугіллем сприяє ефективному видаленню ПАВ зі стічних вод. Найбільша ефективність досягається при використанні солей цинку як коагулянтів.

### 8.5. Іонний обмін

Іоннообмінна очистка застосовується для витягу зі стічних вод металів (цинку, міді, хрому, нікелю, свинцю, ртуті, кадмію, ванадію, марганцю та ін.), а також сполук миш'яку, фосфору, ціаністих сполук і радіоактивних речовин. Метод дозволяє рекуперувати цінні речовини при високому ступені очищення води. Іонний обмін широко розповсюджений при знесоленні в процесі водопідготовки [23].

*Суть іонного обміну.* Іонний обмін являє собою процес взаємодії розчину з твердою фазою, що має здатність обмінювати іони, що утримуються в ній, на інші іони, присутні в розчині. Речовини, що складають цю тверду фазу, називаються – іонітами. Вони практично не розчинні у воді. Ті з них, що здатні вбирати з розчинів електролітів позитивні іони, називаються катіонами, негативні іони – аніонітами. Перші мають кислотні властивості, другі – основні. Якщо іоніти обмінюють і катіони, і аніони, їх називають амфотерними.

Поглиняльна здатність іонітів характеризується обмінною ємністю, яка визначається числом еквівалентів іонів, які поглинаються одиницею маси або об'єму іоніту. Розрізняють повну, статичну і динамічну обмінні ємності.

*Повна ємність* – це кількість поглинаючої речовини при повному насиченні одиниці об'єму або маси іоніту.

*Статична ємність* – це обмінна ємність іоніту при рівновазі в даних робочих умовах. Статична обмінна ємність звичайно менша за повну.

*Динамічна обмінна ємність* – це ємність іоніту до “проскакування” іонів у фільтрат, обумовлена в умовах фільтрації. Динамічна ємність менша за статичну.

*Природні і синтетичні іоніти.* Іоніти (катіоніти і аніоніти) бувають неорганічні (мінеральні) і органічні. Це можуть бути природні речовини або речовини, отримані штучно.

До неорганічних природних іонітів відносять цеоліти, глинисті мінерали, польові шпати, різні слюди й ін. Катіонообмінні властивості їх обумовлені вмістом алюмосилікатів типу  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ .

Іонообмінні властивості мають також фторапатит  $[Ca_5(PO_4)_3]F$  і гідроксидапатит  $[Ca_5(PO_4)_3]OH$ . До неорганічних синтетичних іонітів відносять силікагелі, пермутити, важкорозчинні оксиди і гідроксиди деяких металів (алюмінію, хрому, цирконію й ін.). Катіонообмінні властивості, наприклад силікагелю, обумовлені обміном іонів водню гідроксидних груп на катіони металів, які проявляються в лужному середовищі. Катіонообмінні властивості мають і пермутити, одержані сплавленням сполук, які містять алюміній і кремній.

Органічні природні іоніти – це гумінові кислоти ґрунтів і вугілля. Вони виявляють слабокислотні властивості. Для посилення кислотних властивостей і обмінної ємності вугілля подрібнюють і сульфують у надлишку олеуму. Сульфовугілля є дешевим поліелектролітом, що містить сильно- і слабокислотні групи. До недоліків таких іонітів варто віднести їх малу хімічну стійкість і механічну міцність зерен, а також невелику обмінну ємність, особливо в нейтральних середовищах.

До органічних штучних іонітів відносять іонообмінні смоли з розвинутою поверхнею. Саме вони мають найбільше практичне значення для очищення стічних вод. Синтетичні іонообмінні смоли являють собою високомолекулярні сполуки, вуглеводневі радикали, які утворюють просторову сітку з фіксованими на ній іонообмінними функціональними групами. Просторова вуглеводнева сітка (каркас) називається *матрицею*, а іони, що обмінюються, – *протиіонами*. Кожний протиіон з'єднаний із протилежно зарядженими іонами названими фіксованими, або анкерними. Полімерні вуглеводневі ланцюги є основою матриці, пов'язані (зшиті) між собою поперечними зв'язками, що додає міцності каркасу.

При скороченому написанні іоніту матрицю позначають у загальному вигляді (*R*), а активну групу вказують повністю. Наприклад, сульфокатіоніти записують як  $RSO_3H$ . Тут *R* – матриця, *H* – протиіон,  $SO_3$  – анкерний іон.

Іоніти одержують методом сополімеризації або сополіконденсації із наступним з'єднанням утворюючих ланцюгів. У конденсаційних іонітах з'єднання поперечних зв'язків здійснюється за рахунок метиленових ( $-CH-$ ) або метилових ( $=CH-$ ) містків, а також азототримаючих угруповань, у полімеризаційних – найчастіше з допомогою дивінілбензолу і його ізомерів. Числу таких поперечних зв'язків сприяють розмір осередків сітки і твердість матриці.

Залежно від ступеня дисоціації катіонообмінні смоли бувають сильно- і слабокислотні, а аніонообмінні – сильно- і слабоосновні. До сильнокислотних відносять катіоніти, що містять сульфогрупи ( $SO_3H$ )

або фосфорнокислі групи  $[PO(OH)_2]$ . До слабкокислотних – карбоксильні  $(COOH)$  і фенольні  $(C_6H_5OH)$  групи. Сильноосновні іони містять четвертинні амонієві основи  $(R_4NOH)$ , слабоосновні – аміногрупи різного ступеня заміщення  $(-NH_2; =NH; \equiv N)$ .

Іони, що містять однакові активні групи, називаються монофункціональними, а іони, що містять функціональні групи різної хімічної природи, – поліфункціональними. Вони можуть мати змішані сильно-слабоосновні властивості.

Катіоніти як протііони можуть містити не іони водню, а іони металів, тобто знаходитися в сольовій формі. Так само і аніоніти можуть знаходитися в сольовій формі, якщо як протііони вони містять не іони гідроксиду, а іони тих або інших кислот.

При нагріванні іонітів у воді і в повітрі можливе руйнування їхніх зерен, відщеплення активних груп, що приводить до зменшення ємності. Кожна смола має температурну межу, вище якої її використовувати не можна. У загальному випадку термічна стійкість аніонітів нижча, ніж катіонітів.

Величина рН стічної води, при якій відбувається обмін іонами, залежить від константи дисоціації іонообмінних груп смоли. Сильнокислотні катіоніти дозволяють проводити процес у будь-яких середовищах, слабкокислотні – у лужних і нейтральних. Так, катіоніти з карбоксильними групами обмінюються іонами при  $pH > 7$ , а з фенольними групами – при  $pH > 8$ .

Іони в контакт з водою не розчиняються, але поглинають деяку кількість води і набухають, будучи гелями з обмеженою набухливістю. При набряканні іонітів розмір мікропор зростає від 0,5–1,0 нм (5–10 Å) до 4 нм (40 Å), а розмір мікропор становить 70–130 нм (700–1300 Å). При цьому обсяг іонітів збільшується в 1,5–3 рази. Ступінь набрякання залежить від будови смоли, природи протііонів, від сполуки розчину. Набрякання впливає на швидкість і повноту обміну іонів, а також на селективність іоніту. Воно припиняється після того, як різниця осмотичних тисків до і після обміну зрівноважиться пружними силами розтягання і стиску іоніту.

Сильно набрякаючі смоли, названі гелеподібними, мають питому обмінну поверхню 0,1–0,2 м<sup>2</sup>/г. Макропористі іони мають розвинену обмінну поверхню, яка дорівнює 60–80 м<sup>2</sup>/г. Синтетичні іони набухають у воді більше і мають більшу обмінну ємність, ніж природні. Термін служби синтетичних катіонітів значно більший, ніж аніонітів. Це пояснюється низькою стабільністю груп, які в аніонітах виконують роль фіксованих іонів.

Селективність обміну залежить від величини тиску набрякань в порах смоли і від розміру пор іоніту. При малому розмірі пор великі іони не можуть досягти внутрішніх активних груп. З метою підвищення селективності іонітів до певних металів до складу смоли вводять речовини, здатні утворювати з іонами цих металів внутрікомплєксні сполуки (хелати). Встановлені ряди іонів за енергією їх витіснення із сильно- і слабокислотних катіонів.

## 8.6. Екстракція

Рідинну екстракцію використовують для очистки стічних вод, які містять феноли, масла, органічні кислоти, іони металів тощо. Вигідність використання екстракції для очистки стічних вод визначається концентрацією органічних домішок у них. Екстракція може бути економічно вигідним процесом, якщо вартість добувних речовин компенсує всі витрати на його проведення. Для кожної речовини існує концентрована межа рентабельності добування її із стічних вод. В загальному випадку для більшості речовин можна вважати, що при концентрації більше 3–4 г/л їх доцільніше виводити екстракцією, ніж адсорбцією. При концентрації менше 1 г/л екстракцію слід застосовувати тільки в особливих випадках [27].

Очистка стічних вод екстракцією складається із трьох стадій. *Перша стадія* – інтенсивне змішування стічних вод з екстрагентом (органічним розчинником). В умовах розвинутої поверхні контакту між рідинами утворюються дві рідинні фази.

*Перша фаза* – екстракт містить речовину, яку видобувають, і екстрагент, *друга* – рафінад – стічну воду і екстрагент.

*Друга стадія* – розділення екстракту і рафінаду.

*Третя стадія* – регенерація екстрагенту із екстракту і рафінаду.

Щоб звести вміст розчинених добавок до концентрації, нижчої за гранично допустимі норми, необхідно правильно вибрати екстрагент і швидкість його подачі в стічну воду. При виборі розчинника слід враховувати його селективність, фізико-хімічні якості, вартість і можливість способу регенерації.

Екстрагент повинен відповідати наступним вимогам:

- розчиняти речовину, яку добувають, значно краще, ніж воду, тобто мати високий коефіцієнт розчинності;
- володіти великою селективністю розчинення. Чим менше він буде розчиняти компонентів, які повинні залишитися в стічній воді, тим повніше будуть видобуватися речовини, які необхідно видалити;

- мати по можливості найбільшу розчинну здатність по відношенню до видобувного компонента. Чим вона вища, тим менше потрібно екстрагенту, тобто тим нижчі будуть витрати на очистку;
- мати низьку розчинність у стічній воді та не утворювати стійких емульсій, оскільки в протилежному випадку знижується продуктивність установки, важко відбувається розділення екстракту і рафінаду, збільшується час цього процесу, а також зростають витрати розчинника;
- значно відрізнятися за щільністю від стічної води (зазвичай вона менша), оскільки тільки достатня різниця щільності забезпечує швидке та повне розділення фаз;
- мати великий коефіцієнт дифузії. Чим він більший, тим більша швидкість масообміну, тобто швидкість процесу екстракції;
- проводити регенерацію простим і дешевим способом;
- мати температуру кипіння, значно вищу за температуру речовини, яка екстрагує (для забезпечення легкості поділу);
- мати невелику питому теплоту випаровування та невелику теплоємність;
- не взаємодіяти з речовиною, яка видобувається, позаяк це може зашкодити регенерації екстрагенту та збільшити його витрати;
- по можливості не бути шкідливим, вибухо- та вогненебезпечним і не викликати корозії матеріалу апаратів, мати невелику вартість.

Екстрагент повинен рівномірно розподілятися в об'ємі стічної води. Швидкість подачі екстрагенту в стічну воду повинна бути мінімальною. Вона залежить від ступеня очистки і коефіцієнта розподілу, який виражається відношенням розчинної речовини в екстрагенті і воді. Цей вираз є законом рівномірного розподілу та характеризує динамічну рівновагу між концентраціями речовини, яка екстрагує, у екстрагенті і температурі. Це співвідношення справедливе, якщо екстрагент зовсім нерозчинений в стічній воді. Однак екстрагент частково розчинений в стічній воді, тому коефіцієнт розподілу буде залежати не тільки від температури, але і від концентрації речовини, яку видобувають у рафінаді, тобто буде величиною змінною.

При вмісті в стічній воді декількох домішок вигідно видобувати екстракцією спочатку один із компонентів – найбільш цінний або токсичний, а потім, якщо це необхідно, інший. При цьому для кожного компонента може застосовуватися інший екстрагент. При необхідності одночасної екстракції декількох речовин із стічної води екстрагент не повинен володіти селективністю видобування, а мати близькі та достатньо високі коефіцієнти розподілу для всіх речовин, які видобува-

ються. Проведення такого процесу очистки ускладнює вибір екстрагенту та його регенерацію.

Видобування екстрагенту із екстракту пов'язане з тим, що його необхідно знову повернути в процес екстракції. Регенерація може бути проведена з використанням повторної екстракції – з іншим розчинником, а також випаровуванням, дистиляцією, хімічною взаємодією або осадженням. Не проводити регенерацію екстрагенту можна тоді, коли немає необхідності повертати його в цикл. Наприклад, після видобутку якої-небудь речовини можна використати екстракт для технологічних цілей або як паливо. В останньому випадку екстрагуючі речовини при спалюванні руйнуються. Це доцільно робити, коли вони не становлять великої цінності.

Оскільки зовсім нерозчинних у воді рідин немає, то в процесі екстракції частина екстрагенту розчиняється в стічній воді, стає новим забруднювачем її, тому необхідно видаляти екстрагент із рафінаду. Це також необхідно проводити з метою скорочення витрат розчинника.

Втрата розчинника з рафінадом допустима лише за умови його розчинності у воді не більше ГДК, але тільки при його дуже низькій вартості. Найбільш розповсюдженим способом видобування розчинника з рафінаду є адсорбція, або підгонка парою (газом). З цією метою вигідно використовувати відпрацьовану пару або відпрацьовані димові гази.

Для очистки стічних вод найчастіше застосовують процеси протиплинної багатоступеневої екстракції та безперервної протиплинної екстракції.

Видобування металів із водяної в органічну фазу проводять трьома способами:

- 1) катіонообмінною екстракцією, тобто обміном екстрагуючого катіону металу на катіон екстрагенту;
- 2) аніонообмінною екстракцією, тобто обміном металовмісного у воді аніону на аніон екстрагенту;
- 3) координаційною екстракцією, при якій екстрагуюче з'єднання утворюється в результаті координації молекули або іона екстрагенту безпосередньо з атомом (іоном) металу, який екстрагує.

## 8.7. Зворотний осмос і ультрафільтрація

*Зворотним осмосом і ультрафільтрацією* називають процеси фільтрування розчинів через напівпроникні мембрани під тиском, що перевищує осмотичний тиск. Мембрани пропускають молекули розчинни-



ка, затримуючи розчинені речовини. При зворотному осмосі відділяються частинки (молекули, гідратовані іони), розміри яких не перевищують розмірів молекул розчинника. При ультрафільтрації розмір окремих частинок  $d_p$  на порядок більший. Умовні межі застосування цих процесів наведені нижче:

- |                          |                  |                 |
|--------------------------|------------------|-----------------|
| • процес зворотний осмос | ультрафільтрація | макрофільтрація |
| $dr/\text{мкм}$          | 0,0001–0,001     | 0,001–0,02      |
|                          |                  | 0,02–10         |

Таким чином, від звичайної фільтрації такі процеси відрізняються відділенням частинок менших розмірів. Тиск, необхідний для проведення процесу зворотного осмосу (6–10 МПа), значно більший ніж для процесу ультрафільтрації (0,1–0,5 МПа).

Зворотний осмос широко використовується для знесолення води в системах водопідготовки ТЕЦ і підприємств різних галузей промисловості (напівпровідників, кінескопів, медикаментів), в останні роки починає застосовуватися для очистки деяких промислових і міських стічних вод.

Найпростіша установка зворотного осмосу складається із помпи високого тиску та модуля (мембранного елемента), з'єднаних послідовно.

#### Переваги методу:

- відсутність агрегатних переходів при відділенні домішок, що дозволяє вести процес при невеликій витраті енергії;
- можливість проведення процесу при кімнатних температурах без застосування хімічних реагентів або з їх невеликими добавками;
- простота конструкцій апаратури і обладнання.

Недоліки методу: виникнення явища концентраційної поляризації, яке полягає в рості концентрації розчиненої речовини на поверхні мембрани. Це приводить до зменшення продуктивності установки, ступеня розділення компонентів і терміну служби мембран; проведення процесу при підвищених тисках, що викликає необхідність спеціального ущільнення апаратури.

Ефективність процесу залежить від властивостей застосовуваних мембран. Вони повинні мати наступні переваги: високу роздільну здатність (селективність), велику питому продуктивність (проникливість) стійкість до дії середовища, незмінність характеристик у процесі експлуатації, достатня механічна міцність, низька вартість.

Селективність  $\varphi$  (в %) процесу розділення визначають за формулою:

$$\varphi = 100(C_o - C_\phi) / C_o = 100(1 - C_\phi / C_o); \quad (8.36)$$

де  $C_o$  і  $C_\phi$  – концентрації розчиненої речовини відповідно в початковій стічній воді і фільтраті.

Проникність визначається кількістю фільтрату  $V_{\phi}$  одержаного за одиницю часу з одиниці робочої поверхні:

$$V_{\phi} = k_1(\Delta P - \Delta P_o), \quad (8.37)$$

де  $\Delta P$  – різниця тисків води до і після мембрани;  $\Delta P_o$  – різниця осмотичних тисків;  $K_1$  – коефіцієнт пропорціональності, який залежить від проникності мембрани.

Таким чином, швидкість зворотного осмосу прямо пропорційна ефективному тиску (різниці між прикладеним та осмотичним тиском). Ефективний тиск значно переважає осмотичний. Осмотичний тиск для розчинів деяких солей концентрацією 1000 мг/л подано нижче:

Сіль	$NaCl$	$NaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCl_2$	$NHCO_3$	$MgCl_2$
Осмотичний тиск, кПа	79	42	25	58	89	67

В процесі очистки деяка кількість розчиненої речовини проходить через мембрану разом з водою. Для мембран з високим ефектом розподілу цей "проскок"  $S$  [кг/(м<sup>2</sup> · добу)] практично не залежить від тиску та може бути визначений за залежністю ( $k_2$  – константа для мембран):

$$S = k_2(C_o - C_{\phi}). \quad (8.38)$$

Із формули випливає, що чим вища концентрація забруднень у початковій стічній воді, тим вища інтенсивність проникнення речовин через мембрану.

Запропоновано декілька варіантів механізму зворотного осмосу. За одним із них мембрани збирають воду, яка в поверхневому шарі не має розчинної здатності. Якщо товщина шару адсорбованих молекул води становить половину або більше половини діаметра пор мембран, то під тиском через пори буде проходити тільки чиста вода, попри те, що розмір багатьох іонів менший, ніж розмір молекул води. Проникненню таких іонів через пори перешкоджає виникаюча в них гідратна оболонка. Розмір гідратних оболонок різний у різних іонів. Якщо товщина адсорбованого шару молекул води менша за половину діаметра пор, то разом з водою через мембрану будуть проникати і розчинені речовини.

Для ультрафільтрації запропонований інший механізм розділення. Розчинені речовини затримуються на мембрані тому, що розмір молекул їх більший за розмір пор, або в результаті тертя молекул об стінки пор мембрани.

Для проведення процесу застосовують непористі – динамічні і дифузійні мембрани, які являють собою квазігомогенні гелі, і пористі мембрани із полярних матеріалів. Найбільше розповсюджені полімерні мембрани із ацетатцелюлози. Розробляються мембрани із поліетилену, фторуючого етиленпропіленового сополімеру, політетрафторетилену, пористого скла, ацетобутрилату целюлози і інші.

Ацетатцелюлозні мембрани, які застосовують для зворотного осмосу, мають анізотропну структуру. Верхній активний шар товщиною до 0,25 мкм є шаром, в якому відбувається розділення, а нижній – грубозернистий шар (100–200 мкм) забезпечує механічну міцність мембран. Ацетатцелюлозні мембрани стійко працюють в інтервалі тисків 1–8 МПа, температур 0–30 °С і рН = 3–8. Для ультрафільтрації використовують нітратцелюлозні, а також поліелектролітні мембрани. За структурою вони аналогічні ацетатцелюлозним мембранам.

Процес мембранного розділення залежить від тиску гідродинамічних умов і конструкції апарата, природи та концентрації стічних вод, вмісту в них домішок, а також від температури. Збільшення концентрації розчину призводить до росту осмотичного тиску розчинника, підвищення в'язкості розчину та росту концентраційної поляризації, тобто до зниження проникності та селективності.

Зворотний осмос рекомендується використовувати при наступних концентраціях електrolітів: для одновалентних – 10–15 %; для багатовалентних – 15–20 %. Для органічних речовин вказані межі трохи вищі. Для зменшення впливу концентраційної поляризації організовують рециркуляцію розчину і турбулізацію прилеглого до мембрани шару рідини, застосовуючи змішувачі, вібраційні пристрої і збільшення швидкості.

Природа розчиненої речовини впливає на селективність. При однаковій молекулярній масі неорганічні речовини затримуються на мембрані краще, ніж органічні. З підвищенням тиску питома продуктивність мембран збільшується, тому що росте рушійна сила процесу. Однак при високих тисках відбувається ущільнення матеріалу мембран, що викликає зниження проникності, тому для кожного виду мембран встановлюють максимальний робочий тиск.

З ростом температури зменшуються в'язкість та щільність розчину, що сприяє росту проникності. Однак при цьому підвищується осмотичний тиск, який зменшує проникність. Крім цього, при підвищенні температури починається усадка і стягування пор мембрани (що призводить до зменшення проникності), а також зростає швидкість гідролізу, скорочуючи строк служби мембран. Ацетатцелюлозні мембрани

при 50 °С руйнуються, тому необхідно працювати при температурі 20–30 °С.

Конструкція апаратів для проведення процесу зворотного осмосу та ультрафільтрації повинна забезпечити велику поверхню мембран в одиницю об'єму, простоту складання і монтажу, механічну міцність і герметичність.

За способом вкладання мембран апаратури поділяють на чотири основні типи:

1. Тип фільтр-прес з плоскопаралельними фільтруючими перегородками.
2. З трубчастими фільтруючими елементами.
3. З рулонними або спіральними фільтруючими елементами.
4. З мембранами у вигляді пористих волокон.

Після цих методів очищення у стічних водах можуть знаходитися різноманітні віруси, бактерії, збудники інфекційних хвороб, тому стічні води підлягають у деяких випадках біологічному очищенню, яке ми розглянемо в наступному розділі.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Які переваги фізико-хімічних методів очистки води у порівнянні з біохімічними?
2. Що таке коагуляція?
3. Коли застосовують для очищення води флотацію?
4. Охарактеризуйте біологічну флотацію.
5. Який метод використовують для добування із стічних вод важкі метали?
6. Що являється ефективним адсорбентом при глибокому очищенні стічних вод?
7. Назвіть адсорбційні установки для очищення стічних вод.
8. Від чого залежить швидкість процесу адсорбції?
9. Що таке екстракція? Дайте детальну характеристику.
10. Які процеси називають зворотним осмосом та ультрафільтрацією?
11. Назвіть переваги очищення води методом зворотного осмосу.
12. Для яких підприємств необхідно при відновленні води застосувати зворотний осмос?

## 9. БІОХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

### 9.1. Загальні положення

Біохімічний метод застосовують для очищення господарсько-побутових та промислових стічних вод від багатьох розчинених органічних і деяких неорганічних (сірководню, сульфідів, аміаку, нітритів і ін.) речовин. Процес очищення заснований на здатності мікроорганізмів використовувати ці речовини для харчування в процесі життєдіяльності – органічні речовини для мікроорганізмів є джерелом вуглецю.

*Основні показники.* Стічні води, що направляються на біохімічне очищення, характеризуються величинами БПК і ХПК. БПК – це біохімічна потреба в кисні, або кількість кисню, використаного при біохімічних процесах окислення органічних речовин (не включаючи процесів нітрифікації) за визначений проміжок часу (2, 5, 8, 10, 20 діб), у мг  $O_2$  на 1 мг речовини. *Наприклад:* БПК<sub>5</sub> – біохімічна потреба в кисні за 5 діб, БПК – повна біохімічна потреба в кисні до початку процесів нітрифікації. ХПК – хімічна потреба в кисні, тобто кількість кисню, еквівалентна кількості витраченого окислювача, необхідного для окислювання усіх відновлювачів, що утримуються у воді. ХПК також виражають у мг  $O_2$  на 1 мг речовини [26].

Контактуючи з органічними речовинами, мікроорганізми частково руйнують їх, перетворюючи у воду, діоксид вуглецю, нітрит- і сульфат-іони й ін. Інша частина речовини йде на утворення біомаси. Руйнування органічних речовин називають біохімічним окислюванням. Деякі органічні речовини здатні легко окислюватися, а деякі не окислюються зовсім або окислюються дуже повільно.

Для визначення можливості подачі промислових стічних вод на біохімічні очисні споруди встановлюють максимальні концентрації токсичних речовин, що не впливають на процеси біохімічного окислювання (МКБ) та на роботу очисних споруд (МКБ.о.с). При відсутності таких даних можливість біохімічного окислювання встановлюють за відношенням БПК і ХПК. При відношенні  $(БПК/ХПК) \cdot 100 = 50\%$  речовини піддаються біохімічному окислюванню. При цьому необхідно, щоб стічні води не містили отруйних речовин та домішок солей важких металів.

Для неорганічних речовин, що практично не піддаються окисленню, також встановлюють максимальні концентрації. Якщо такі концентрації перевищені, воду не можна піддавати біохімічному очищенню.

Відомі аеробні й анаеробні методи біохімічного очищення стічних вод. Аеробний метод заснований на використанні аеробних груп організмів, для життєдіяльності яких необхідні постійний приплив кисню і температура 20–40 °С. При зміні кисневого і температурного режимів сполуки і кількість мікроорганізмів змінюються. При аеробному очищенні мікроорганізми культивуються в активному мулі або біоплівці. Анаеробні методи очищення відбуваються без доступу кисню; їх використовують в основному для знешкодження осаду.

*Сполука активного мулу та біоплівки.* Активний мул складається з живих організмів та твердого субстрату. Живі організми представлені скупченнями бактерій та одиночних бактерій, найпростішими хробачками, цвілими грибами, дріжджами, актиноміцетами і рідко – личинками комах, рачків, а також водоростями й ін. Співтовариство всіх живих організмів, що населяють мул, називають біоценозом. Біоценоз активного мулу в основному представлений дванадцятьма видами мікроорганізмів і найпростіших.

Скупчення бактерій в активному мулі оточені слизуватим шаром (капсулами). Такі скупчення називаються зооглеями. Вони сприяють поліпшенню структури мулу, його осадженню й ущільненню. Слизуваті речовини містять антибіотики, здатні придушувати ниткові бактерії. Співвідношення капсульних та безкапсульних штамів називають коефіцієнтом зооглейності. Бактерії, позбавлені слизуватого шару, з меншою швидкістю окисляють забруднення.

Активний мул являє собою амфотерну колоїдну систему, при  $\text{pH} = 4\text{--}9$  маючи негативний заряд. Попри істотні розбіжності стічних вод, елементний хімічний склад активних мулів досить близький.

*Наприклад*, хімічний склад активного мулу системи очищення коксохімічного заводу відповідає формулі  $\text{C}_{97}\text{H}_{199}\text{O}_{53}\text{H}_{28}\text{S}_5$ ; заводу азотних добрив –  $\text{C}_{90}\text{H}_{167}\text{O}_{32}\text{N}_{24}\text{S}_8$ , суміші ПСВ і БСВ –  $\text{C}_{111}\text{H}_{212}\text{O}_{82}\text{N}_{208}$  і містких стічних вод –  $\text{C}_{54}\text{H}_{212}\text{O}_{82}\text{N}_8\text{S}_7$ .

Суша речовина активного мулу містить 70–90 % органічних та 30–10 % неорганічних речовин. Субстрат, якого в активному мулі може бути до 40 %, являє собою тверду відмерлу частину залишків водоростей та різних твердих залишків. До нього прикріплюються організми активного мулу.

В активному мулі містяться мікроорганізми різних груп. Виникнення таких груп залежить від складу стічних вод, вмісту в них кисню, температури, реакції середовища, вмісту солей, окислювально-відновлювального потенціалу й інших факторів. За екологічними групами мікроорганізми діляться на аеробів та анаеробів, термофілів та мезо-

філів, галофітів, галофобів. При очистці промислових стічних вод переважають аеробні мікроби.

В активному мулі зустрічаються представники чотирьох видів найпростіших. Найпростіші організми не беруть безпосередньої участі в руйнуванні органічних забруднень, але поглинають велику кількість бактерій (одна інфузорія перепускає через свій організм від 20 до 40 тисяч бактерій), підтримуючи їх оптимальний вміст у мулі. Вони сприяють осадженню мулу в освітленні стічних вод. Коговатки – мікроскопічні організми довжиною 0,01–2,5 мм – існують тільки при наявності в стічній воді кисню. Вони живляться бактеріями і найпростішими.

При утворенні активного мулу спочатку появляються бактерії, потім – найпростіші. Бактерії виділяють речовини, стимулюючі розмноження простіших. Вони мають склеюючу здатність, тому активний мул являє собою бурувато-жовті грудки і пластівці розміром 3–150 мкм. Пластівці мають поверхню близько 1200 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> мулу (100 м<sup>2</sup> на 1 г сухої речовини). В 1 м<sup>3</sup> активного мулу міститься  $2 \cdot 10^{14}$  бактерій.

Якість мулу визначається швидкістю його осадження та ступенем очистки рідини. Великі пластівці осідають швидше, ніж дрібні. Стан мулу характеризує муловий індекс, який становить відношення об'єму осаджуючої частини активного мулу до маси висушеного осаду (в грамах) після відстоювання впродовж 30 хв. Чим гірше осідає мул, тим вищий муловий індекс він має.

## 9.2. Закономірності розпаду органічних речовин

Для того, щоб відбувався процес біохімічного окислювання органічних речовин, що містяться в стічних водах, вони повинні потрапити усередину клітин мікроорганізмів. До поверхні клітин речовини надходять за рахунок конвективної та молекулярної дифузії, а усередину клітин – дифузійно через напівпроникні цитоплазматичні мембрани, що виникають внаслідок різниці концентрацій речовини у клітині і поза нею. Однак велика частина речовини потрапляє усередину клітини за допомогою специфічного білка-переносника. Утворений розчинний комплекс речовина-переносник дифундує через мембрану в клітину, де він розпадається, і білок-переносник включається в новий цикл переносу.

Основну роль у процесі очищення стічних вод відіграють процеси перетворення речовини, що протікають усередині клітин мікроорганізмів. Ці процеси закінчуються окислюванням речовини з виділенням енергії та синтезом нових речовин з витратою енергії.

У середині клітин мікроорганізмів відбувається безперервний і дуже складний процес хімічних перетворень. У суворій послідовності з великою швидкістю протікає велика кількість реакцій. Швидкість реакцій і їхня послідовність залежать від виду та складу ферментів, що виконують роль каталізаторів. Ферменти прискорюють тільки ті реакції, що протікають мимоволі, але з дуже малою швидкістю.

Ферменти являють собою складні білкові сполуки з молекулярною масою, що досягає сотень тисяч та мільйонів одиниць. За будовою молекули ферменти поділяються на одно- та двокомпонентні. Перші є простими білками-протеїнами, другі – складними білками-протеїнами, молекула яких складається з двох частин: перша частина, білкова, називається носієм, або апоферментом, друга, небілкова, називається коферментом. Каталітичну активність має кофермент, а білковий носій збільшує його активність.

Каталітичні реакції протікають на поверхні молекул ферментів, на яких виникають активні центри. У порівнянні з хімічними каталізаторами ферменти здатні діяти в більш «м'яких умовах», тобто при невисоких температурах, нормальному тиску та реакції середовища, близькій до нейтральної. Іншою особливістю ферментів є те, що кожний з них взаємодіє тільки з визначеною хімічною сполукою і каталізує одне з багатьох перетворень, яким піддається дана хімічна сполука. При зміні сполуки та концентрації речовин виникають ферменти іншої сполуки [27].

Таким чином, кожен реакцію каталізує один відповідний фермент. При цьому продукт однієї реакції служить субстратом для наступної. Усе це є істотною відмінністю ферментного каталізу.

Швидкість біохімічних реакцій визначається активністю ферментів, що залежить від температури, рН та присутності в стічній воді різних речовин. З підвищенням температури швидкість ферментативних процесів зростає, але до визначеної межі. Для кожного ферменту є оптимальна температура, вище якої швидкість реакції падає. Для ліквідації складної суміші органічних речовин необхідно 80–100 різних ферментів.

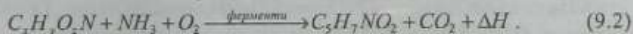
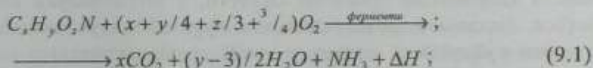
До речовин (активаторів), що підвищують активність ферментів, відносять багато вітамінів і катіони  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ . Водночас солі важких металів, синильна кислота, антибіотики є інгібіторами. Вони блокують активні центри ферменту, перешкоджаючи його реакції із субстратом, тобто різко знижують активність. Швидкість утворення та розпаду ферментів залежить від умов росту мікроорганізмів та визначається швидкістю надходження в клітнині речовин, які інгібують



та активізують біохімічні процеси. Клітини кожного виду мікробів мають визначений набір ферментів. Деякі з них незалежно від субстрату постійно присутні в клітинах мікроорганізмів. Такі ферменти називаються конститутивними. Інші ферменти синтезуються в клітинах унаслідок яких-небудь змін у навколишньому середовищі, наприклад, зміни сполуки або концентрації забруднень стічних вод. Ці ферменти з'являються в період пристосування організмів до зміни середовища, тому називаються адаптивними. Терміни адаптації (пристосування) різні і тривають від декількох годин до десятків і сотень днів.

Якщо в стічних водах знаходиться кілька речовин, то процес окислювання буде залежати від вмісту та структури всіх розчинених органічних речовин. У першу чергу будуть окислятися ті речовини, що необхідні для створення клітинного матеріалу і одержання енергії. Інші речовини споживаються мікроорганізмами залежно від набору ферментів з рівними або різними швидкостями окислювання одночасно або послідовно. Порядок окислювання речовини позначається на тривалості очищення стічних вод. При послідовному окислюванні речовини тривалість очищення визначається сумою тривалості окислювання кожної речовини окремо.

Усередині клітини хімічні сполуки піддаються різним анаболічним і катаболічним перетворенням. Анаболічні перетворення приводять до синтезу нових клітинних компонентів, а катаболічні є джерелами необхідної для клітини енергії. Сумарні реакції біохімічного окислювання в аеробних умовах схематично можна представити в наступному вигляді:

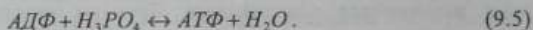


Реакція (9.1) показує характер окислювання речовини для задоволення енергетичних потреб клітини, реакція (9.2) – для синтезу клітинної речовини. Витрати кисню на ці реакції складають БПК стічної води. Якщо процес окислювання проводити далі, то починається перетворення клітинної речовини:



де  $C_xH_yO_zN$  – всі органічні речовини стічних вод;  $C_5H_7NO_2$  – середнє співвідношення основних елементів у клітинній речовині бактерій;  $\Delta H$  – енергія.

Загальна витрата кисню на чотири реакції приблизно вдвічі більша, ніж на (9.3) і (9.4). Як видно з реакцій, хімічні перетворення є джерелом необхідної для мікроорганізмів енергії. Живі організми здатні використовувати тільки зв'язану хімічну енергію. Універсальним переносником енергії в клітині є аденозинтрифосфорна кислота (АТФ), яка утворюється в ході реакції приєднання залишку фосфорної кислоти до молекули аденозиндифосфорної кислоти (АДФ):



Велика кількість біохімічних реакцій здійснюється за участю коферменту А. Кофермент А (або КоА, КоА – *SH* кофермент ацилізування) є похідним β-меркаптоетиламиду пантотенової кислоти і нуклеотиду – аденозин-3,5-дифосфату  $C_{21}H_{36}O_{16}P_3S$ ). Його молекулярна маса 767,56. Чистий КоА – білий аморфний порошок, добре розчинний у воді, є сильною кислотою, з важкими металами утворює нерозчинні у воді меркаптиди, легко окисляється ( $I_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ , а також киснем повітря) з утворенням дисульфідів, особливо в присутності слідів важких металів. КоА активує карбонові кислоти, утворюючи з ними проміжні сполуки, ацилдовільні КоА.

Мікроорганізми здатні окислювати багато органічних речовин, але для цього потрібен різний час адаптації. Легко окислюються бензойна кислота, етиловий та аміловий спирти, гліколи, хлоргідриди, ацетон, гліцерин, анілін, складні ефіри і інші. Так, одно-, дво- та триатомні спирти, а також вторинні спирти добре окислюються, а третинні спирти окислюються з невеликою швидкістю. Різну швидкість окислювання мають хлорпохідні органічні сполуки, а нітросполуки погано окислюються. Наявність функціональних груп збільшує здатність до біологічного руйнування сполук у такій послідовності:

$-CH_3$ ,  $-OOCCH_3$ ,  $-CHO$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-CHOH$ ,  $-COOH$ ,  $-CN$ ,  $-NH_2$ ,  $-ONCOOH$ ,  $-SO_3H$ .

Наявність подвійного зв'язку в деяких випадках полегшує біологічне розкладання сполук. Із збільшенням молекулярної маси речовини швидкість біологічного окислювання зменшується. Поверхнево-активні речовини окислюються з різною швидкістю. Біологічно "тверді" ПАВ – важкоокислювані, а "м'які" – легкоокислювані. Таким чином, не всі речовини окислюються з однаковою швидкістю.

Установлено, що речовини, які знаходяться в стічних водах у колоїдному або дрібнодисперсному стані, окислюються з меншою швидкістю, ніж речовини, розчинені у воді. Спочатку в стічних водах із суміші речовин окислюються ті речовини, що краще засвоюються мікроорганізмами.

### 9.3. Вплив різних факторів на швидкість біохімічного окислення

Швидкість окислювання залежить від концентрації органічних речовин, рівномірності надходження стічної води на очищення та від вмісту в ній домішок. При заданому ступені очищення основними факторами, що впливають на швидкість біохімічних реакцій, є концентрація потоку, вміст кисню в стічній воді, температура і рН середовища, вміст біогенних елементів, а також важких металів та мінеральних солей.

Турбулізація стічних вод в очисних спорудах сприяє розпаду пластівців активного мулу на дрібніші і збільшує швидкість надходження поживних речовин і кисню до мікроорганізмів, що сприяє збільшенню швидкості очищення. Інтенсивність перемішування залежить від кількості повітря, яке надходить. Турбулізація потоку досягається інтенсивним перемішуванням, при якому активний мул перебуває у завислому стані, що забезпечує рівномірний розподіл його в стічній воді.

Доза активного мулу залежить від мулового індексу. Чим менший муловий індекс, тим більшу дозу активного мулу необхідно подавати на очисні споруди. Рекомендується підтримувати наступні співвідношення:

Муловий індекс, мг/л	50	80	120	150	200	250	300
Доза мулу, г/л	6	4,3	3	2,5	2	1,5	1

Для очищення варто застосовувати свіжий активний мул, що добре осідає та більш стійкий до коливань температури і рН середовища.

Установлено, що з підвищенням температури стічної води швидкість біохімічної реакції зростає. Однак на практиці її підтримують у межах 20–30 °С. Перевищення зазначеної температури може призвести до загибелі мікроорганізмів. При нижчих температурах зменшується швидкість очищення, сповільнюється процес адаптації мікробів до нових видів забруднень, погіршуються процеси нітрифікації, флокуляції й осадження активного мулу. Підвищення температури в оптимальних межах прискорює процес розкладання органічних речовин у 2–3 рази. Зі збільшенням температури стічної води зменшується розчинність кисню, тому для підтримки необхідної концентрації у воді потрібно робити більш інтенсивну аерацію.

Активний мул здатний сорбувати солі важких металів. При цьому знижується біохімічна активність мулу і відбувається набрякання його

через інтенсивний розвиток нитчастих форм бактерій. За ступенем токсичності важкі метали можна розташувати в наступному порядку:  $Sb > Ag > Cu > Hg > Co > Ni > Pb > Cr^{+3} > V > Cd > Zn > Fe$ , солі цих металів понижують швидкість очищення. Припустима концентрація токсичних речовин, при якій можливе біологічне окислювання, залежить від природи цих речовин. У тих випадках, коли стічні води містять кілька видів токсичних речовин, розрахунок очисних споруд ведуть за найбільш сильнодіючими з них.

Негативно вплинути на швидкість очищення може і підвищення вмісту мінеральних речовин, що знаходяться в стічній воді, вище максимально допустимих концентрацій.

*Абсорбція і споживання кисню.* Для окислювання органічних речовин мікроорганізмам необхідний кисень, але вони можуть використовувати його тільки в розчиненому у воді вигляді. Для насичення стічної води киснем проводять процес аерації, який розбиває повітряний потік на пухирці, що дає можливість рівномірно розподіляти його у стічній воді. З пухирців повітря кисень абсорбується водою, а потім переноситься до мікроорганізмів [26].

Перенесення кисню з газової фази до клітин мікроорганізмів відбувається в два етапи. На першому етапі відбувається перенесення кисню з повітряних пухирців в основну масу рідини, на другому – перенесення абсорбованого кисню з основної маси рідини та клітин мікроорганізмів головним чином під дією турбулентних пульсацій. Обидва ці етапи пов'язані з подоланням дифузійних опорів з боку рідини в пухирцях повітря й у клітинах пластівців мікроорганізмів. Схематично цей процес представлений на рис. 9.1.

Оскільки кисень є погано розчинним у воді газом, то дифузійним опором газової фази можна знехтувати, тому швидкість абсорбції його буде лімітуватися опором рідкої фази. Товщина дифузійного прикордонного шару  $\delta$  при обтіканні тіла розміром  $L$  залежить від коефіцієнта дифузії  $D$ , в'язкості  $\mu_w$ , щільності  $\rho_w$  і швидкості рідини  $v_w$ .

$$\delta = D^{1/3} (\mu_w / \rho_w)^{1/6} \sqrt{L / v_w} \quad (9.6)$$

Якщо мікроорганізми мають незначні розміри і рухаються в очисних спорудах зі швидкістю, яка дорівнює швидкості стічної води, товщина рідкого дифузійного прикордонного шару біля стінок клітин значно менша, ніж навколо пухирців газу, тому він не чинить помітного опору в перенесенні кисню. Враховуючи також те, що питома поверхня мікроорганізмів значно перевищує питому поверхню пухир-

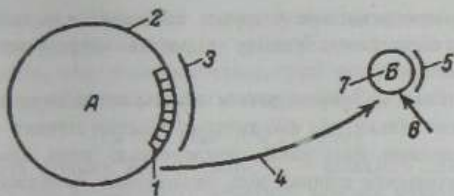


Рис. 9.1. Схема перенесення кисню від пухирців газу до мікроорганізму:

*A* – пухирець газу; *B* – скупчення мікроорганізмів; 1 – прикордонний дифузійний шар з боку газу ( $P/p_1$ ); 2 – поверхня розтягу; 3 – прикордонний дифузійний шар з боку рідини ( $0/P_{ж}$ ); 4 – перенесення кисню від пухирця до мікроорганізмів; 5 – прикордонний дифузійний шар з боку рідини в мікроорганізмах ( $1/P_{ж}$ ); 6 – перехід кисню усередину клітин; 7 – зона реакції між молекулами кисню з ферментами

ців газу, можна зробити висновок, що процес перенесення кисню з пухирців газу до мікроорганізмів лімітується в основному дифузійними опорами рідини навколо пухирців газу.

#### 9.4. Очищення в природних умовах

Аеробні процеси біохімічного очищення можуть відбуватися у природних умовах і в штучних спорудах. У природних умовах очищення відбувається на полях поливу, полях фільтрації та біологічних ставках. Штучними спорудами є аеротенки і біофільтри різної конструкції. Тип споруди вибирають з розрахунку місце розташування заводу, кліматичних умов, джерела водопостачання, об'єму промислових та побутових стічних вод, складу та концентрації забруднень. У штучних спорудах процеси очищення протікають швидше, ніж в природних умовах.

*Поля зрошення.* Це спеціально підготовлені земельні ділянки, що використовуються одночасно для очищення стічних вод та агрокультурних цілей. Очищення стічних вод у цих умовах відбувається під дією ґрунтової мікрофлори, сонця, повітря, під впливом життєдіяльності рослин.

У ґрунті полів зрошення знаходяться бактерії, актиноміцети, дріжджі, гриби, водорості, найпростіші та безхребетні тварини. Стічні води містять в основному бактерії. У змішаних біоценозах активного шару ґрунту виникають складні взаємодії мікроорганізмів симбіотичного і конкурентного порядку.

Кількість мікроорганізмів у ґрунті землеробських полів зрошення залежить від пори року. Узимку кількість мікроорганізмів значно менша, ніж улітку.

Якщо на полях не вирощуються сільськогосподарські культури і вони призначені тільки для біологічної очистки стічних вод, то вони називаються полями фільтрації. Землеробські поля зрошення після біологічного очищення стічних вод, зволоження та підживлення використовують для вирощування зернових і силосних культур, трав, овочів, а також для посадки дерев і чагарників.

Землеробські поля зрошення мають наступні переваги перед аеротенками:

- 1) знижуються капітальні й експлуатаційні витрати;
- 2) виключається скидання стоків за межі зрошуваної площі;
- 3) забезпечується одержання високих і стійких врожаїв сільськогосподарських рослин;
- 4) залучають у сільськогосподарське використання малопродуктивні землі.

У процесі біологічного очищення стічної води проходять через фільтруючий шар ґрунту, у якому затримуються завислі і колоїдні частинки, утворюючи в порах ґрунту мікробіальну плівку. Пізніше утворена плівка адсорбує колоїдні частинки та розчинені в стічних водах речовини. В глибокі шари проникання кисню ускладнене, тому найбільш інтенсивне окислювання відбувається у верхніх шарах ґрунту (0,2–0,4 м). При недостатці кисню в ставках починають переважати анаеробні процеси.

Поля зрошення краще влаштовувати на піщаних, суглинних та чорноземних ґрунтах. Ґрунтові води повинні бути не вище 1,25 м від поверхні. Якщо ґрунтові води залягають вище цього рівня, то необхідно впровадити дренаж.

Частина території землеробського поля, що зрошується, відводиться під резервне поле фільтрації, тому що деякі періоди року не допускають випуск стічної води на поля зрошення. У цьому випадку загальна площа поля, що зрошується, буде

$$F_{\text{общ}} = K(F_{\text{н.о.}} + F_{\text{н.ф.}}) = K(Q/q_{\text{ф.}} + Q/q'_{\text{ф.}}), \quad (9.7)$$

де  $K$  – коефіцієнт запасу (у межах 1,2–1,3);  $F_{\text{н.о.}}$  і  $F_{\text{н.ф.}}$  – площі полів відповідно зрошення і фільтрації, га;  $Q$  – витрата стічних вод м<sup>3</sup>/добу;  $q_{\text{ф.}}$  і  $q'_{\text{ф.}}$  – надходження стічних вод на поля зрошення і фільтрації, м<sup>3</sup>/(га/добу) [приймають рівними 5–20 м<sup>3</sup>(га/добу)].

У зимовий час стічну воду спрямовують тільки на резервні поля фільтрації, тому що в цей період фільтрація стічної води або припиняється зовсім, або сповільнюється, тоді резервне поле фільтрації проектують з урахуванням площі намерзання  $F_H$  (у  $m^2$ ):

$$F_H = QT_n q_{\phi} \beta \rho_L [(h_n - h_o) \rho_s], \quad (9.8)$$

де  $Q$  – витрата стічних вод,  $m^3/$ добу;  $T_n$  – кількість днів намерзання;  $\beta$  – коефіцієнт, що характеризує величину зимової фільтрації;  $h_n$  і  $h_o$  – висоти шарів відповідно намерзання і зимових опадів, м;  $\rho_s$  – щільність льоду,  $kg/m^3$ .

Очищення стічних вод з одночасним їх використанням для зрошення і удобрення може бути проведене за різними схемами (рис. 9.2).

*Варіант 1.* Стічні води після механічного очищення надходять у ставки-нагромаджувачі, а потім по каналу – у ставки-випарники і на поля зрошення.

*Варіант 2.* Стічні води після фізико-хімічного очищення направляють у біологічні ставки, потім – на поля зрошення або спочатку – на поля фільтрації, а потім – на поля зрошення.

*Варіант 3.* Стічні води після механічного, фізико-хімічного та біохімічного очищення направляють на поля зрошення, а в неполивний період скидають у водойму.



Рис. 9.2. Варіанти природної біохімічної очистки стічних вод:

- 1 – споруди механічної очистки; 2 – споруди фізико-хімічної очистки;  
3 – споруди біохімічної очистки; 4 – озера-мулоуцільнювачі або біологічні озера;  
5 – відповідний канал; 6 – озеро випаровування; 7 – поля фільтрації;  
8 – землеробські поля зрошення

Останнім часом набуло поширення підгрунтове зрошення стічними водами, що розподіляються через: трубчасті азбестоцементні або трубчасті поліетиленові зволожувачі. Таке зрошення дозволяє найбільш повно використовувати позитивні властивості стічних вод, автоматизувати процеси поливання і забезпечити санітарно-гігієнічні вимоги.

*Біологічні ставки.* Являють собою каскад ставків, які складаються з 3–5 щаблів, через які з невеликою швидкістю протікає просвітлена або біологічно очищена стічна вода. Ставки призначені для біологічної очистки, доочищення стічних вод у комплексі з іншими очисними спорудами. Розрізняють ставки з природною та штучною аерацією. Ставки з природною аерацією мають невелику глибину (0,5–1 м), добре прогріваються сонцем, заселені водними організмами.

Бактерії використовують для окислювання забруднень, кисень, який виділяється водоростями в процесі фотосинтезу, а також кисень з повітря. Водорості, у свою чергу, споживають  $CO_2$ , фосфати й амонійний азот, що виділяються при біохімічному розкладанні органічних речовин. Для нормальної роботи необхідно дотримуватися оптимальних значень рН та температури стічних вод. Температура повинна бути не менше 6 °С. У зимовий час ставки не працюють.

При розрахунку ставків визначають їхні розміри, забезпечуючи необхідну тривалість перебування в них стічних вод. В основі розрахунку визначення швидкості окислення, яку оцінюють за БПК і приймають для речовини, що розкладається дуже повільно.

## 9.5. Очищення в штучних спорудах

В штучних умовах очистку проводять в аеротенках або біофільтрах.

*Очищення в аеротенках.* Аеротенками називають залізобетонні аеромісткі резервуари. Процес очистки в аеротенку відбувається в міру протікання через нього аерованої суміші стічної води й активного мулу. Аерація необхідна для насичення води киснем і підтримки мулу в завислому стані.

Стічну воду спрямовують у відстійник, куди для поліпшення осадження відвідних часток можна подавати частину надлишкового мулу. Потім просвітлена вода надходить у передаератор-усереднювач, у який направляють частину надлишкового мулу з вторинного відстійника. Тут стічні води попередньо аеруються повітрям протягом 15–20 хв. У разі потреби в передаератор можуть бути введені нейтралізуючі добавки і поживні речовини. З усереднювача стічну воду подають в аеротенк, через який циркулює й активний мул.



Біохімічні процеси, що протікають в аеротенку, можуть бути розділені на два етапи:

1) адсорбція поверхнею активного мулу органічних речовин і мінералізація речовин, що легко окислюються, при інтенсивному використанні кисню;

2) двоокислення органічних речовин, що повільно окислюються, регенерація активного мулу. На цьому етапі кисень споживається повільніше.

Як правило, аеротенк розділений на дві частини: регенератор (25 % від загального обсягу) і власне аеротенк, у якому відбувається основний процес очищення. Наявність регенератора дає можливість очищати більш концентровані стічні води та збільшити продуктивність агрегату.

Перед аеротенком стічна рідина повинна містити не більше 150 мг/л завислих частинок і не більше 25 мг/л нафтопродуктів. Температура стічних вод, що очищаються, не повинна бути нижчою 6 °С і вищою 30 °С, а рН – у межах 6,5–9.

Після контактування стічна вода з мулом надходить у вторинний відстійник, де відбувається відділення мулу від води. Велику частину мулу повертають в аеротенк, а надлишок його направляють у передаератор.

Аеротенк являє собою відкритий басейн, обладнаний пристроями для примусової аерації. Аеротенки бувають дво-, три- і чотирикори́дорні. Глибина аеротенків 2–5 м.

Аеротенки поділяються за наступними основними ознаками:

1) за гідродинамічним режимом – на аеротенки-витискувачі, аеротенки-змішувачі й аеротенки проміжного типу (з розосередженим уведенням стічних вод);

2) за способом регенерації активного мулу – на аеротенки з окремою регенерацією й аеротенки без окремої регенерації;

3) за навантаженням на активний мул – на високонавантажені (для неповного очищення), звичайні та низьконавантажені (із продовженою аерацією);

4) за кількістю ступенів – на одно-, дво- та багатоступінчасті;

5) за режимом вводу стічних вод – на проточні і напівпроточні з перемінним робочим рівнем і контактні;

6) за конструктивними ознаками. Найбільш розповсюджені коридорні аеротенки, що працюють як витискувачі, змішувачі із комбінованими режимами.

В аеротенку-освітлювачі (рис. 9.3, б) стічна вода надходить в зону аерації, де змішується з активним мулом і аерується.

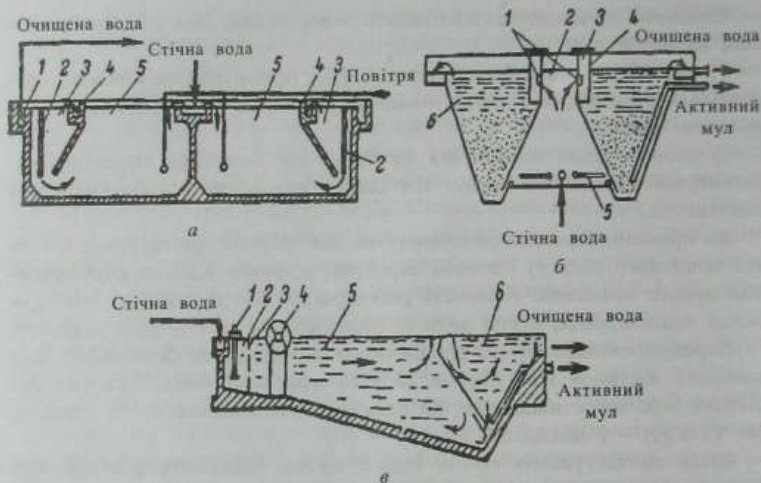


Рис. 9.3. Аеротенки:

*а* – аеротенк-відстійник: 1 – лоток; 2 – муловсмоктувачі; 3 – зона відстоювання; 4 – водозливи; 5 – зона аерації; *б* – аеротенк-освітлювач: 1 – переливні вікна; 2 – зона аерації; 3 – зона дегазації; 4 – направляюча перегородка; 5 – аератор; 6 – зона освітлення; *в* – двокамерний аеротенк-відстійник: 1 – імпеллерний аератор; 2 – зона попереднього збагачення; 3 – перегородка; 4 – роторний аератор; 5 – зона ферментації; 6 – зона освітлення

Пізніше суміш через вікна потрапляє в зону освітлення та зону дегазації. У зоні освітлення виникає завислий шар активного мулу, через який фільтрується мулова суміш. Очищена вода через лотки видаляється з аеротенка.

Двокамерні аеротенки-відстійники (рис. 9.3, *в*) є різновидом аеротенків-освітлювачів. У них зона аерації розділена вертикальною перфорованою перегородкою на дві камери. У першій камері відбувається насичення мулової суміші киснем і сорбція забруднень активним мулом, у другій – окислювання сорбованих забруднень та стабілізація активного мулу. Надлишковий мул видаляється з зони освітлення.

Для інтенсифікації процесу біохімічного очищення стічної води перед аеротенком пропонується обробляти окислювачами (наприклад, озоном) з метою зниження ХПК. З цією ж метою розроблений процес очищення стічних вод у глибоких шахтах. У них влаштовують верти-

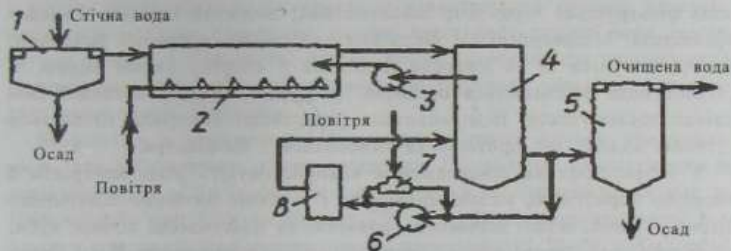


Рис. 9.4. Схема установки для біохімічного очищення з флотажним мулоушільнювачем:

1 – відстійник; 2 – аеротенк; 3, 6 – насоси; 4 – флотатор; 5 – контактний резервуар; 7 – ежектор; 8 – напірний бак

кальні труби, що доходять майже до дна шахти. Стічні води подають по трубах одночасно з повітрям. Під дією високого гідростатичного тиску кисень повітря майже цілком розчиняється в стічній воді. При цьому ступінь його використання мікроорганізмами збільшується. Мулова суміш по піднімальній трубі піднімається нагору і після дегазації (виділення  $CO_2$  і  $O_2$ ) надходить у відстійник. Очисна установка займає невелику площу. При її роботі відсутні виділення запахів і досягається високий ступінь очищення [28].

Вивчено процес біохімічного очищення з відділенням активного мулу від очищеної води не у вторинних відстійниках, а у флотаторах. Схема процесу показана на рис. 9.4.

Стічні води надходять у відстійник, де осаджуються завислі речовини, а потім – в аеротенк. Після нього суміш очищеної води й активного мулу направляють у флотатор, у якому активний мул пухирцями повітря піднімається нагору і збирається на поверхні води. Частина активного мулу повертають в аеротенк, а іншу частину з очищеною водою відводять у контактний резервуар, де відбувається остаточне відділення активного мулу. Воду хлорують та видаляють з установки.

Використання флотатора дозволило підвищити концентрацію активного мулу в аеротенку до 10–12 г/л та збільшити його продуктивність у 2–3 рази. Процес застосуємо для очищення стічних вод з високою концентрацією забруднень.

*Очищення в біофільтрах.* Біофільтри – це споруди, у корпусі яких розміщуються фільтруючі матеріали (завантаження) та передбачені розподільні пристрої для стічної води і повітря. У біофільтрах стічна

вода фільтрується через шар завантаження, покритий плівкою з мікроорганізмів. Мікроорганізми біоплівки окислюють органічні речовини, використовуючи їх як джерела живлення й енергії. Таким чином, зі стічної води видаляються органічні речовини, а маса активної біоплівки збільшується. Відпрацьована (омертвіла) біоплівка змивається стічною водою, що протікає та виноситься з біофільтра.

У біофільтрах як завантаження використовують різні матеріали з високою пористістю, малою щільністю і великою питомою поверхнею: щебінь, гравій, шлак, керамзит, керамічні та пластмасові кільця, куби, кулі, циліндри, шестигранні блоки; металеві і пластмасові сітки, скручені в рулони [31].

В даний час запропоновано велику кількість конструкцій біофільтрів, що поділяються на біофільтри, які працюють з повним та неповним біологічним очищенням; із природною і штучною подачею повітря; з рециркуляцією та без рециркуляції стічних вод; на біофільтри одноступінчасті і двоступінчасті, краплинні і високонавантажуючі.

Двоступінчасті біофільтри застосовуються в тому випадку, коли для досягнення високого ступеня очищення не можна збільшити висоту біофільтрів. Технологічні схеми біофільтрів показані на рис. 9.5.

Біоплівка виконує такі ж функції, як і активний мул. Вона адсорбує та переробляє органічні речовини, що знаходяться в стічних водах. Окисна потужність біофільтрів нижча, ніж потужність аеротенків.

На ефективність очищення стічних вод у біофільтрах впливають біохімічні, масообмінні, гідравлічні і конструктивні параметри. Серед них слід відмітити: БПК стічної води, що очищається, природу органічних забруднень, швидкість окислювання, інтенсивність потоку мікроорганізмів, масу речовин, абсорбуючу плівку, товщину біоплівки, склад мікроорганізмів, що живуть у ній, інтенсивність аерації, площу



Рис. 9.5. Схеми установок для очищення стічних вод біофільтрами:  
 1 – одноступінчаста; 6 – двоступінчаста; 7 – первинні відстійники;  
 2, 4 – біофільтри I і II ступенів; 3 – вторинні відстійники;  
 5 – третинний відстійник

і висоту біофільтра, характеристику завантаження (розмір шматків, пористість і питому поверхню), фізичні властивості стічної води, температуру процесу і гідравлічне навантаження, інтенсивність рециркуляції, рівномірність розподілу стічної води по перетину завантаження, ступінь змочування біоплівки.

Біофільтри з краплинною фільтрацією мають низьку продуктивність, але забезпечують повне очищення. Гідравлічне навантаження їх дорівнює  $0,5-3 \text{ м}^3/(\text{м}^2/\text{добу})$ . Їх використовують для очищення вод до  $1000 \text{ м}^3/\text{добу}$  при БПК не більше  $200 \text{ мг/л}$ . Високонавантажуючі біофільтри працюють при гідравлічному навантаженні  $10-30 \text{ м}^3/(\text{м}^2/\text{добу})$ , тобто очищають у  $10-15$  разів більше стічної води, ніж краплинні. Однак вони не забезпечують повного біологічного очищення.

Для кращого розчинення кисню роблять аерацію. Обсяг повітря, який подається в біофільтр, не перевищує  $16 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  стічної води. При  $\text{БПК}_{20} > 300 \text{ мг/л}$  обов'язкова рециркуляція очищеної води.

Баштові біофільтри застосовують для очисних споруд потужністю до  $5000 \text{ м}^3/\text{добу}$ . Заглибні, або дискові біофільтри працюють при витратах до  $500 \text{ м}^3/\text{добу}$ . Вони являють собою резервуар, у якому знаходиться обертовий вал з насадженими на нього дисками. Рівень стічної води в резервуарі встановлюють на  $2-3 \text{ см}$  нижче горизонтального валу. Розмір дисків  $0,6-3 \text{ м}$ , а відстань між ними  $10-20 \text{ мм}$ . Диски можуть бути металеві, пластмасові й гіпсоцементні. Вал обертається зі швидкістю  $1-40 \text{ об./хв}$ .

Біотенк-біофільтр (рис. 9.6) вмонтований у корпус з розташованими в шаховому порядку елементами завантаження, що являють собою напівциліндри діаметром  $80 \text{ мм}$ . Стічна вода надходить зверху, наповнюючи елементи завантаження, і через краї стікає вниз. На зовнішніх поверхнях елементів утворюється біоплівка, а в елементах – біомаса,

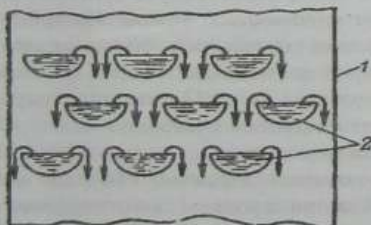


Рис. 9.6. Біотенк-біофільтр:  
1 – корпус; 2 – елементи завантаження

що нагадує активний мул. Насичення води киснем відбувається при русі рідини. Конструкція забезпечує високу продуктивність і ефективність очищення.

Для видалення органічних домішок та проведення процесів нітрифікації, денітрифікації розроблена установка "Hei Flou". Основною частиною її є колона з псевдозрідженим шаром зернистого матеріалу (піску), на поверхні якого культивуються мікроорганізми. Стічну воду попередньо насичують киснем і подають у колону знизу вгору зі швидкістю 25–60 м/год. У колоні утвориться псевдозріджений шар з поверхнею завантаження 3200 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, що в 20 разів більше, ніж в аеротенках, і в 40 разів більше, ніж у біофільтрах. Процеси очищення протікають з дуже високою швидкістю. Наприклад, зниження БПК стічних вод на 85–90 % в установці досягається за 15 хв, а в аеротенку на це потрібно 6–8 год.

*Застосування для аерації стічних вод кисню.* При пневматичній аерації замість повітря починають використовувати технічний кисень. Іноді цей процес називають «біоосадженням». Його проводять у закритих апаратах, що називають окситенками.

Застосування кисню замість повітря для аерації стічних вод має ряд переваг:

- 1) ефективність використання кисню підвищується з 8–9 до 90–95 %;
- 2) окисна потужність у порівнянні з аеротенками зростає в 5–6 разів;
- 3) для забезпечення такої ж концентрації кисню в стічній воді потрібна менша швидкість перемішування. У цьому випадку поліпшуються седиментаційні характеристики активного мулу, він складається з великих і щільних пластівців, які легко осаджуються та фільтруються, що дозволяє підвищити концентрацію його до 10 г/л без збільшення габаритних розмірів вторинних відстійників;
- 4) поліпшується бактеріальна сполука активного мулу. При великій концентрації O<sub>2</sub> не розвиваються ниткові бактерії;
- 5) в очищеній воді залишається більше розчинного кисню, що сприяє подальшому її доочищенню;
- 6) не виникає проблеми боротьби з запахом, тому що процес проводиться в герметично закритих агрегатах;
- 7) краплинні витрати нижчі.

Однак спосіб очищення дорожчає, тому що вимагаються значні витрати на виробництво кисню, і його доцільно використовувати тільки в тих випадках, коли кисень є відходом виробництва. В окситенках у зв'язку з вищою, ніж в аеротенках концентрацією CO<sub>2</sub>, значно знижується рН. Зменшення часу перебування стічних вод у порівнянні

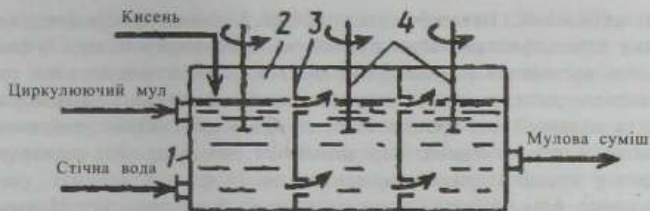


Рис. 9.7. Секційний окситенк:

1 – корпус; 2 – секція; 3 – перегородка; 4 – механічні аератори

з очищенням в аеротенках приводить до погіршення процесу нітрифікації. Водночас збільшення концентрації  $CO_2$ , імовірно, є причиною зниження коефіцієнта приросту активного мулу від 0,6–1,2 для аеротенків до 0,4–0,6 – для окситенків. Розбіжностей у протіканні процесів очищення при аеруванні киснем і повітрям не спостерігається.

Розроблено кілька конструкцій окситенків. На практиці застосовують окситенки двох типів:

- 1) комбіновані, працюючі за принципом реактора-змішувача;
- 2) секційні окситенки-витискувачі з окремим вторинним відстійником.

Схема секційного окситенка показана на рис. 9.7.

Окситенк являє собою герметично перекритий прямокутний резервуар, розділений перегородками з отворами на 4–6 секцій. Верхній отвір перегородки служить для проходження газу.

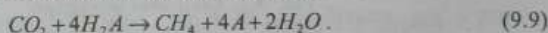
## 9.6. Анаеробні методи біохімічної очистки

Анаеробні методи знешкодження використовують для зброжування осадів, що утворюються при біохімічному очищенні виробничих стічних вод, а також як перший ступінь очищення дуже концентрованих промислових стічних вод (БПК 4–5 г/л), що містять органічні речовини, які руйнуються анаеробними бактеріями в процесах бродіння. Залежно від кінцевого виду продукту розрізняють наступні види бродіння: спиртове, пропіоновокисле, молочнокисле, метанове й ін. Кінцевими продуктами бродіння є: спирти, кислоти, ацетон, гази бродіння ( $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ).

Для очищення стічних вод використовують метанове бродіння. Цей процес дуже складний та багатоступеневий. Механізм його остаточно

не встановлений. Вважають, що процес метанового бродіння складається з двох фаз: кислій та лужної (або метанової). У кислій фазі зі складних органічних речовин утворюються нижчі жирні кислоти, спирти, амінокислоти, аміак, гліцерин, ацетон, сірководень, діоксид вуглецю та водень. З цих проміжних продуктів у лужній фазі утворюються метан та діоксид вуглецю. Передбачається, що швидкості перетворень речовин у кислій і лужній фазах однакові [31].

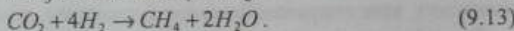
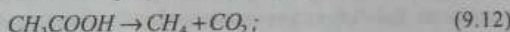
Основна реакція метаноутворення може бути записана рівнянням ( $H_2A$  – органічна речовина, що містить водень):



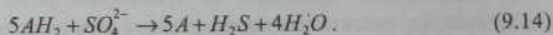
Можливі й інші реакції (у присутності і при відсутності водню):



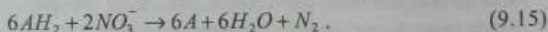
Метан може утворюватися в результаті розпаду оцтової кислоти:



При очищенні промислових стоків, які містять сульфат, процес протікає при участі сульфатовідновлюючих бактерій:



При денітрифікації в анаеробних умовах:



За певних умов кінцевим продуктом може бути й аміак.

Процес бродіння проводять у метантенках – герметично закритих резервуарах, обладнаних пристосуваннями для введення незбродженого та відведення зброженого осаду. Схема метантенка показана на рис. 9.8.

Перед подачею в метантенк осад повинен бути по можливості зневоднений.

Основними параметрами аеробного зброджування є температура, що регулює інтенсивність процесу, доза завантаження осаду та ступінь його перемішування. Процеси зброджуван-

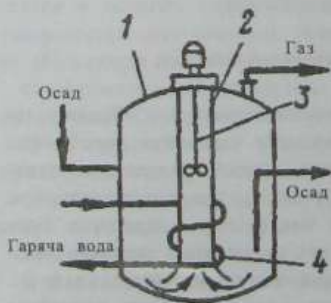


Рис. 9.8. Метантенк:

1 – корпус; 2 – труба;

3 – змішувач; 4 – змійовик



ня ведуть у мезофільних (30–35 °C) та термофільних (50–55 °C) умовах. Повного бродіння органічних речовин у метантенках досягти неможливо. Усі речовини мають свою межу збродження, що залежить від їхньої хімічної природи. У середньому ступінь розпаду органічних речовин становить близько 40 %. Для досягнення високого ступеня анаеробного збродження необхідно підтримувати по можливості високу температуру процесу, концентрацію безпопільної речовини більше 15 г/л, інтенсивний ступінь перемішування, рН середовища 6,8–7,2. Знижують ефективність збродження присутність катіонів важких металів (міді, нікелю, цинку); надлишок іонів  $NH_4^+$ , сульфідів, деяких органічних сполук, у тому числі детергентів.

Існують гранично допустимі концентрації токсичних речовин, при яких можливе метанове бродіння, наприклад:

Речовина	Толуол	Ацетон	Бензол	Хром	Мідь
ГДК, мг/л	200	200	200	25/3	25

Процес бродіння стічних вод ведуть у два ступеня. При цьому частину осаду з другого метантенка повертають у перший. У першому ступені забезпечують добре перемішування. При бродінні виділяються гази, що у середньому містять 63–65 % метану, 32–34 %  $CO_2$ . Теплотворна здатність газу 23 МДж/кг. Його спалюють у грубках парових котлів. Пару використовують для нагрівання осаду у метантенках або для інших цілей. Збродження в метантенку осаду промислових стічних вод через високий вміст вологи, солей металів та детергентів необхідно робити при зниженні навантаження на 25–50 %.

Максимально можливе бродіння безпопільної речовини осаду ( %) визначають за формулою:

$$a = (0,92ж + 0,62у + 0,34б)100, \quad (9.16)$$

а для суміші осадів

$$a_{см} = (0,53Q_{об} + 0,44U_{об}) / K_{об}, \quad (9.17)$$

де ж, у, б – вміст відповідно жирів, вуглеводнів і білків, г/г безпопільної речовини осаду;  $Q_{об}$ ,  $U_{об}$ ,  $K_{об}$  – утворення відповідно безпопільної речовини осаду, мулу, суміші опадів, г/добу.

### 9.7. Утилізація осаду

У процесі біохімічного очищення в первинних та вторинних відстійниках утворюються великі маси осадів, які необхідно утилізувати або обробляти з метою зменшення забруднення біосфери. Ці операції

досить складні, оскільки осади мають різну сполуку та велику вологість. Їх поділяють на три групи:

- 1) осади в основному мінеральної сполуки.
- 2) осади в основному органічної сполуки.
- 3) змішані осади, що містять як мінеральні, так і органічні речовини.

Осади характеризуються вмістом сухої речовини (у г/л або в %); вмістом безпопільної речовини (у % від маси сухої речовини); елементним складом; уявною в'язкістю і плинністю; гранулометричним складом.

Як правило, осади стічних вод являють собою важкофільтруючі суспензії. У вторинних відстійниках в осаді знаходиться в основному надлишковий активний мул, обсяг якого в 1,5–2 рази більший, ніж обсяг осаду з первинного відстійника. Питомий опір осадів стічних вод змінюється в широких межах. Для сирого активного мулу  $r = 72 \cdot 10^{10} - 7860 \cdot 10^{10}$  см/г. Цей показник є одним з визначальних для вибору методу обробки осадів.

В осадах утримується вільна і зв'язана вода. Вільна вода (60–65 %) порівняно легко може бути вилучена з осаду, зв'язана вода (30–35 %) – колоїдно-зв'язана і гігроскопічна – вилучається набагато важче. Колоїдно-зв'язана волога обволікає тверді частки гідратною оболонкою та перешкоджає їхній сполуці у великі агрегати. Деяка кількість цієї вологи видаляється з осаду після коагуляції в процесі фільтрування [37].

Коагулянти позитивно зарядженими іонами нейтралізують негативний заряд частинок осаду. Після цього окремі тверді частинки звільняються від гідратної оболонки і з'єднуються разом у пластівці. Звільнена вода легше фільтрується. Зруйнувати гідратну оболонку можна короткочасною термічною обробкою. Повне видалення вологи досягається в процесі високотемпературного сушіння. Для обробки та знешкодження осадів використовуються різні технологічні процеси, що представлені на рис. 9.9.

*Ущільнення активного мулу.* Ущільнення осадів пов'язане з видаленням вільної вологи і є необхідною стадією всіх технологічних схем обробки осадів. При ущільненні в середньому видаляється 60 % вологи і маса осаду зменшується в 2,5 рази. Найважче ущільнюється активний мул. Вологість активного мулу становить 99,2–99,5 %. Завислі частки мулу мають невеликі розміри та щільну гідратну оболонку, що перешкоджає ущільненню часток. Ущільнення активного мулу супроводжується ростом питомого опору при фільтруванні.



Рис. 9.9. Схема процесів обробки осаду

Для ущільнення використовують гравітаційний, флотаційний, відцентровий та вібраційний методи.

Гравітаційний метод ущільнення є найбільш розповсюдженим і застосовується для ущільнення надлишкового активного мулу та зароджуваних осадів. Він заснований на осіданні часток дисперсної фази. Як мулоущільнювачі використовують вертикальні або радіальні відстійники. Найбільше поширення мають мулоущільнювачі радіального типу, тому що в них виходить активний мул більш високої концентрації при меншій тривалості ущільнення.

Гравітаційне ущільнення не ефективно: спостерігається висока концентрація завислих речовин у відокремлюваній воді та велика вологість ущільнених осадів, що робить дорожчою наступну їхню обробку. Для інтенсифікації процесу використовують: коагулювання осадів, наприклад обробляють осад хлорним залізом; перемішування за допомогою стрижневих змішувачів; спільне ущільнення різних видів осадів, наприклад, спільне ущільнення сирого осаду з первинного відстійника й активного мулу; термогравітаційний метод, який заснований на нагріванні мулової рідини. При цьому гідратна оболонка навколо часток активного мулу руйнується, частина зв'язаної води переходить у вільну і процес ущільнення поліпшується. Оптимальна температура нагрівання 80–90 °С. Флотаційний метод ущільнення осадів заснований на прилипанні частинок активного мулу до пухирців повітря і впливанні разом з ними на поверхню. Для утворення пухирців повітря може бути використаний метод напірної флотації, вакуум-флотації, електрофлотації та біологічної флотації (за рахунок розвитку та життєдіяльності

мікроорганізмів при підігріві осаду до 35–55 °С). *Переваги методу* полягають у скороченні тривалості процесу і більш високому ступені ущільнення.

Найбільше поширення на практиці одержала напірна флотація. При цьому в осад активного мулу подається визначена кількість води, попередньо насиченої повітрям під тиском до 0,4 МПа. При зниженні тиску виділяється розчинене повітря у вигляді дрібних пухирців. Схема ущільнення мулу флотацією показана на рис. 9.10, а схема флотаційного ущільнювача — на рис. 9.11.

Робочу рідину подають по трубопроводах у нижню частину розподільного пристрою. Сфлотуючий мул збирають шкребком, виконаним у вигляді спіралі Архімеда, у периферійний лоток. Витрата повітря на ущільнення становить 50–60 л/м<sup>3</sup>. Вологість ущільненого мулу досягає 94,5–95 %. Тривалість ущільнення становить 3–4 год.

Згущення активного мулу проводять у гідроциклонах, центрифугах і сепараторах. Процеси протікають у полі відцентрових сил при високих швидкостях поділу.

*Стабілізація осадів.* Цей процес проводять для руйнування частини органічної речовини, що розкладається біологічно, на діоксид вуглецю,

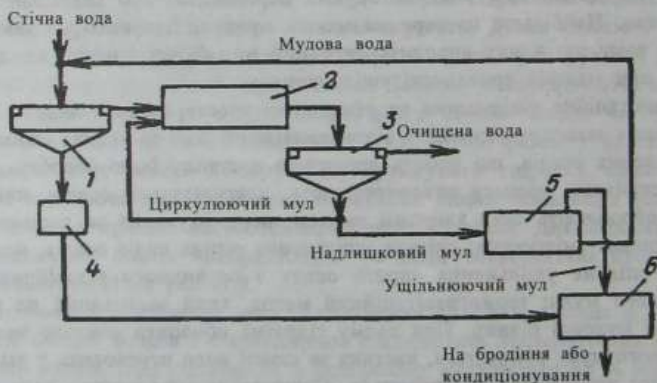


Рис. 9.10. Схема установки ущільнення флотацією активного мулу від обробки міських стічних вод:

- 1 – первинний відстійник; 2 – аеротенк; 3 – вторинний відстійник;
- 4 – ущільнювач осаду з первинного відстійника; 5 – флотатор;
- 6 – ємність для ущільненого мулу

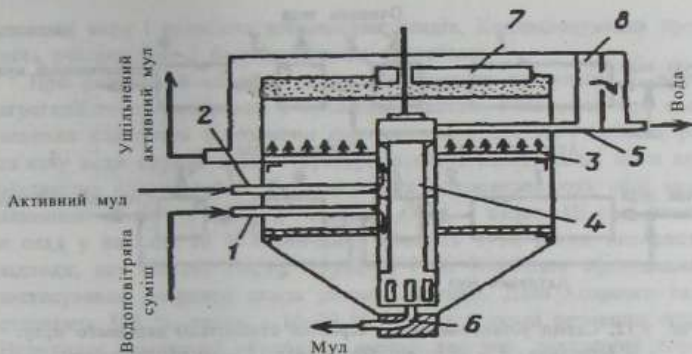


Рис. 9.11. Флотацийний ущільнювач:

- 1 – уведення водоповітряної суміші; 2 – уведення вихідного мулу;  
 3 – дірчаста труба; 4 – розподільний пристрій; 5 – трубопровід для видалення проясненої рідини; 6 – трубопровід для спорожнювання ущільнювача; 7 – шкребки; 8 – лоток

метан та воду. Стабілізацію ведуть за допомогою мікроорганізмів в анаеробних та аеробних умовах. В анаеробних умовах проводиться зброджування в септиках, двоповерхових відстійниках, освітлювачах-перегнівачах та метантенках. Септики-відстійники використовують на установках невеликої продуктивності. Найбільшого поширення набули метантенки, розглянуті раніше.

Висока вологість та великий вміст білка в активному мулі приводять до низького виходу газу при анаеробному зброджуванні. Виходячи з цього вигідніше в метантенках зброджувати один сирий осад з первинних відстійників, а активний мул піддавати аеробній стабілізації.

Аеробна стабілізація полягає в тривалій обробці мулу в аераційних спорудах із пневматичною, механічною або пневмомеханічною аерацією. У результаті такої обробки відбувається розклад (окислювання) основної частини біорозкладаючих органічних речовин (до  $CO_2$ ,  $H_2O$  і  $NH_3$ ). Залишені органічні речовини стають нездатними до перегнівання, тобто стабілізуються. Витрата кисню на процес стабілізації приблизно дорівнює 0,7 кг/кг органічної речовини.

Аеробну стабілізацію можна проводити і для суміші осаду з первинного відстійника і надлишкового активного мулу. Ефективність процесу аеробної стабілізації залежить від його тривалості, інтен-

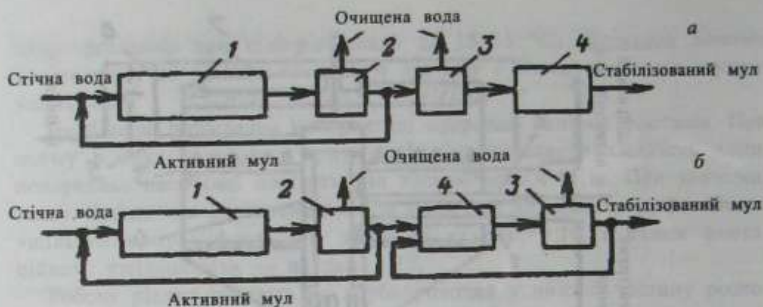
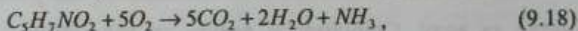


Рис. 9.12. Схеми установок (а, б) аеробної стабілізації активного мулу:  
 1 – аеротенки; 2 – вторинні відстійники; 3 – мулоушільнювач;  
 4 – стабілізатори

сивності аерації, температури сполуки і властивостей осаду, який окислюється.

Руйнування клітинної речовини відбувається за реакцією



потім  $NH_3$  окисляється до  $NO_3^-$ .

**Недолік** процесу в порівнянні з бродінням – високі витрати на аерування. Застосовувати аеробну стабілізацію рекомендується на установках продуктивністю не більше 80–100 тис. м<sup>3</sup>/добу.

Стабілізацію можна проводити за двома схемами (рис. 9.12).

Згідно зі схемою у стабілізатор подають ущільнений надлишковий активний мул, а стабілізований осад надходить на подальшу обробку. У схемі а, б стабілізатор подають надлишковий мул із вторинних відстійників. Зі стабілізатора осад надходить в ущільнювач. Частину осаду повертають в стабілізатор.

Тривалість стабілізації неушільненого надлишкового активного мулу 7–10 діб; питома витрата повітря – 1 м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>/год). Для суміші сирого осаду мулу тривалість стабілізації 10–12 діб, а питома витрата повітря 1,2–1,5 м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup> · год).

**Кондиціонування осадів.** Цей процес попередньої підготовки осадів перед зневодненням або утилізацією проводять для зниження питомого опору і поліпшення водовіддаючих властивостей осадів унаслідок зміни їх структури і форм зв'язку води. Від умов кондиціонування залежать продуктивність апаратів зневоднювання, чистота відокрем-

люваної води і вологість зневоднених осадів. Кондиціонування проводять реагентними і безреагентними способами.

При реагентній обробці осаду відбувається коагуляція – процес агрегації тонкодисперсних і колоїдних часток. Утворення при цьому великих пластівців з розривом сольвентних оболонок і зміною форм зв'язку води сприяє зміні структури осаду і поліпшенню його водо-віддаючих властивостей. Як коагулянти використовують солі заліза, алюмінію ( $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  і вапно. Ці солі вводять в осад у вигляді 10 %-х розчинів. Можуть бути також використані відходи, що містять  $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  і ін. Найбільш ефективним є застосування хлорного заліза разом з вапном. Доза хлорного заліза становить 5–8 %, вапна – 15–30 % (від маси сухої речовини осаду). Недоліком реагентної обробки є висока вартість, підвищена корозія матеріалів, складність транспортування, збереження і дозування реагентів.

Осади, зброджені в термофільних умовах, мають більш високий питомий опір, при їхньому зневоднюванні вимагаються підвищені дози коагулянтів, тому що при зброджуванні росте лужність осаду. Для зниження лужності осаду та зменшення витрат коагулянтів осад попередньо промивають водою у спеціальній аерувальній камері.

Замість коагулянтів можна використовувати і флокулянти. Для осадів з високим вмістом органічних речовин (попільність 25–50 %) доцільно використовувати тільки катіонні флокулянти; для осадів із попільністю 55–65 % варто комбінувати катіонні й аніонні флокулянти; для осадів із попільністю 65–70 % рекомендують аніонні флокулянти.

На практиці широко використовують поліакриламід. В осад флокулянти вводять у вигляді розчинів концентрацією 0,01–0,5 % за активною частиною. Доза флокулянта при зневоднюванні осадів фільтруванням 0,2–1,5 %, при центрифугуванні – 0,15–0,4 % (на суху речовину). Витрата флокулянтів значно менша, тому вартість обробки скорочується приблизно на  $\frac{1}{3}$  (30 %).

До безреагентних методів обробки належать теплова обробка, заморожування з наступним відстоюванням, рідкофазне окислювання, електрокоагуляція і радіаційне опромінення.

*Теплова обробка.* Один із способів – нагрівання осаду в автоклавах до 170–200 °С протягом 1 год. За цей час руйнується колоїдна структура осаду, частина його переходить у розчин, а інша частина добре ущільнюється та фільтрується. Ступінь розпаду органічної речовини залежить від виду осаду і температури. На рис. 9.13 показана схема теплової обробки осаду.

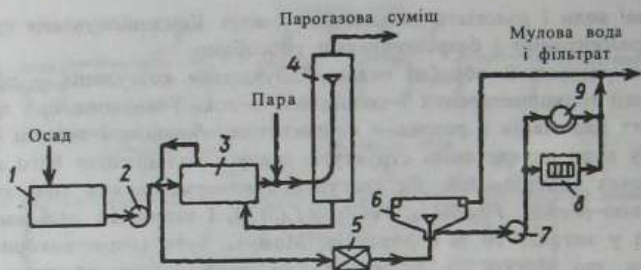


Рис. 9.13. Схема установки теплової обробки осаду:  
 1 – резервуар; 2, 7 – насоси; 3 – теплообмінник; 4 – реактор;  
 5 – пристрій для зниження тиску; 6 – ущільнювач;  
 8, 9 – апарати механічного зневоднення

Осад з резервуара-нагромаджувача під тиском подають у теплообмінник, де він нагрівається осадом, що пройшов теплову обробку в реакторі. Після охолодження в теплообміннику та зниження тиску, осад надходить у мулоущільнювач, а потім на зневоднення. Нагрівання осаду роблять "гострою" парою. Питома витрата пари становить 120–140 кг на 1 м<sup>3</sup> осаду. Ущільнюють осад у радіальних ущільнювачах протягом 2–4 год. Вологість ущільнених осадів 93–94 %. Зневоднення роблять на вакуум-фільтрах і фільтр-пресах.

Переваги методу: здійснення в реакторі кондиціонування, стерилізації; компактність установки.

Недолік – складність експлуатації установки.

Метод заморожування та відтавання має обмежене застосування. Суть його полягає в тому, що при заморожуванні частина зв'язаної вологи переходить у вільну, відбувається коагуляція твердих частинок осаду та знижується питомий опір осаду. При відтаванні осади утворюють зернисту структуру, їхня вологовіддача підвищується. Заморожування проводять при температурі від – 5 до – 10 °С протягом 50–120 хв.

Для заморожування використовують аміачні холодильні машини. На рис. 9.14, а показана схема установки для заморожування і відтавання осаду.

У резервуари з осадом подають рідкий аміак, що випаровується в трубах та заморожує осад. Пари аміаку надходять у компресор, стискуються і проходять теплообмінник, де вони конденсуються з виділенням



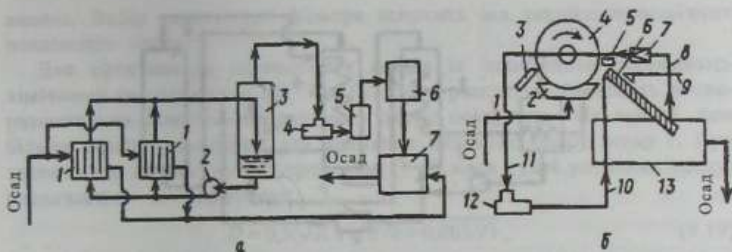


Рис. 9.14. Схеми установок для заморожування і відтавання осаду:  
*a* – з аміачною холодильною машиною трубчастого типу: 1 – резервуари для заморожування; 2 – насос; 3 – вакуумний віддільник; 4 – компресор; 5 – масловіддільувач; 6 – проміжний теплообмінник; 7 – резервуар для відтавання; *б* – барабанного типу: 1 – трубопровід; 2 – піддон; 3 – регулюючий ніж; 4 – барабан-випарник; 5 – ніж; 6 – штахет-конденсатор; 7 – регулюючий вентиль; 8, 10, 11 – трубопроводи холодильного агента; 9 – зрошувач; 12 – компресор; 13 – ємність

тепла. У резервуарі відбувається відтавання осаду. Далі рідкий аміак через вакуум-віддільник повертають на охолодження осаду [34].

Установка барабанного типу для заморожування та відтавання осаду представлена на рис. 9.14, б. Заморожування йде на поверхні обертового барабана, що занурений у піддон з осадом. Товщину шару осаду, що замерзає, регулюють ножом. Заморожений осад знімають цим ножом і подають на решітку конденсатора, де він відтає та через отвори потрапляє в місткість. Холодильний агент циркулює по трубопроводах. У період пуску установки решітку додатково охолоджують водою зі зрошувача. Після відтавання осад ущільнюють, а потім підсушують.

*Рідиннофазне окислювання.* Суть методу полягає в окислюванні органічної частини осаду киснем повітря при високій температурі та високому тиску. Схема установки рідиннофазного окислювання осаду наведена на рис. 9.15.

У прийомному резервуарі суміш сирого осаду й активного мулу нагрівають до 45–50 °С. Потім осад через теплообмінник надходить у реактор. З реактора суміш продуктів окислювання, повітря та золу направляють через теплообмінник, де вона віддає тепло, у сепаратор, з якого осад через теплообмінник повертається в прийомний резервуар, а потім надходить на ущільнення та зневоднення. При обробці осаду вологістю 96 % виділяється досить тепла для підтримання заданого

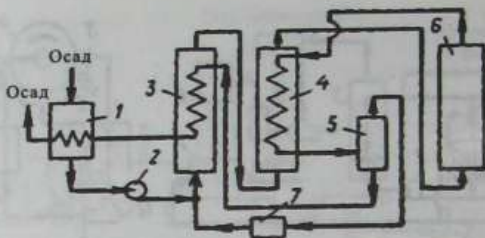


Рис. 9.15. Схема установки рідиннофазного окислювання осаду:  
 1 – резервуар; 2 – насос; 3, 4 – теплообмінники; 5 – реактор;  
 6 – сепаратор; 7 – компресор

режиму. Гази, що виділяються в сепараторі, використовують у турбогенераторі.

**Зневоднення осадів.** Осади зневоднюють на мулових майданчиках механічним способом.

Мулові майданчики – це ділянки землі, котрі зі всіх сторін оточені земляними валами. Якщо ґрунт добре фільтрує воду та ґрунтові води знаходяться на великій глибині, мулові майданчики влаштовують на природних ґрунтах. При заляганні ґрунтових вод на глибині до 1,5 м фільтрат відводять через спеціальний дренаж із труб, а іноді роблять штучну основу.

Робоча глибина майданчиків – 0,7–1 м. Площа мулових майданчиків залежить від кількості і структури осаду, характеру ґрунту і кліматичних умов. Мулову воду після ущільнення спрямовують на очисні споруди.

У районах з теплим кліматом для очисних споруд продуктивністю більше 10000 м<sup>3</sup>/добу обладнують майданчики з поверхневим видаленням води. Вони являють собою каскад з 4–8 майданчиків.

Мулові майданчики-ущільнювачі споруджують глибиною до 2 м з водонепроникними стінами та дном. Принцип їх дії заснований на розшаруванні осаду при відстоюванні. При цьому рідину періодично відводять з різних глибин над шаром осаду, а осад видаляють спеціальними машинами.

Механічне зневоднення осадів проводять на вакуум-фільтрах (баранних, дискових, стрічкових), листових фільтрах, фільтр-пресах, центрифугах та віброфільтрах.

На вакуум-фільтрах з осадів може бути вилучено в середньому 80 %, на дискових – 90 %, а на фільтр-пресах – 98 % загальної кількості механічно зв'язаної води. Продуктивність вакуум-фільтрів найбільш

висока. Вибір конструкції фільтра залежить від техніко-економічних показників процесу.

Для ефективного зневоднення осадів їх попередньо обробляють хімічними реагентами ( $CaO$ ,  $FeCl_3$ ). Дозу реагенту визначають експериментально залежно від питомого опору осаду: чим він вищий, тим більше реагенту потрібно для зниження питомого опору осаду  $r$ . При зневодненні на вакуум-фільтрах доза ( $y$  % маси сухої речовини осаду) визначається за формулою:

$$D = 0,3(\sqrt{R} + \sqrt{B/c + 0,001L}), \quad (9.19)$$

де  $R$  – наведене значення опору осаду, см/г ( $R = r \cdot 10^{-10}$ );  $r$  – питомий опір осаду, см/г;  $B$  – вологість осаду, %;  $c$  – концентрація сухої речовини осаду, %;  $L$  – лужність осаду до коагулювання, мг/л.

Доза  $FeCl_3$  становить 30–40 % від дози  $CaO$ , обчисленої за формулою.

Установки механічного зневоднення осадів, крім основних апаратів, включають допоміжне устаткування для підготовки осадів до зневоднення та транспортування. На рис. 9.16 представлена установка для зневоднення осаду на барабаних фільтрах.

Осад з резервуара насосом через дозатор подають на фільтр, куди надходять і реагенти. На поверхні обертового барабана утвориться ущільнений осад, що віддаляється стисненим повітрям. Фільтрат надходить у ресивер, де відбувається поділ повітря та фільтрату. Фільтрат, що містить осідання від 50 до 1000 мг/л, змішують з вихідними стічними водами і піддають спільному очищенню.

Регенерацію тканини фільтра проводять стисненим повітрям.

Установки зневоднення з фільтрами інших конструкцій принципово не відрізняються від розглянутої.

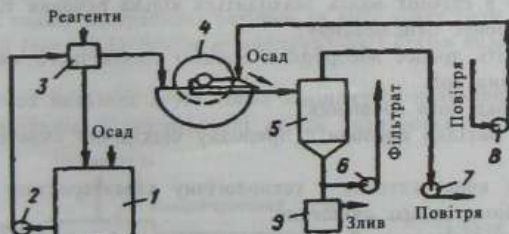


Рис. 9.16. Схема установки для зневоднення осаду на барабаних фільтрах:

- 1 – смісник; 2 – насоси; 3 – дозатор; 4 – вакуум-фільтр; 5 – ресивер;  
7 – вакуум-насос; 8 – повітрорудка; 9 – гідравлічний затвор

### *Зневоднюючі установки із центрифугами.*

Перевагами установки центрифугування є простота, економічність, низька вологість зневоднених осадів, легкість керування. Для зневоднення використовують в основному шнекові центрифуги, продуктивність яких при обробці осадів з первинних відстійників становить 8–30 м<sup>3</sup>/год, а зброджених осадів – 12–40 м<sup>3</sup>/год. Питома витрата енергії становить 2,5–3,3 кВт/год на 1 м<sup>3</sup> оброблюваного осаду. Вологість зневодненого осаду залежить від попільності активного мулу. Наприклад, при попільності сирого активного мулу 28–35 % вологість зневодненого осаду становить 70–80 %, при попільності 38–42 % – 44–47 %, а при попільності 65–75 % відповідає вологість 50–70 %.

Для зневоднення забруднених вод рекомендують наступні технологічні схеми:

- 1) роздільного центрифугування сирого осаду первинних відстійників і активного мулу;
- 2) центрифугування осадів первинних відстійників з наступним аеробним зброджуванням фугату.

За першою схемою фугат сирого осаду направляють у первинні відстійники, а фугат активного мулу використовують як поворотний мул в аеротенках. За цією схемою з комплексу очисних споруд виключаються мулові.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Дайте характеристику біологічним методам очищення стічних вод.
2. Поясніть значення ХПК та БПК.
3. Назвіть основні закономірності розпаду органічних речовин.
4. Якщо в стічних водах знаходиться кілька речовин то від чого залежить процес окислювання?
5. Опишіть процес абсорбції в процесі біохімічного методу очищення стічних вод.
6. Що таке поля зрошення?
7. Коли вигідно проводити природну біохімічну очистку стічних вод?
8. Дайте конструктивну і технологічну характеристику штучним спорудам біологічного очищення.
9. Що таке аеротенк, його конструктивні особливості та переваги?
10. Які ви знаєте біофільтри та чим вони відрізняються?
11. Поясніть процес анаеробного методу біохімічної очистки стічних вод.
12. З якою ціллю проводять зневоднення осаду?

## 10. ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД

### 10.1. Концентрування стічних вод

На хімічних підприємствах утворюються стічні води, що містять різні мінеральні солі (кальцію, магнію, натрію й ін.), а також органічні речовини. Такі води можуть бути знешкоджені термічними методами:

- 1) концентруванням стічних вод з наступним виділенням розчинених речовин;
- 2) окисленням органічних речовин у присутності каталізатора при атмосферному та підвищеному тиску;
- 3) рідкофазним окисленням органічних речовин;
- 4) вогневим знешкодженням.

Установки термічного знешкодження стічних вод повинні відповідати наступним основним вимогам:

- 1) забезпечувати зниження концентрації шкідливих речовин у воді, що очищається, до значень, менших ГДК;
- 2) мати незначну чутливість до сполук стоків;
- 3) забезпечувати надійність та економічність у роботі;
- 4) мати високу продуктивність.

Вибір методу очищення залежить від сполуки, концентрації й обсягу стічних вод, їх корозійної активності і необхідного ступеня очищення.

Цей метод в основному використовують для знешкодження мінеральних стічних вод. Він дозволяє виділяти зі стоків солі з одержанням умовно чистої води, придатної для оборотного водопостачання.

Процес поділу мінеральних речовин та води може бути проведений у дві стадії (рис. 10.1): стадія концентрування і стадія виділення сухих речовин.

У багатьох випадках друга стадія замінюється похованням концентрованих розчинів. Концентровані стічні води можна безпосередньо

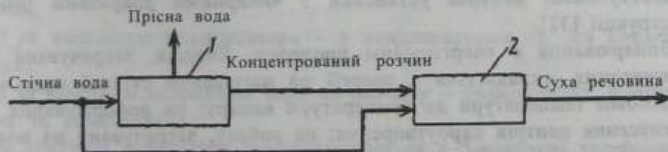


Рис. 10.1. Стадії поділу мінеральних речовин і води:

1 — концентрування; 2 — виділення сухих речовин

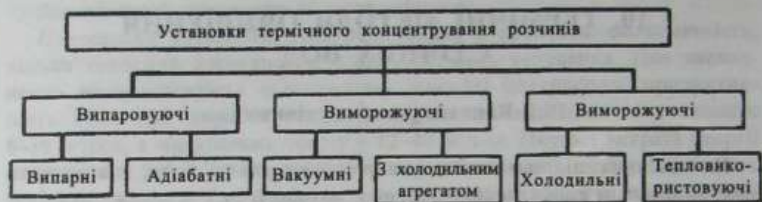


Рис. 10.2. Класифікація установок термічного концентрування розчинів

направляти на виділення сухого продукту, наприклад у розпилюючу сушарку.

Питому витрату енергії на проведення стадії концентрування і виділення осаду визначають за формулами:

$$e = (E_K + E_{BO}) / S_O, \quad E_K = e_K W_K, \quad E_{BO} = e_{BO} W_{BO}, \quad (8.1)$$

де  $e$  – питома витрата енергії на проведення стадій концентрування і виділення осаду;  $E_K$  і  $E_{BO}$  – витрати енергії на стадіях відповідно концентрування і виділення осаду;  $S_O$  – витрата стічних вод;  $e_K$  і  $e_{BO}$  – питомі витрати енергії на стадіях відповідно концентрування і виділення осаду;  $W_K$  і  $W_{BO}$  – продуктивність апаратів відповідно на стадіях концентрування і виділення осаду.

Концентрування стічних вод може бути проведене у випарних, виморожуючих та кристалогідратних установках безперервної і періодичної дії. Схема класифікації установок термічного концентрування показана на рис. 10.2.

## 10.2. Випарні установки

У промисловості найбільш поширені випарні установки концентрування розчинів. З цією метою використовують одноступеневі та багатоступеневі випарні установки з випарними апаратами різної конструкції [32].

Випарювання є енергоємним процесом. Енергія, затрачувана на випарювання, складається з енергії на нагрівання стічної води від початкової температури до температури випару; на деформування та перенесення центрів пароутворення; на роботу, затрачувану на поділ розчинника та розчину; на формування поверхні парових бульбашок при випарі; на подолання сил тиску при формуванні бульбашок; на подолання бульбашкою межі розтягнутих фаз і на транспортування

парових бульбашок до межі розподілу фаз. При розрахунку енергетичних витрат у промислових умовах враховують енергію, витрачену на випаровування  $m$ , і на роботу поділу розчину та розчинника, тому що інші складові невеликі:

$$q = r + l_p. \quad (10.2)$$

Оскільки при випарюванні з кристалізацією виділяється теплота кристалізації  $r_{кр}$ , то витрати енергії на випарювання будуть:

$$q' = q - r_{кр}. \quad (10.3)$$

При випарюванні низькоконцентрованих розчинів із кристалізацією значення  $l_p$  мало, тому витрати енергії на випарювання складуть

$$q = r - r_{кр}. \quad (10.4)$$

Випарні установки складаються з основних елементів – випарних апаратів (випарників) і допоміжного устаткування – конденсаторів, самовипарників, теплообмінників, насосів і ін.

За однією з можливих класифікацій випарні установки поділяються в такий спосіб:

- 1) за принципом дії – на апарати періодичної і безперервної дії;
- 2) за способом підведення розчину – з рівнобіжним, послідовним і комбінованим підведенням;
- 3) за способом підведення та розподілом пари – з рівнобіжним підведенням первинної пари, з рівнобіжним підведенням вторинної пари, з послідовним підведенням вторинних парів, з термокомпресією вторинних парів, з комбінацією різних варіантів;
- 4) за наявністю доборів пари та розчину – з добором і без добору;
- 5) за способом відведення газів, що не конденсуються, – в атмосферу, рівнобіжне відведення, у наступний апарат;
- 6) за способом рекуперації тепла – використання тепла розчину, використання тепла дистилату, використання самовипару дистилату, використання тепла вторинних парів, комбінування схем без рекуперації;
- 7) за наявністю конденсатора – з конденсатором та без конденсатора;
- 8) за взаємним напрямком пари та розчину – прямоплинна, протиплинна та комбінована.

На практиці найчастіше використовуються 4–5-корпусні установки, що включають апарати з природною і примусовою циркуляцією, з витратою тепла по парі 600 кДж на 1 кг вологи.

Промислові стічні води відзначаються великою кількістю накипу, який утворюють компоненти з різним їх вмістом. Демінералізація таких стічних вод потребує їх випаровування до високих концентрацій. В такому випадку, крім карбонатної та сульфатної накипу на поверхні, яка передає тепло, можуть відкладатися також силікатні, залізисті й інші накипи. Тому доводиться знаходити різні способи запобігання накипоутворенню [33].

Відкладання солей на поверхні теплообмінника приводить до збільшення витрат тепла, зменшення продуктивності установки й ускладнення її експлуатації. Це є перешкодою для використання випарних установок для концентрування деяких стічних вод.

Для розпарювання стічних вод ряд виробництв (синтетичних смол, лаків та фарб, люмінофорів, реактивів і ін.) застосовують випарні установки з контактними апаратами.

Для них характерний безпосередній контакт між теплоносіями і стічною водою. Для нагрівання води можуть бути використані газоподібні, рідкі та тверді теплоносії.

Установки можуть бути одноступеневими та багатоступеневими. В одноступеневих установках випар може відбуватися або безпосередньо в контактному апараті, коли утворений пар виноситься теплоносієм, або в адіабатній ступені (рис. 10.3), а в контактному апараті відбувається лише нагрівання води.

На практиці найбільше поширення одержали наступні контактні апарати: з заглибленими пальниками, барботажні, тарілчасті, насадні, форсункові, поличні.

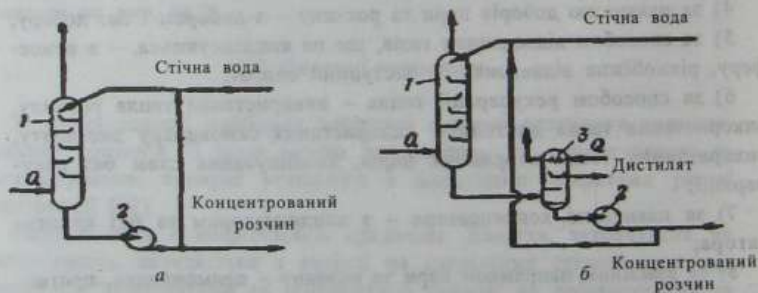


Рис. 10.3. Схеми одноступінчатих контактних випарних установок: а – випару в камері контактного теплообмінника; б – випару в адіабатній ступені: 1 – контактні теплообмінники; 2 – насоси; 3 – адіабатний випарник



### 10.2.1. Випарні установки з гідрофобним теплоносієм

У цих багатоступінчастих установках нагрівання та випаровування стічних вод відбувається внаслідок їх контакту з рідким гідрофобним теплоносієм. У них можливе випаровування стічних вод до високих концентрацій, уникнення відкладення солей на теплообмінних поверхнях, зменшення корозії устаткування. Як теплоносії можна використовувати парафіни різних типів, мінеральні олії, силікони й ін. Гідрофобний теплоносій повинен бути практично нерозчинний у воді, не утворювати емульсій, не сорбувати розчинені у воді солі, добре відокремлюватися від води, бути термічно стійким і мати високу теплоємність. Запропоновано кілька установок з гідрофобним теплоносієм, одна з яких представлена на рис. 10.4.

Переходячи на концентрування, воду змішують з рециркулюючим розчином і направляють у контактний теплообмінник, де вона нагрівається гідрофобним теплоносієм. Після цього вода надходить в адіабатний випарник. Концентрований розчин відводять помпою. Пари, що утворюються при випаровуванні, направляють у конденсатор змішання, де вони конденсуються при зіткненні зі струменями дистилляту, що перекачується зі ступені в ступінь. Дистиллят, нагрітий у ступенях конденсації, надходить у головний підігрівач, де додатково нагрівається теплоносієм. Потім дистиллят подають у контактний теплообмінник, де він віддає тепло гідрофобному теплоносію. Частину

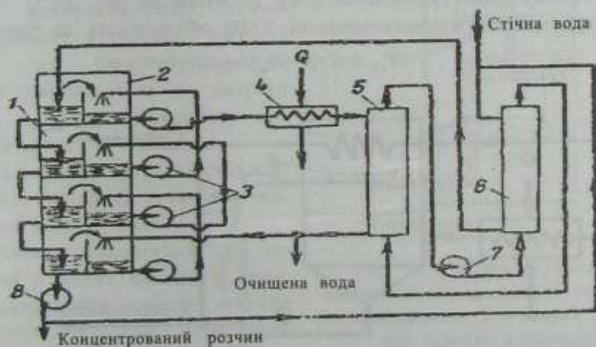


Рис. 10.4. Схема випарної установки з гідрофобними теплоносіями:  
1 – ступінь адіабатного випаровувача; 2 – конденсатор змішання; 3, 7, 8 – насоси; 4 – підігрівач; 5, 6 – контактні теплообмінники

оохолодженого дистилляту відводять з установки, а іншу частину подають на нижню ступінь випарника. Витрати тепла в таких установках на 1 кг випарів води становлять 550–600 кДж. Одними з недоліків описаної установки є складність і недостатня ефективність сепарації теплоносія від розчину і дистилляту, що погіршує якість води [33].

Розробляються установки з проміжними твердими теплоносіями, мінеральними або металевими. Збільшення інтенсивності теплообміну в них відбувається через більш високу швидкість руху частинок щодо рідини, великої різниці щільності середовищ, а також через високу теплопровідність частинок.

Одним із шляхів запобігання випаданню карбонатного накипу на поверхнях теплообмінника термічних опріснювачів може бути застосування установок миттєвого випаровування (УМВ). У таких установках вихідна вода проходить послідовно через каскад трубчастих теплообмінників-конденсаторів, вмонтованих безпосередньо в камери випару, в яких її не доводять до кипіння, а за рахунок тепла конденсації пари нагрівають до температури 82–85 °С, при якій спостерігається слабе утворення накипу. Потім воду направляють у головний підігрівач, де за рахунок підведення зовнішнього тепла (пари) вона нагрівається до 102–104 °С та потрапляє послідовно в ряд камер низького тиску, де і відбувається миттєве скипання та випаровування. У такий спосіб вдається розділити стадії нагрівання і випаровування. Накип утвориться в основному в головному підігрівачі, а також у випарній камері. Схема одноступінчастої УМВ показана на рис. 10.5.

Продуктивність одноступінчастої УМВ обчислюють за формулою

$$W_{cr} = Wc(\theta - \theta_n) / r_{cr}, \quad (10.5)$$

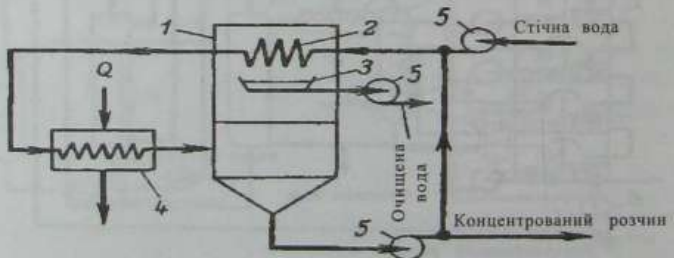


Рис. 10.5. Схема одноступінчастої адиабатної випарної установки:  
 1 – камера випаровування; 2 – конденсатор; 3 – збірник;  
 4 – підігрівач; 5 — насоси

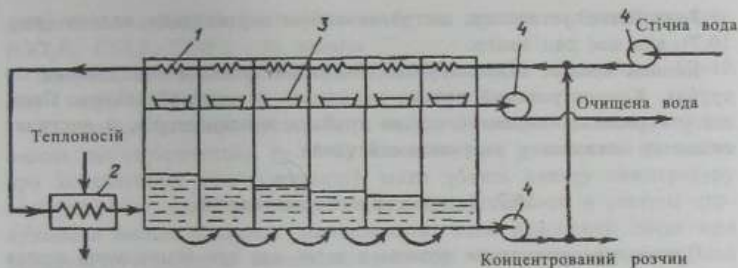


Рис. 10.6. Схема багатоступінчастої адіабатної випарної установки:  
1 – ступінь випару; 2 – підігрівач; 3 – збірник; 4 – насоси

де  $W$  – витрата рідини;  $C$  – теплосміність розчину;  $\theta$  і  $\theta_0$  – температура розчину відповідно на виході з підігрівача й у камері випаровування;  $r_{CT}$  – теплота випаровуваної пари в ступені.

Питома витрата пари для однієї ступені приблизно дорівнює 1 кг/кг. Для зниження витрати пари використовують багатоступінчасту установку. Витрата пари на багатоступінчастих УМВ наближається до витрати пари в багатоступінчастих випаровуючих установках.

Схема багатоступінчастої адіабатної випарної установки показана на рис. 10.6.

Рідина випаровується при переході з однієї камери в іншу. Такі установки знайшли широке застосування для опріснення морської води. Запропоновано велику кількість конструкцій адіабатних випаровуючих установок.

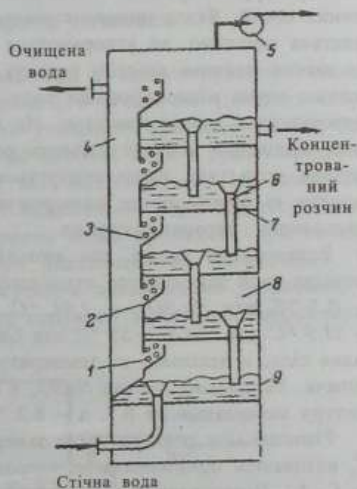


Рис. 10.7. Схема вертикальної адіабатної випаровуючої установки:  
1 – конденсатор; 2 – жолоб; 3 – канал для відводу конденсату;  
4 – вертикальний канал; 5 – вакуум-помпа; 6 – перетічна вода;  
7 – перегородка; 8 – випаровуюча камера; 9 – корпус

Розроблено установку, що являє собою вертикальну колону (рис. 10.7), яка має ряд камер.

Колона працює під вакуумом. Вода піднімається знизу вгору по трубах. Концентрований розчин видаляють з верхньої камери. Пара, що утворилася, конденсується на трубах конденсаторів, а дистилат стікає по жолобах у вертикальний канал.

### 10.3. Установки виморожування

Процес виморожування полягає в тому, що при температурі нижче температури замерзання чиста вода утворює кристали прісного льоду, а розсіл з розчиненими в ньому солями розміщується в осередках між цими кристалами. Температура замерзання розсолу завжди нижча за температуру замерзання чистої води і залежить від концентрації розчинених солей. Якщо зниження температури в процесі замерзання відбувається повільно, то утворюються порівняно грубі голчасті кристали із значно меншим вмістом розсолу, що сприяє при відстоюванні одержанню менш мінералізованої води. При швидкому проведенні процесу утворюються менші кристали, лід має губчасту структуру. Це ускладнює відділення міжкристалічного розсолу і при відтаванні утворюється прісна вода, яка характеризується підвищеним вмістом солей. Виходячи із цього процес виморожування проводять при режимах сповільненого переохолодження.

Встановлено також, що випаданню із розчину кожної солі відповідає своя температура охолодження, наприклад  $-0,15$  °C для  $\text{CaO}$ ;  $-0,7$  °C для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $-1,91$  °C для  $\text{CaCO}_3$ ;  $-6,0$  °C для  $\text{MgSO}_4$ ;  $-21,9$  °C для  $\text{NaCl}$ ;  $-55$  °C для  $\text{CaCl}_2$ . Якщо в розчині знаходиться не одна сіль, а декілька, то температура замерзання такого розчину буде нижча. Наприклад, розчин  $\text{NaSO}_4$  в присутності інших солей має температуру замерзання не  $0,7$ , а  $-8,2$  °C.

Різницю між температурою замерзання чистого розчину  $t_j$  і розчину  $t_j'$  називають пониженням температури замерзання розчину  $\Delta t_j$  ( $\Delta t_j = t_j - t_j'$ ). Пониження температури замерзання для розбавлених розчинів неелектролітів пропорційне концентрації розчину:

$$\Delta t_j = Km, \quad (10.6)$$

де  $K$  – криоскопічна константа розчину, залежить тільки від природи розчину (але не розчиненої речовини), для води  $K = 1,85$ ;  $m$  – молекулярна концентрація.

Виморожування можна проводити під вакуумом або з допомогою спеціального холодильного агента. Найбільш розповсюдженими холо-

дагентами є аміак, діоксид вуглецю, бутан, пропан, ізобутан, хладони ( $CCl_2F_2$ ,  $CCl_3F$ ,  $CClF_3$ ) і їх оксиди.

Витрати електроенергії на деяких установках становлять 10–12 кВт · год/м<sup>3</sup> [32].

Холодильні агенти повинні мати наступні якості: не змішуватися з водою, що опріснюється, та не бути токсичними речовинами (важливо при контактному виморожуванні); мати досить велику температуру пароутворення, щоб при заданій холодопродуктивності в системі циркулювала менша кількість холодоагента; мати невеликий обсяг при температурі випару та відповідному тиску; мати малу в'язкість, щоб уникнути великих гідравлічних втрат у холодопроводах; відрізнятися малою корозійною активністю стосовно конструкційних матеріалів, а також хімічною стійкістю; бути доступними і мати невисоку вартість.

#### 10.4. Кристалогідратні установки

Кристалогідратний процес складається з концентрування стічної води з застосуванням гідратуутворюючого агента М (пропан, хлор, хладони, діоксид вуглецю тощо) та утворення кристалогідратів, що мають формулу  $MnH_2O$ . При переході молекул води в кристалогідрати концентрація розчинених речовин у воді підвищується. При плавленні кристалів утворюється вода, з якої виділяються пари гідратуутворюючого агента. Процес гідратуутворення може проходити при температурі нижче та вище температури навколишнього середовища. У першому випадку необхідне застосування холодильних установок, у другому – ні. Чиста вода може бути отримана за схемою, зображеною на рис. 10.8.

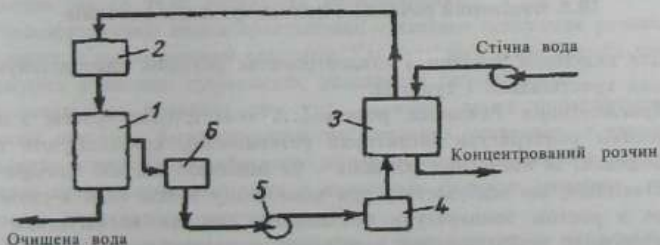


Рис. 10.8. Схема установки для очищення води методом гідратуутворення:  
1 – сепаратор; 3 – камера плавлення; 4 – смішувальна камера; 5 – насос;  
6 – конденсатор; 8 – камера гідратуутворення

Стічну воду подають у камеру помпою під тиском, при якому відбувається гідратування. У камеру одночасно іншою помпою подається теплоносії та гідратувальна речовина. Теплоносії є розчинником для гідратувальної речовини. У камері забезпечується безпосередній контакт стічної води та теплоносія, у процесі якого відбувається утворення твердих гідратів.

Сконцентровану стічну воду відводять з камери, а теплоносії, що містить гідрати, надходить у камеру плавлення, де відбувається руйнування кристалогідратів за рахунок тепла, що виділяється в процесі гідратування. З камери чиста вода, теплоносії і гідратувальна речовина надходять у сепаратор, у якому відбувається їхній поділ. Чисту воду відводять, а теплоносії і пара гідратувальної речовини надходять у конденсатор, де вони конденсуються, і конденсат разом з теплоносієм надходить у камеру для повторного використання.

Як теплоносії можуть бути використані метан, етан, пропан, бутан і ін.

*Переваги* виморожуючих і кристалогідратних установок опріснення і концентрування: низька витрата енергії (приблизно 9–12 квт-год/м<sup>3</sup>); можливість знешкодження вод різного складу; відсутність утворення накипу на стінках апаратів; знижена корозія устаткування. *Недоліки*: необхідність застосування дорогих теплоносіїв і ускладнення в зв'язку з цим технологічних схем установок; невисокий ступінь концентрування розчинів через труднощі поділу кристалів льоду та укрупнення суспензії; підвищення витрати енергії з ростом ступеня концентрування внаслідок зниження температури замерзання при збільшенні концентрації розчину.

Ці методи не знайшли широкого використання в промисловості.

### 10.5. Виділення речовин з концентрованих розчинів

Для виділення речовин з концентрованих розчинів використовують методи кристалізації і сушіння.

*Кристалізація.* Речовини, розчинність яких істотно зростає з підвищенням температури (позитивна розчинність), кристалізують при охолодженні їх насичених розчинів – це політермічна, або ізогідрічна кристалізація, що відбувається при незмінному вмісті води в системі. Якщо з ростом температури розчинність речовин зменшується, то кристалізацію проводять при нагріванні розчину. Речовини, що мало змінюють розчинність при зміні температури, кристалізують шляхом випаровування води при постійній температурі – ізотермічна кристалізація. Схема процесу показана на рис. 10.9.

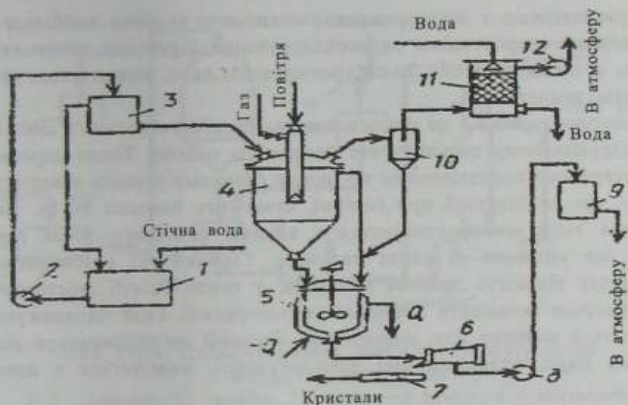


Рис. 10.9. Схема кристалізації з випарюванням в апаратах зануреного горіння:

- 1 – збірник; 2, 8 – помпи; 3 – напірний бак; 4 – випарний апарат з зануреним пальником; 5 – кристалізатор; 6 – центрифуга; 7 – транспортер; 9 – збірник; 10 – краплевловлювач; 11 – скруббер-конденсатор; 12 – вентилятор

Позитивну розчинність мають, розчини  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $NaCl$ ; негативну – розчини  $CaSO_4$ ,  $CaSi_2$  і ін.

Кристалізацію солі можна також проводити введенням у концентрований розчин речовин, що зменшують її розчинність. Це речовини, що містять однаковий іон з даною сіллю або едальною водою. Кристалізацію такого типу називають висолованням.

Розповсюдженим видом кристалізації є хімічне осадження речовини з розчинів із застосуванням реагентів. Так, домішки іонів металів часто осаджують у вигляді гідроксидів, додаючи в розчин лугу.

Кристалізація розчинів при випаровуванні може проводитися в останніх ступенях багатоступінчастих випарних установок, а також у ступенях установок адіабатного випаровування. Найбільш надійні випарні апарати-кристалізатори з виносною грючою камерою, примусовою циркуляцією розчину.

Кристалізація у випарних апаратах супроводжується заростанням грючих поверхонь сіллю, яка кристалізується, і накипом. Для зменшення інкрустацій та накипу застосовують швидкісні грючі камери, грючі швидким рухом розчин, у який вводять антинакипини.

Кристалізація з застосуванням заглибного горіння найбільш придатна для випаровування та концентрування корозійно активних розчинів, а також розчинів солей, розчинність яких збільшується зі зниженням температури.

*Занурене горіння* – це спалювання газоподібного палива в спеціально сконструйованому пальнику під поверхнею рідини. Тепло передається безпосередньо від теплоносія до рідини, причому ступінь використання тепла, що виділяється при горінні, становить близько 90 %. Велика частина тепла використовується у вигляді фізичного тепла гарячих газів, що виходять із сопла пальника. Гарячий газ розбивається на величезну кількість дрібних пухирців; у такий спосіб забезпечується максимально розвинута поверхня теплопередачі. Гази охолоджуються, виходять з розчину при температурі, близькій до температури рідини. Водяна пара, отримана при випаровуванні, виводиться з поверхні рідини.

Розміри апарата можуть бути різні. Для травильних розчинів їх розраховують на теплову потужність 30–400 кВт. У зануреному пальнику може спалюватися будь-яке газоподібне паливо, якщо якість його постійна. Газ у занурений пальник варто подавати під тиском, достатнім для подолання гідростатичного опору стовпа розчину в камері апарата.

З випарних кристалізаторів з використанням гарячого газу або повітря розглянемо апарат Цана. Він є типовим випарним кристалізатором з розбризуванням у камері рідини.

Схема одержання кристалів сульфату заліза в таких кристалізаторах показана на рис. 10.10. Розчин з місткості насосом подають у верхню частину випарної камери, де його розбрискують сопла.

При контакті з гарячими газами, що утворюються в камері горіння, відбувається випаровування води і розчин концентрується, а потім надходить у збірник, з якого його перекачують у бак, куди додають свіжу сірчану кислоту; при цьому відбувається осадження сульфату заліза. Осад виділяють на вакуум-фільтрі, а матковий розчин зливають у збірник і направляють у процес травлення.

Відпрацьовані газу з випарної камери відсмоктують вентилятором і пропускають через сепаратор, де з них уловлюють виносні краплі кислоти.

Випарний кристалізатор іншої конструкції – зі змоченою стінкою – показаний на рис. 10.11.

У цьому кристалізаторі процес відбувається в такий спосіб: гарячий концентрований розчин надходить у горизонтальну трубу, куди пря-



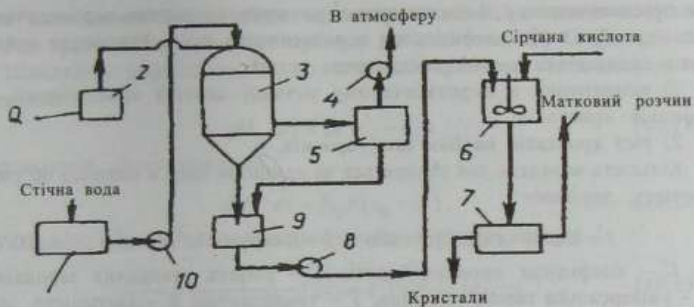


Рис. 10.10. Схема одержання кристалів сульфату заліза у випарному каталізаторі:

- 1, 9 – ємності; 2 – грубка; 3 – випарний апарат; 4 – вентилятор;  
5 – сепаратор; 6 – бак змішування; 7 – фільтр; 8, 10 – помпи

ним струменем зі швидкістю 30 м/с подають холодне повітря. Струмін повітря розподіляє розчин по внутрішніх стінках труби, на яких він починає кристалізуватися, частково в результаті охолодження, частково внаслідок випару. Суспензію та повітря відводять на іншому кінці труби. Без обліку енергії, затрачуваної на повітродувку, експлуатаційні витрати на проведення процесу невеликі. Апарат відносно дешевий та простий за конструкцією, однак у ньому можна одержати тільки дрібні кристали.

Найчастіше кристалізацію проводять у спеціальних кристалізаторах при охолодженні або нагріванні розчинів. Кристалізацію з охолодженням розчинів застосовують частіше, тому що розчинність більшості солей зменшується зі зниженням температури.

Виділення кристалів відбувається тільки з перенасичених розчинів. Перенасичення розчину характеризується різницею між концентрація-



Рис. 10.11. Кристалізатор зі змоченою стінкою

ми перенасиченого  $c_n$  і насиченого  $c^*$  розчинів, відносним перенасиченням  $(c_n - c^*)/c^*$  або коефіцієнтом перенасичення  $c_n/c^*$ . Утворення кристалів складається з двох послідовних стадій:

1) виникнення в перенасиченому розчині центрів кристалізації – зародків кристалів;

2) ріст кристалів на базі цих зародків.

Кількість зародків, що утворюються за одиницю часу в одиниці об'єму розчину, дорівнює:

$$I = K \exp[-A/(RT)]; \text{ або } I = K \exp[-B/\ln^2(c_n/c^*)], \quad (10.7)$$

де  $K$  – коефіцієнт пропорційності;  $A$  – робота утворення зародків;  $R$  – універсальна газова постійна;  $T$  – температура;  $B$  – коефіцієнт, що залежить від параметрів і властивостей системи.

Чим менша робота утворення зародка, тим ймовірніше його виникнення. Для зародка сферичної форми робота утворення дорівнює

$$A = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma. \quad (10.8)$$

Розмір зародка, що знаходиться в рівновазі з перенасиченим розчином, обернено пропорційний логарифму ступеня перенасичення:

$$r = 2\sigma M / [\rho RT \ln(c_n/c^*)], \quad (10.9)$$

де  $r$  – розмір зародка (субмікрокристала);  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу;  $M$  – молярна маса твердої фази;  $c$  – щільність речовини.

Імовірність утворення зародків зростає з підвищенням температури через вплив  $\bar{n}$  на властивості рідини. Цьому процесу сприяють механічна вібрація, перемішування, вплив акустичних і магнітних полів.

Для практичних цілей швидкість утворення зародків визначають за емпіричною залежністю:

$$I = K_1 (c_n - c^*)^m, \quad (10.10)$$

де  $K_1$  – коефіцієнт пропорційності;  $m = 3,5-4,5$  (визначається експериментально).

Розмір отримуваних кристалів залежить від співвідношення між швидкістю утворення зародків і швидкістю росту кристалів. Якщо швидкість утворення зародків відносно велика, утвориться безліч дрібних кристаликів. В міру зниження швидкості утворення зародків підвищується частка великих кристалів. Великі кристали легше відфільтровуються, відстоюються, промиваються, містять менше вологи, легше висушуються. Ріст кристалів відбувається в результаті дифузії речовини з основної маси розчину до поверхні зростаючого кристала з наступ-

ним включенням структурних часток розчиненої речовини в кристалічні ґрати. Механізм цього процесу ще остаточно не встановлений.

Швидкість дифузії часток до поверхні кристала визначається за рівнянням:

$$dM_{\tau} / d\tau = \beta F(c_{II} - c_{sp}), \quad (10.11)$$

а швидкість росту кристала

$$dM_{\tau} / d\tau = \beta_{kr} F(c_{sp} - c^*). \quad (10.12)$$

Загальне рівняння швидкості кристалізації має вигляд:

$$\frac{dM_{\tau}}{d\tau} = \frac{1}{1/\beta + 1/\beta_{kr}} F(c_{II} - c^*) = K_{kr} F(c_{II} - c^*), \quad (10.13)$$

де  $M$  – кількість дифундуючої речовини;  $\tau$  – час;  $\beta$  і  $\beta_{kr}$  – коефіцієнти відповідно масовіддачі і процесу кристалізації;  $F$  – площа поверхні кристала;  $c_{sp}$  – концентрація речовини в поверхні кристала;  $K_{kr}$  – коефіцієнт швидкості кристалізації.

Найчастіше лімітуючою стадією процесу кристалізації є стадія утворення кристалічних сіток з частинок, які досягли поверхні кристала. Таким чином,

$$\beta \gg \beta_{kr}; \quad K = \beta_{kr}; \quad C_a = C_{sp}. \quad (10.14)$$

На розміри і форму кристалів, що утворюються, сильно впливають домішки, що містяться в розчині, особливо поверхнево-активні речовини. Деякі домішки збільшують швидкість кристалізації, інші зменшують. Наприклад, укрупнення кристалів  $HCl$  досягають додаванням у розчин невеликої кількості аліфатичних амінів, поліфосфатів тощо. Зменшення цих самих кристалів відбувається в присутності деяких ПАР або  $PbCl_2$ . Домішки сприяють зрощуванню кристалів в агломерати.

Для кристалізації розчинів з позитивним коефіцієнтом розчинності використовують кристалізатори з повітряним або водяним охолодженням.

*Резервуари зі змішувачами* оснащені для охолодження сорочками, змійовниками, трубчастими холодильниками. Охолодження в них роблять водою, рідким аміаком, холодильним розсолом.

*Недолік апаратів:* сильна інкрустація кристалами охолоджених поверхонь. При охолодженні повітрям через барботери інкрустація зменшується і необхідність перемішування розчину змішувачами виключається.

Шнекові кристалізатори являють собою жолоб із заокругленим днищем довжиною 12–25 м і шириною 0,5–0,7 м, розміщений під невеликим нахилом. Розчин охолоджують водою з допомогою сорочки.

Осілі кристали переміщуються шнеком.

*Барабанні кристалізатори*, що обертаються з водяним або повітряним охолодженням, мають довжину до 20 м і діаметр до 1,5 м. Швидкість обертання до 30 об./хв. Кристали утворюються на внутрішній поверхні барабана, що обертається, та знімаються з неї ланцюгом. Охолодження водою йде через сорочку. При охолодженні повітрям його подають всередину барабана, де він рухається протилежно до розчину.

Кристали з завислим шаром "ростучих" кристалів складаються із резервуара-відстійника, зовнішнього трубчастого теплообмінника у завислому стані і поступово збільшуються, потім їх виводять із апарата.

Вакуум-кристалізатори бувають різної конструкції. Вони можуть бути одноступеневими і багатоступеневими, в яких конструктивно передбачено пристрої, які переміщують, циркуляційні насоси, класифікатори або згущувачі кристалічної суспензії.

В кристалізаторах-градирнях розчин розбризкують форсунки в шахті і охолоджується повітрям. Дрібні краплі при падінні швидко охолоджуються з утворенням кристалів, які збираються на піддоні.

Для розчинів, які кристалізуються при підвищеній температурі, застосовують термом'якшувачі. Розчин нагрівається гарячим повітрям в барботажному апараті, звідки кристали, що утворюються, відводять у вигляді суспензії.

Для кристалізації з допомогою хімічного осадження використовують апарат зі змішувачами. У випадку осадження газоподібними реагентами застосовують колонні апарати з контактними тарілками, конструкції яких виключають значні відклади на них кристалів.

Після кристалізації в апараті будь-якої конструкції одержані кристали відділяють від маточного розчину у вакуум-фільтрах, відстійниках і фільтруючих центрифугах. Після промивання їх використовують як готову продукцію або переробляють в інші речовини. Маточний розчин та промивні води повинні бути повернуті на стадію концентрування або направлені на очистку з метою подальшого використання. В більшості випадків промислові стічні води являють собою суміш декількох розчинених компонентів і містять різні добавки. В процесі кристалізації основної речовини з метою її видалення утворюються кристали, забруднені добавками. Добавки потрапляють з маточним розчином, заповнюють тріщини та внутрішні порожнини кристалів, а також в результаті осадження з основною речовиною.

В процесі осадження при наявності ізоморфізму між речовинами утворюються змішані кристали – тверді розчини і добавки входять у кристалічну решітку.

*Сушка.* Для добування із стічних вод сухого продукту можуть бути використані розпилюючі сушарки. В таких сушарках суспензію або колоїдний розчин розбризкують до крапель розміром 10–50 мкм, які потрапляють в об'ємі сушарки в потік гарячого повітря або грубкових газів. В сушильній камері лінійна швидкість цього потоку повинна бути меншою за швидкість осадження частинок висушеного матеріалу і дорівнювати 0,2–0,5 м/с. Поверхня дотику крапель матеріалу з повітрям досягає 300000 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> матеріалу. В цих умовах швидкість сушки значно збільшується, а її термін знижується до соті частки секунди. Для відділення висушеного матеріалу від газового потоку використовують циклони, рукавні фільтри, скрубери, електрофільтри.

Для розпилення стічних вод у сушарці застосовують центробіжні, пневматичні або механічні розпилювачі. При великій продуктивності (20–40 т/год) найбільш перспективними є центробіжні розпилювачі, які являють собою диски, які обертаються зі швидкістю 100–200 м/с.

Пневматичні розпилювачі – це звичайні форсунки, в яких розпилення здійснюється повітрям, стиснутим до надлишкового тиску 0,15–0,3 МПа. Механічні розпилювачі – це форсунки, в яких рідину подають під тиском до 20 МПа. Розпилення в них відбувається в результаті удару рідини об стінку або удару одного струменя в інший.

До розпилювачів ставлять наступні вимоги: вони повинні забезпечити певну форму факела, однорідність розміру крапель, надійність в роботі і мінімальні енерговитрати, бути простими за конструкцією, мати велику продуктивність і низьку вартість.

Однією із характеристик розпилювача, що визначає розміри сушильної камери, є радіус факелу розпила, за який приймають радіус такого кола, всередині якого осідає 96–98 % всього розпилюючого розчину.

Сушіння розпиленням являє собою сукупність наступних процесів: дисперсіювання матеріалу, рух диспергуючого матеріалу та сушильного агента і тепломасообмін між ними, перенос теплоти та маси частинок, які висушуються.

При сушінні вологих матеріалів сушильним агентом при температурі більше 100 °С виділяють п'ять періодів:

- 1) прогрівання матеріалу;
- 2) рівнозавислого випаровування краплі;
- 3) коркоутворення;
- 4) кипіння;
- 5) сушіння до рівнозваженої вологості.

## 10.6. Термоокислюючі методи знешкодження

За теплотворною здатністю хімічні промислові стоки ділять на стічні води, здатні горіти самостійно, та на воді, для термоокислюючого знешкодження яких необхідно додавати паливо. Останні мають ентальпію нижче 8400 кДж/кг (2000 ккал/кг) [34].

При використанні термоокислюючих методів усі органічні речовини, забруднюючі стічні води, повністю окислюються киснем повітря при високих температурах до нетоксичних сполук. До цих методів відносять метод парофазного каталітичного окислення і полум'яний, або "вогневий" метод. Вибір методу залежить від об'єму стічних вод, їх складу та теплотворної здатності, економічності процесу і вимог, що ставляться до очищених вод.

### 10.6.1. Метод рідиннофазного окислення

Цей метод очистки заснований на окисленні органічних речовин розчинених у воді, киснем при температурі 100–350 °С та тиску 2–28 МПа. При високому тиску розчинність у воді кисню значно зростає, що допомагає прискоренню процесу окислення органічних речовин. Ефективність процесу окислення збільшується з підвищенням температури. Летючі речовини за умов процесу окислюються в основному в парогазовій фазі, а нелетючі – у рідинній фазі. Із збільшенням концентрації органічних добавок у воді економічність процесу рідиннофазного окиснення зростає.

*Перевагами* методу є: можливість очистки великого об'єму стічних вод без попереднього концентрування, відсутність у продуктах окислення шкідливих органічних речовин, легкість комбінування з іншими методами, безпечність в роботі.

Серед *недоліків* слід вказати на неповне окислення деяких хімічних речовин, значну вартість обладнання установки і високу корозію обладнання в кислому середовищі. Вищеописаний метод використовують для очистки стічних вод в азотній, нафтопереробній, целюлозно-паперовій, фармацевтичній та інших галузях промисловості.

### 10.6.2. Метод парофазного каталітичного окислення

В основі методу – гетерогенне каталітичне окислення киснем повітря при високій температурі завислих органічних речовин, які знаходяться в промислових стічних водах. Процес протікає дуже інтенсивно у

паровій фазі у присутності мідно-хромового, цинк-хромового, мідно-марганцевого або іншого каталізатора.

### 10.6.3. Вогневий метод

Цей метод знешкодження стічних вод є найбільш ефективним і універсальним із термічних методів. Суть його полягає в розпиленні стічних вод безпосередньо в грубкові гази, нагріті до 900–1000 °С. При цьому вода повністю випаровується, а органічні добавки згорають. Вміст у воді мінеральних речовин утворює тверді або плавлені частинки, які вловлюють у циклонах або фільтрах [34].

Вогневий метод недоцільно застосовувати для знешкодження стічних вод, що містять тільки мінеральні речовини. Метод може бути використаний також для знешкодження невеликого об'єму стічних вод, які містять високотоксичні органічні речовини, очищення від яких іншими методами неможливе або неефективне. Крім цього, вогневий метод доцільний, якщо наявні горючі відходи, які можна використувати як паливо.

В процесах знешкодження стічних вод різного складу можуть утворюватися оксиди лужних і лужно-земельних металів ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  та інші).

Залежно від концентрації та складу стічних вод використовують печі різної конструкції: камерні, шахтні, циклонні, із псевдорідним шаром.

Камерні та шахтні печі громіздкі, характеризуються низькою питомою продуктивністю – до 100 л/(м<sup>3</sup>/год), їх будова пов'язана з великими капітальними витратами.

Їх використовують для спалювання сульфідних лугів, стічних вод анілінофарбуючої промисловості.

Найефективнішими є циклонні печі. В них завдяки вихровому характеру газового потоку отримується інтенсивний тепло- і масообмін між краплями стічної води і газоподібними продуктами. Такі печі працюють при великих питомих навантаженнях. Застосовують різноманітні горизонтальні та вертикальні циклонні камери.

Повітря, що вводиться в піч тангенціально, здійснює обертовий рух, переміщуючись вздовж осі циліндра по спіралі. Стічну воду розплюють форсункою і спалюють.

Недолік цих печей – великий винос солей з газовим потоком. З великою інтенсивністю здійснюється процес у печах з псевдозрідженим шаром, який створюють газом, що подається під газорозподільчу сітку.

Печі прості за конструкцією, компактні і дозволяють повністю знешкоджувати стічні води. В процесі спалювання тверді частинки знаходяться у леткому стані. Процес проводять при температурі 800–900 °С.

Для спалювання стічних вод можуть бути використані установки, що мають різні схеми:

- 1) без рекуперації тепла і очистки газів;
- 2) без рекуперації тепла з очисткою газів;
- 3) з рекуперацією тепла без очистки газів;
- 4) з рекуперацією тепла і очисткою газів.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Які стічні води підлягають термічним методам очистки?
2. Назвіть термічні методи очистки стічних вод.
3. За яким принципом працюють випарні установки, їхні переваги і недоліки?
4. Які ви можете назвати технологічні схеми випарних установок?
5. Коли можливе очищення стічних вод методом виморожування?
6. Що таке занурене горіння, в яких випадках воно застосовується?
7. Що таке метод рідинофазного окислення?
8. Дайте характеристику вогневому методу очищення води.
9. Назвіть схеми установок, які застосовуються для спалювання стічних вод.
10. Скільки періодів виділяють при сушінні вологих матеріалів сушильним агентом?
11. Охарактеризуйте кристалогідритний процес очищення стічних вод.



## 11. ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

До хімічних методів очищення стічних вод відносять нейтралізацію, окислювання і відновлення. Усі ці методи пов'язані з витратою різних реагентів, тому дорогі. Їх застосовують для видалення розчинних речовин в замкнених системах водопостачання. Хімічне очищення проводять іноді як попереднє перед біологічним очищенням або після нього методом доочищення стічних вод.

### 11.1. Нейтралізація

Стічні води, що містять мінеральні кислоти або луги, перед скиданням їх у водойми або перед використанням їх у технологічних процесах нейтралізують. Практично нейтральними вважаються води, що мають  $pH = 6,5-8,5$ .

Нейтралізацію можна проводити різними шляхами: змішуванням кислих і лужних стічних вод, додаванням реагентів, фільтруванням лужними водами або абсорбцією аміаку кислими водами. Вибір методу нейтралізації залежить від обсягу і концентрації стічних вод, від режиму їхнього надходження, наявності і вартості реагентів. У процесі нейтралізації може утворюватися осад, кількість якого залежить від концентрації і сполуки стічних вод, а також від виду та витрати використовуваних реагентів [32].

*Нейтралізація змішуванням.* Цей метод застосовують, якщо на одному підприємстві або на сусідніх підприємствах є в наявності кислі та лужні води, не забруднені іншими компонентами. Кислі і лужні води змішують у місткості (рис. 11.1) зі змішувачем та без змішувача. В



Рис. 11.1. Нейтралізатор змішування:  
1 — місткість; 2 — розподільник повітря

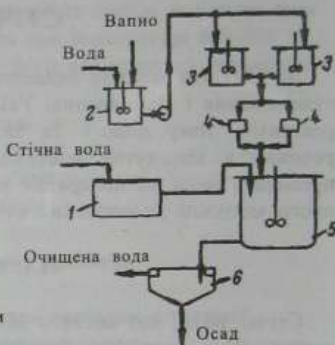
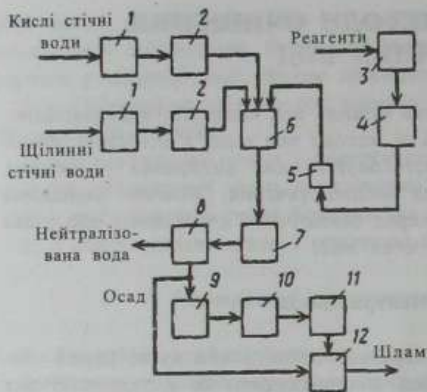


Рис. 11.2. Схема станції реагентної нейтралізації:

- 1 – пісковловлювачі; 2 – опосереднювачі; 3 – склад реагентів;
- 4 – розчинний бак; 5 – дозатор; 6 – змішувач; 7 – нейтралізатор;
- 8 – відстійник; 9 – осадоушільнювач; 10 – вакуум-фільтр;
- 11 – накопичувач зневоднених осадів; 12 – шламовий майданчик

останньому випадку перемішування ведуть повітрям при його швидкості в лінії подачі 20–40 м/с.

При перемінній концентрації стічних вод у схемі передбачають установку усереднення або забезпечують автоматичне регулювання подачі в камеру змішування. Розрахунок співвідношення стічних вод, що спрямовуються в камеру змішування, проводять за стехіометричними рівняннями.

При надлишку кислих або лужних стічних вод додають відповідні реагенти. Принципова схема водно-реагентної нейтралізації наведена на рис. 11.2.

Нейтралізовану воду використовують у виробництві, а осад зневоднюють на шламових майданчиках або у вакуум-фільтрах.

*Нейтралізація шляхом додавання реагентів.* Для нейтралізації кислих вод можуть бути використані:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (аміачна вода),  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , доломіт. ( $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ ), цемент. Однак найдешевшим реагентом є гідроксид кальцію (вапняне молоко) із вмістом активного вапна  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  5–10%. Соду і гідроксид натрію варто використовувати, якщо вони є відходами виробництва. Іноді для нейтралізації застосовують різні відходи виробництва. Наприклад,

шлаки сталеплавильного, феррохромового та доменного виробництв використовують для нейтралізації вод, що містять сірчану кислоту.

Реагенти вибирають залежно від сполуки і концентрації кислоти стічної води. При цьому враховують, буде в процесі утворюватися осад чи ні. Розрізняють три види кислотовмісних стічних вод:

1) води, що містять слабкі кислоти ( $H_2CO_3$ ,  $CH_3COOH$ );

2) води, що містять сильні кислоти ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ). Для їхньої нейтралізації може бути використаний будь-який названий вище реагент. Солі цих кислот добре розчинні у воді;

3) води, що містять сірчану і сірчисту кислоти. Кальцієві солі цих кислот погано розчинні у воді, випадають в осад.

Вапно для нейтралізації вводять у стічну воду у вигляді гідроксиду кальцію (вапняного молока; «мокре» дозування) або у вигляді сухого порошку («сухе» дозування). Схema установки для нейтралізації кислих вод вапняним молоком показана на рис. 11.3.

Для гасіння вапна використовують кульові млини мокрого помелу, в яких одночасно відбуваються тонке здрібнювання і гасіння вапна. Для змішування стічних вод з вапняним молоком застосовують гідравлічні змішувачі різних типів: дірчасті, перегородчасті, вихрові, з механічними змішувачами або барботажи з витратою повітря 5–10 м<sup>3</sup>/год на 1 м<sup>2</sup> вільної поверхні.

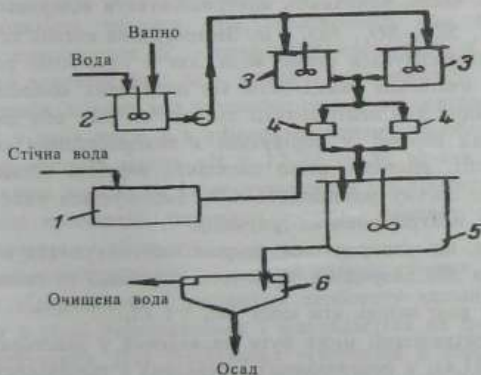


Рис. 11.3. Схema установки нейтралізації кислих стічних вод гідроксидом кальцію (вапняним молоком);

1 - посередник; 2 - апарат для гасіння вапна ( $CaO$ ); 3 - розчинні баки;  
4 - дозатори; 5 - нейтралізатор; 6 - відстійник

При нейтралізації стічних вод, що містять сірчану кислоту, вапняним молоком в осад випадає гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Розчинність гіпсу мало змінюється з температурою. При переміщенні таких розчинів відбувається відкладення гіпсу на стінках трубопроводів та їхнє забивання. Для усунення забивання трубопроводів необхідно промивати їх чистою водою або додавати в стічні води спеціальні пом'якшувачі, наприклад гексаметафосфат. Збільшення швидкості руху нейтралізованих вод сприяє зменшенню відкладень гіпсу на стінках трубопроводу.

Для нейтралізації лужних стічних вод використовують різні кислоти або кислі гази.

*Нейтралізація фільтруванням кислих вод через нейтралізуючі матеріали.* У цьому випадку для нейтралізації кислих вод їх фільтрують через шар магнезиту, доломіту, вапняку, твердих відходів (шлак, зола). Процес ведуть у фільтрах-нейтралізаторах, що можуть бути горизонтальними або вертикальними. Для вертикальних фільтрів використовують шматки вапняку або доломіту розміром 30–80 мм. При висоті шару матеріалу 0,85–1,2 м швидкість повинна бути не більш 5 м/с, а тривалість контакту – не менше 10 хв. У горизонтальних фільтрах швидкість течії стічних вод 1–3 м/с.

*Нейтралізація кислими газами.* Для нейтралізації лужних стічних вод останнім часом починають використовувати відпрацьовані гази з вмістом  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  і ін. Застосування кислих газів дозволяє не тільки нейтралізувати стічні води, але й одночасно робити високоефективне очищення самих газів від шкідливих компонентів.

Використання для нейтралізації лужних стічних вод діоксиду вуглецю має ряд переваг у порівнянні з використанням сірчаної або соляної кислот, дозволяє різко зменшити вартість процесу нейтралізації. Через погану розчинність  $\text{CO}_2$  зменшується небезпека переокислювання нейтралізованих розчинів.

Карбонати, що утворюються, ширше застосовуються в порівнянні із сульфатами або хлоридами, крім того, корозійні та токсичні впливи  $\text{CO}_3^{2-}$  іонів у воді менші, ніж іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Cl}_2^-$ .

Процес нейтралізації може бути проведений у реакторах зі змішувачем (рис. 11.4), у розпилюючих, плівкових і тарілчастих колонах.

Димові гази вентилятором подаються у кільцевий простір навколо вала змішувача і розподіляються змішувачем у вигляді пухирців і струменів у стічній воді, що надходить всередину реактора. Завдяки великій поверхні контакту між водою і газами відбувається швидко

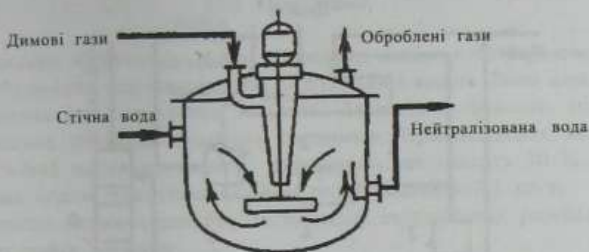


Рис. 11.4. Нейтралізатор лужних стічних димових газів

нейтралізація стічної води. Присутність у газах  $SO_2$  сприяє нейтралізації лужних стічних вод.

При проведенні процесу в тарілчастих колонах ступінь нейтралізації збільшується з ростом швидкості газу та зменшенням щільності зрошення.

Кількість кислого газу, необхідного для нейтралізації, може бути визначена за рівнянням масовіддачі:

$$M = \chi \beta_x F \Delta c, \quad (11.1)$$

де  $M$  – кількість кислого газу, необхідного для нейтралізації;  $\chi$  – фактор прискорення;  $\beta_x$  – коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі;  $F$  – поверхня контакту фаз;  $\Delta c$  – рушійна сила процесу.

Нейтралізацію лужних вод димовими газами використовують у ряді виробництв, у тому числі й в азбестоцементному виробництві. Стічні води цих виробництв мають  $pH = 12-13$  ( $= 80$  мг-екв/л). Лужність води обумовлена постійним вилуговуванням з неї гідроксиду кальцію. Нейтралізацію проводили діоксидом вуглецю димових газів (5–6 %  $CO_2$ ) у тарілчастому абсорбері.

Особливістю нейтралізації димовими газами стічних вод азбестоцементного підприємства є утворення карбонату кальцію, що може знаходитися в стані перенасичення і відкладається на внутрішній поверхні устаткування. Для запобігання утворенню в абсорбері карбонатних відкладень процес нейтралізації варто проводити за циркуляційною схемою (рис. 11.5).

Стічна вода з посередника повинна надходити в змішувач, де попередньо нейтралізується частиною води, що виходить із абсорбера.

У змішувачі протікають наступні реакції:

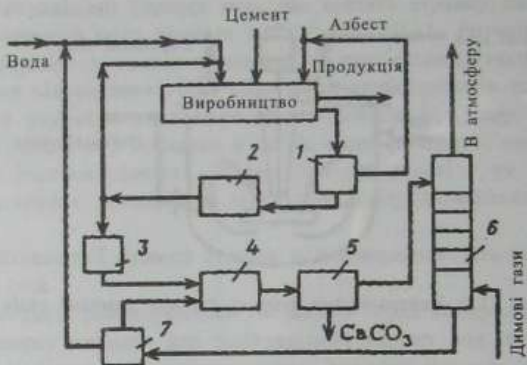
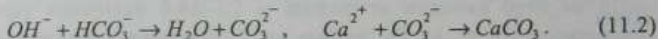


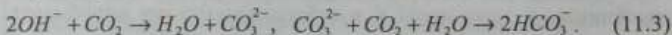
Рис. 11.5. Безстічна схема водопостачання азбестоцементного заводу:

1 – фільтр; 2,5 – відстійники; 3 – посередник; 4 – змішувач;  
6 – колона; 7 – розподільник потоку води



Утворений осад карбонату кальцію осаджується в циркуляційній ємності.

Попередню нейтралізацію стічної води проводять з метою одержання на вході в абсорбер суміші з таким водневим показником, при якому суміш при остаточній нейтралізації в абсорбері димовими газами не утворить карбонатних відкладень. При цьому в абсорбері протікають наступні реакції:



Відношення об'ємних витрат циркулюючої і стічної води, при якому утвориться суміш, що не виділяє карбонатних відкладів, залежить від сполуки стічної води і становить від 2,5 до 4.

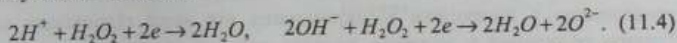
Для нейтралізації використовують абсорбери з грубодірчастими провальними тарілками з великим вільним перетином, наприклад, тарілки з вільним перетином більше 30 % та отворами розміром 20 < 50 мм.

Нейтралізація лужних вод димовими газами є прикладом ресурсозберігаючої технології, що дозволяє виключити використання кислот, створити безстічну схему водоспоживання. При цьому ліквідується скидання стічних вод, скорочується споживання свіжої води, заощаджується теплова енергія на підігрівання свіжої води, а також очищаються димові гази від кислих компонентів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  і ін.) та пилу.

## 11.2. Окислення

*Окислення пероксидом водню.* Пероксид водню є безбарвною рідиною, у будь-яких співвідношеннях змішується з водою. Вона може бути використана для окислення нітритів, альдегідів, фенолів, ціанідів, сірковмісних відходів, активних барвників. Промисловість випускає 85–95 %-ний пероксид водню і пергідроль, що містить 30 %  $H_2O_2$ . Пероксид водню токсичний. ГДК у воді становить 0,1 мг/л.

Пероксид водню в кислому та лужному середовищах розкладається за наступними схемами:

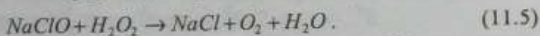


У кислому середовищі більш чітко виражена окисна функція, а в лужному – відновлююча.

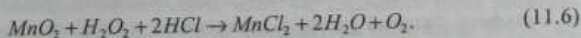
У кислому середовищі пероксид водню переводить солі двовалентного заліза в солі тривалентного, азотисту кислоту – в азотну, сульфіді – у сульфати. Ціаніди в ціанати окислюються в лужному середовищі (рН = 9–12).

У розбавлених розчинах процес окислювання органічних речовин протікає повільно, тому застосовують каталізатори – іони металів перемінної валентності ( $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Ag^+$ ). Наприклад, процес окислювання пероксидом водню із сіллю заліза протікає досить ефективно при: рН = 3–4,5. Продуктами окислювання є муконова і малеїнова кислоти.

У процесах водообробки використовують не тільки окисні, а й відновні властивості пероксиду водню. У нейтральному та слаболужному середовищах він легко взаємодіє з хлором і гіпохлоридами, переводячи їх у хлориди:



Ці реакції використовують при дехлоруванні води. Надлишок пероксиду водню можна видаляти, обробляючи його діоксидом марганцю:

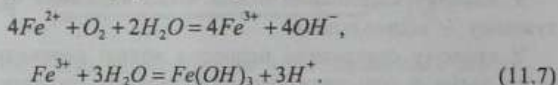


Перспективним є окислення забруднень пероксосірчаними кислотами: пероксомоносірчаною  $H_2SO_3$ , і пероксодисірчаною  $H_2S_2O_8$ . Наприклад, фенол окислюється пероксомоносірчаною кислотою (кислота Каро) при рН = 10. Цим методом можна знизити вміст фено-

лу до 5–10 %. Швидкість окислення залежить від співвідношення  $H_2SO_3/C_6H_5OH$  і збільшується з ростом температури.

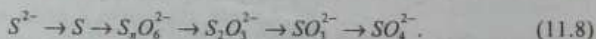
Руйнування ціанідів під дією кислот протікає також дуже швидко. При цьому у випадку невеликих концентрацій ціанідів (0,01–0,05 %) у стічній воді використовують  $H_2SO_5$ , а при високих концентраціях –  $H_2S_2O_8$ . Оптимальним умовам відповідає рН = 9. У нейтральному середовищі реакція окислення різко сповільнюється під дією іонів заліза, що утворюють ферроціани, які не піддаються окисленню.

*Окислення киснем повітря.* Кисень повітря застосовують при очищенні води від заліза для окислення сполук двовалентного заліза в тривалентне з наступним відокремлення від води гідроксиду заліза. Реакція окислення у водному розчині протікає за схемою:



Окислення проводять при аеруванні повітря через стічну воду у колонах з хордовим наповнювачем. Гідроксид заліза, що утворюється, відстоюють у контактному резервуарі, а потім відфільтровують. Використання колон з кусковим наповненням або кільцями Рашига недоцільне, тому що відбувається заростання наповнювача. Можливий процес спрощеної аерації. У цьому випадку над поверхнею фільтра розбризкують воду, що у вигляді крапель падає на поверхню фільтруючого матеріалу. При контакті крапель води з повітрям відбувається окислення заліза.

Киснем повітря окисляють також сульфідні стоки целюлозних, нафтопереробних і нафтохімічних заводів. Процес окислення гідросульфідної та сульфідної сірки протікає через ряд стадій при зміні валентності сірки з –2 до +6:



При цьому при окисленні гідросульфідіду і сульфідіду до тіосульфату рН розчину підвищується, при окисленні гідросульфідіду до сульфідіду та сульфату рН розчину знижується, а при окисленні сульфідіду до сульфату та сульфату активна реакція середовища не змінюється.

З підвищенням температури та тиску швидкість реакції і глибина окислення сульфідів та гідросульфідів збільшується. Теоретично на окислення 1 м<sup>3</sup> сульфідної сірки витрачається 1 м<sup>3</sup> кисню. Принципова схема установки окислення сульфідів наведена на рис. 11.6.



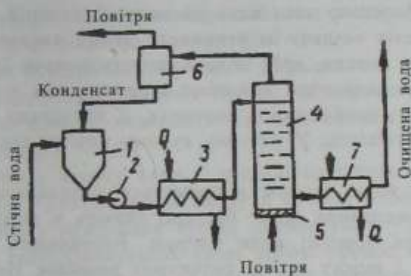
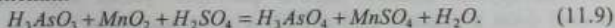


Рис. 11.6. Схема установки окислення сульфідів:

- 1 – приймальний резервуар; 2 – помпа; 3 – теплообмінник;  
 4 – окислююча колонка; 5 – повітророзподільний пристрій;  
 6 – сепаратор; 7 – холодильник

**Окислення піролюзитом.** Процес проводять фільтрацією стічної води через цей матеріал або в апаратах зі змішувачем. Піролюзит є природним матеріалом, що складається в основному з діоксиду марганцю. Його широко використовують для окислення тривалентного миш'яку в п'ятивалентний:



Підвищення температури сприяє збільшенню ступеня окислення. Оптимальний режим окислення наступний: витрата  $MnO_2$  – чотирикратна у порівнянні зі стехіометричною, кислотність води 30–40 г/л, температура води 70–80 °С.

**Озонування.** Окислення озоном дозволяє одночасно забезпечити знебарвлення води, усунення присмаків і запахів, знезараження. Озонуванням можна очищати стічної води від фенолів, нафтопродуктів, сірководню, сполук миш'яку, ПАВ, ціанідів, барвників, канцерогенних ароматичних вуглеводнів, пестицидів і ін.

**Озон** – газ блідо-фіолетового кольору. У природі знаходиться у верхніх шарах атмосфери. При температурі  $-111,9$  °С озон перетворюється в нестійку рідину темно-синього кольору. Фізико-хімічні властивості озону: відносна молекулярна маса 48; щільність (при температурі 0 °С і тиску 0,1 МПа) 2,154 г/л, температура плавлення 192,5 °С; теплота утворення 143,64 кДж/моль; коефіцієнт розчинності у воді при 0 °С – 0,49, при 20 °С – 0,29, окислювально-відновний потенціал 2,07 В.

Чистий озон вибухонебезпечний, тому що при його розкладанні вивільняється значна кількість тепла; дуже токсичний. Максимальна припустима концентрація в повітрі робочої зони дорівнює 0,0001 мг/м<sup>3</sup>.

Знезаражуюча дія озону заснована на високій окисній здатності, обумовленій легкістю віддачі їм активного атома кисню ( $O_3 = O_2 + O$ ). Озон окисляє всі метали, крім золота, перетворюючи їх в оксиди.

У водному розчині озон дисоціює швидше, ніж у повітрі; дуже швидко дисоціює у слаболужних розчинах. У кислотних розчинах озон виявляє велику стійкість. У чистому сухому повітрі він розкладається дуже повільно.

При обробці води озоном відбувається розкладання органічних речовин і знезаражування води; бактерії гниють в кілька тисяч разів швидше, ніж при обробці води хлором. Розчинність озону у воді залежить від рН і вмісту у воді розчинних речовин. Невеликий вміст кислот і нейтральних солей збільшує розчинність озону. Наявність лугів знижує розчинність  $O_3$ .

Дія озону в процесах окислення може відбуватися в трьох різних напрямках:

- 1) безпосереднє окислення за участю одного атома кисню;
- 2) присєднання цілої молекули озону до окислюючої речовини з утворенням озонідів;
- 3) каталітичне підсилення окислюючої дії кисню, присутнього в озонованому повітрі.

Механізм реакції розпаду озону досить складний, оскільки на швидкість деструкції впливає багато факторів: умови переходу озону із газової фази в рідину, відношення між парціальним тиском газу і його розчинністю у водному розчині, кінетика окислення озоном забруднень, які містяться у воді.

При диспергуванні озону у воді відбуваються два основних процеси – окислення та дезінфекція. Крім того, значно збагачується розчинним киснем вода. Окислення речовин може бути пряме і непряме, а також може здійснюватися каталізмом і озоналізмом.

Прикладом прямих реакцій може служити окислення ряду органічних і мінеральних речовин ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ), які після озонування осаджуються у формі нерозчинних гідроксидів або переводяться в діоксиди та перманганати.

Непряме окислення – окислення радикалами, наприклад, групою  $OH$  та іншими, утвореними в результаті переходу озону із газової фази в рідину і його саморозпаду. Інтенсивність непрямого окислення прямо пропорційна кількості озону, який розпався, і наявних у воді забруднень.

*Каталіз* – каталітичний вплив озонування полягає в підсиленні ним окислюючої здатності кисню, який наявний в озонованому повітрі.

Важко чітко визначити послідовність і відношення описаних вище реакцій, оскільки перевага тієї чи іншої форми окислюючого впливу залежить від багатьох параметрів.

Озон одержують з кисню повітря під дією електричного розряду в генераторах. Перед подачею повітря або чистого кисню в генератор його попередньо осушують, тому що зі збільшенням вологості повітря вихід озону зменшується. Витрата енергії на виробництво 1 кг озону з атмосферного повітря становить близько 18 кВт/год; з кисню – близько 9 кВт/год.

Озон подають у стічну воду у вигляді озоноповітряної або озон-окисневої суміші. Концентрація озону в суміші – близько 3 %. Для посилення процесу окислення суміш диспергують у стічній воді на дрібні пухирці газу. Озонування являє собою процес абсорбції, супроводжуваний хімічною реакцією в рідкій фазі. Витрата озону, необхідного для окислення забруднень, може бути визначена за рівнянням масообміну:

$$M = \beta_x F \Delta c_x, \quad (11.10)$$

де  $M$  – витрата озону, що переходить з газової фази в рідку, кг/с;  $\beta_x$  – коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі при протіканні в ній хімічної реакції, м/с;  $F$  – поверхня контакту фаз, м<sup>2</sup>;  $\Delta c_x$  – рушійна сила процесу, кг/м<sup>3</sup>.



Рис. 11.7. Схеми установок для очистки стічних вод озоном:  
 а – одноступенева: 1 – змішувач; 2 – помпа; 3 – реактор; 4 – збірник;  
 5 – озонаторна установка; б – блок очистки відпрацьованих газів;  
 б – двоступенева з попереднім озонуванням;  
 в – двоступенева з розділенням стічних вод на два потоки

Технологічні схеми установок для очищення стічних вод озонуванням показані на рис. 11.7. На установках передбачається очищення відпрацьованих газів після реактора від залишків озону. Одноступінчаста установка представлена на рис. 11.7, *а*.

Важливим показником процесу озонування є величина коефіцієнта використання озону. З метою його збільшення рекомендується здійснювати двоступінчасту систему очищення (рис. 11.7, *б*). За цією схемою проводиться попереднє озонування відпрацьованою озоноповітряною сумішшю, що містить  $\sim 2$  мг/л озону. В другому реакторі відбувається остаточне окислення домішок. За схемою на рис. 11.7, *в* процес ведеться також у двох реакторах. У перший подається 80–90 % загальної кількості стічних вод, а остаток – у другий реактор. Озоноповітряна суміш проходить послідовно реактори. Концентрація озону в цьому випадку у відпрацьованих газах не перевищує 0,01 % (мас.).

Для озонування промислових стічних вод використовують апарати різної конструкції. Схеми деяких з апаратів показані на рис. 11.8. Можуть бути використані також насадні та тарілчасті колони та колони з механічним дисперсіюванням озону.

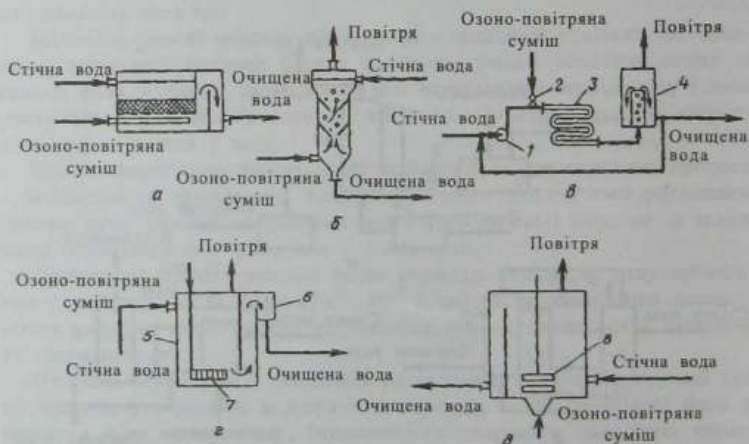


Рис. 11.8. Контактні апарати для озонування:

- а* – з насадкою; *б* – барботажна колона з тарілками; *в* – із змієвиковим реактором; *г* – барботажна колона з пористою пластиною; *д* – колона з механічним змішувачем турбінного типу; 1 – pompa; 2 – інжектор-змішувач; 3 – змієвик; 4 – повітровідділювач; 5 – контактна камера; 6 – збирна камера; 7 – дифузор; 8 – турбіна

Оскільки озон наближається до сильних отруйних речовин (первершус, наприклад, синільну кислоту), на установках очистки стічних вод озонуванням передбачається стадія очистки відпрацьованих газів від залишків озону.

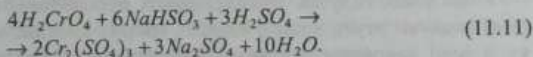
### 11.3. Очистка відновленням

Методи відновлюючої очистки стічних вод застосовують у тих випадках, коли вони містять легковідновлювані речовини. Ці методи широко використовують для видалення зі стічних вод сполук ртуті, хрому, миш'яку.

У процесі очищення неорганічні сполуки ртуті відновлюють до металевої ртуті, що відокремлюють від води відстоюванням, фільтруванням або флотацією. Органічні сполуки ртуті спочатку окисляють з руйнуванням сполук, потім катіони ртуті відновлюють до металевої ртуті. Для відновлення ртуті і її сполук запропоновано застосовувати сульфід заліза, боргідрид натрію, гідросульфід натрію, гідазин, залізний порошок, сірководень, алюмінієву пудру й ін.

Миш'як у стічних водах знаходиться у вигляді кисневмісних молекул, а також у вигляді аніонів тіосолей  $As_2^-$ ,  $AsS_3^{3-}$ . Найбільш розповсюдженим способом видалення миш'яку зі стічних вод є його осад у вигляді важкорозчинних сполук. При великих концентраціях миш'яку (до 110 г/л) метод очищення ґрунтується на відновленні миш'якової кислоти до миш'яковистої діоксидом сірки. Миш'яковиста кислота має невелику розчинність у кислому і нейтральному середовищах і осаджується у вигляді триоксиду миш'яку.

Метод очищення стічних вод від речовин, що містять шестивалентний хром, заснований на відновленні його до тривалентного з наступним осадженням у вигляді гідроксиду в лужному середовищі. Як відновлювачі можуть бути використані активоване вугілля, сульфат заліза (закисного), бісульфат натрію, водень, діоксид сірки, відходи органічних речовин (наприклад, газетний папір), піритний недогарок і ін. На практиці для відновлення найчастіше застосовують розчини гідросульфїту (бісульфїту) натрію:

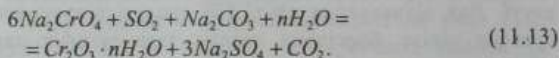


Реакція протікає швидко при  $pH = 3-4$  і надлишку сірчаної кислоти. Для осадження тривалентного хрому застосовують лужні реагенти  $Ca(OH)_2$ ,  $NaOH$  і ін. (оптимальне значення  $pH$  для осадження 8-9,5):



Очищення проводять на установках періодичної або безперервної дії. Добрі результати одержують при використанні як відновлювача сульфату заліза  $\text{FeSO}_4$ . Процес можна проводити як у кислому, так і в лужному середовищі. Витрати  $\text{FeSO}_4$  залежать від рН-середовища і концентрації хрому. Найбільш сприятливі умови проведення процесу: температура  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$  та витрати  $\text{FeSO}_4$  в 1,3 раза більші за стехіометричний. Відновлення діоксидом сірки відбувається за схемою:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$  або  $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Час, необхідний для повного відновлення  $\text{Cr}(\text{VI})$ , залежить від вмісту його у воді. Наприклад, при  $\text{pH} = 3$  для зменшення концентрації  $\text{Cr}(\text{VI})$  в розчині від 30 до 5 мг/л необхідно 1 хв, а від 5 до 0,1 мг/л – 35 хв.

У присутності соди в стічних водах хром повністю видаляється з них:



Процес відновлення проводять при температурі  $90^\circ\text{C}$ . Після відділення осаду фільтруванням у стічних водах залишається тільки сульфат натрію. Осад прожарюють при високій температурі з метою одержання стандартного оксиду хрому.

Як відновлювач можна використовувати і гідросульфід цинку або суміш його з вапном у різних співвідношеннях, а також сполуки, що містять фосфор  $\text{P}(\text{I})$ , природний газ, аміак, деревне вугілля, водень тощо.

Можливе також осадження  $\text{Cr}(\text{VI})$  у вигляді нерозчинних сполук без попереднього відновлення його до  $\text{Cr}^{3+}$ , наприклад, ацетатом барію. У цьому випадку  $\text{Cr}(\text{VI})$  осаджується у вигляді хромату барію. Перевагою цього методу є можливість одночасного очищення стічних вод і від іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### 11.4. Видалення іонів важких металів

У багатьох галузях промисловості переробляють або застосовують різні сполуки ртуті, хрому, кадмію, цинку, свинцю, міді, нікелю, миш'яку й інші речовини, що веде до забруднення ними стічних вод.

Для видалення цих речовин із стічних вод у даний час найбільш поширені реагентні методи очищення, суть яких полягає в переробці розчинних у воді речовин у нерозчинні при додаванні різних реагентів

з наступним відділенням їх від води у вигляді осаду. Недоліком реагентних методів очищення є безповоротна втрата цінних речовин з осадом.

Як реагенти для видалення із стічних вод іонів важких металів використовують гідроксиди кальцію і натрію, карбонат натрію, сульфід натрію, різні відходи, наприклад ферохромовий шлак, що містить (у %):  $CaO$  – 51,3;  $Mg$  – 9,2;  $SiO_2$  – 27,4;  $Cr_2O_3$  – 4,13;  $Al_2O_3$  – 7,2;  $Fe$  – 0,73.

Найбільше використовується гідроксид кальцію. Осадження металів відбувається у вигляді гідроксидів. Процес проводиться при різних значеннях рН.

Значення рН, що відповідають початку осадження гідроксидів різних металів і повному осажденню (табл. 11.1), залежать від природи металів, концентрації їх у розчині, температури, вмісту домішок.

Таблиця 11.1

Значення рН в процесі осадження гідроксидів металів

	Початок осадження	Повне осадження
Залізо $Fe^{2+}$	7.5	9.7
Залізо $Fe^{3+}$	2.3	4.1
Цинк $Zn^{2+}$	6.4	8.0
Хром $Cr^{2+}$	4.9	6.8
Нікель $Ni^{2++}$	7.7	9.5
Алюміній $Al^{3+}$	4.0	5.2
Кадмій $Cd^{2+}$	8.2	9.7

\* При початковій концентрації осаджувачого іона 0,01 моль/л.

\* Значення рН відповідає залишковій концентрації металу  $10^{-5}$  моль/л.

Наприклад, при спільному осажденні двох або декілька іонів металів при рН = const досягається кращих результатів, ніж при осажденні кожного із металів окремо. При цьому утворюються змішані кристали і відбувається адсорбція на поверхні твердої фази іонів металів, завдяки чому досягається повніша очистка від деяких металів.

*Очистка від сполук ртуті.* Стічні води, забруднені ртуттю та її сполуками, утворюються в інших процесах електролізу з використанням ртутних електродів, на ртутних заводах, у деяких гальванічних

виробництвах, при виготовленні барвників, вуглеводів, на підприємствах, які використовують ртуть як каталізатор.

У виробничих стічних водах може бути присутня металева ртуть, її неорганічні сполуки.

Неорганічні сполуки ртуті: оксид –  $HgO$ , хлорид –  $HgCl_2$ , сульфат –  $HgSO_4$ , сульфід (кіноварь) –  $HgS$ , нітрат –  $Hg(NO_3)_2$ , ціанід –  $Hg(CN)_2$ , тиоціанат –  $Hg(NCS)_2$ , ціанат –  $Hg(OCN)_2$  і інші. В неорганічних сполуках токсичні здебільшого іони  $Hg^{2+}$ , тому найбільш небезпечними є добрерозчинні і легкодисоціюючі солі.

Органічні сполуки ртуті застосовують при консервації деревини, при синтезі металоорганічних сполук як отрутохімікати, для захисту пластичних матеріалів, паперових мас і текстилю, казеїнових клеїв від плісняви та грибків. У водоймах ртуть під впливом органічних сполук, утримуючись в природних водах, перетворюється в сильнотоксичні сполуки. Гранично допустима концентрація ртуті у водоймах дорівнює 0,005 мг/л.

Металева ртуть може бути вилучена зі стічних вод у процесі відстоювання або фільтрування. Частинки, що пройшли з фільтратом або не встигли осісти, окисляють хлором або  $NaOCl$  до  $HgCl_2$ . Потім воду обробляють відновлювачем ( $NaHSO_4$  або  $Na_2SO_3$ ) для їх видалення і зв'язування залишків вільного хлору. Ртуть осаджують сульфідом натрію з наступним коагулюванням сульфиду ртуті, що утвориться, хлоридом заліза. Очищення може бути здійснене змішаною сіллю – сульфідом заліза і сульфатом барію.

Для виділення зі стічних вод ртуті використовують методи відновлення: сульфідом заліза, гідросульфідом натрію, гідразинном, залізним порошком, газоподібним сірководнем тощо. Широко вивчаються сорбційні методи очистки від ртуті. Досить ефективним є іонний обмін з вінілпіридіновими сорбентами, ємність яких доходить до 40 %. Найбільш розповсюдженим способом видалення розчинних у воді сполук ртуті є перехід їх у важкорозчинний сульфід ртуті й його осадження.

Добуток розчинності  $HgS$  у воді дорівнює  $1,6 \cdot 10^{-52}$ , що відповідає залишковій концентрації в розчині, яка дорівнює  $2,5 \cdot 10^{-21}$  мг/л. Для осадження  $Hg$  у стічній воді спочатку додають сульфід натрію, гідросульфід натрію або сірководень. Потім обробляють воду хлоридами натрію, калію, магнію, кальцію або сульфідом магнію в кількості 0,1 г/л. У цих умовах сульфід ртуті осаджується у вигляді гранул. Для



видалення тонкодисперсних колоїдних часточок сульфїду ртутї доцїльно додавати коагулянти  $Al(SO_4) - 18H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  тощо.

Осад сульфїду ртутї відокремлюють від стїчних вод на вакуум-фїльтрах або фїльтр-пресах. Віддїлення Hg до залишкової концентрацїї 0,001 мг/л можна забезпечити і на вугільних фїльтрах. Відпрацьоване вугїлля, що мїстить сульфїд ртутї, спалюють у печї або пїддають обробцї для рекуперацїї ртутї. Для видалення з розчинїв сполук ртутї можна використовувати і свїжоосаджений сульфїд залїза, що одержують при взаємодїї іонїв  $S^{2-}$  з  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  або  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . Для очистки може бути застосована і сумїш сульфїду залїза із сульфатом барїю при надлишку сульфїду залїза. Розчиненї неорганїчні сполуки ртутї можна відновлювати до металевої ртутї з наступним видїленням з води.

Крім методїв осадження для очищення стїчних вод від неорганїчних сполук ртутї, можуть бути використанї і сорбцїйнї методи.

Вивчено процес утворення амальгам ртутї в електричному полї. Спосїб придатний для очищення стїчних вод, що мїстять від 0,01 до 100 мг/л сполук ртутї. У цьому процесї стїчна вода фїльтрується через шар скляних кульок, покритих мїддю або цинком. Кульки є катодом, а зовнїшнїй корпус апарата – анодом. При регенерацїї фїльтруючого завантаження роблять переполюсування електродїв.

Органїчні сполуки ртутї спочатку руйнують окислюванням, наприклад, газоподїбним хлором. Пїсля видалення надлишку хлору катїони ртутї відновлюють до металевої або переводять у важкорозчиннї сульфїди з наступним видаленням осаду.

*Очищення від сполук цинку, мїди, нїкелю, свинцю, кадмїю, кобальту.*  
Солї цих металїв мїстяться в стїчних водах гїрничозбагачувальних фабрик, металургїйних, машинобудївних, металообробних, хїмїчних, хїміко-фармацевтичних, лакофарбових, текстильних і ін. заводїв.

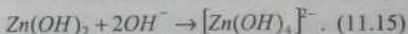
При обробцї кислих вод оксидом кальцїю і гїдроксидом натрїю іони зазначених важких металїв, що мїстяться в стоках, зв'язуються в важкорозчиннї сполуки. Сполука солей залежить від рН-середовища. Так, при рН = 7 осаджується гїдроксид-сульфат цинку сполуки  $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ , а при пїдвищеннї рН до 8,8 складу осаду вїдповїдає формула  $ZnSO_4 \cdot 5Zn(OH)_2$ . У сильнолужному середовищї тверда фаза являє собою в основному гїдроксид.

При обробцї стокїв, що мїстять солї цинку, гїдроксидом натрїю дозування реагенту необхідно проводити при суворому контролї за рН оброблюваного стоку для того, щоб не створити умов для розчи-

нення амфотерних гідроксидів. Виділення катіонів  $Zn^{2+}$  лугами полягає у переведенні їх у важкорозчинний гідроксид цинку:

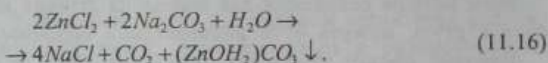


Проведення розчинності гідроксиду цинку становить  $(7,1-10)^{-18}$ , початку випадання в осад відповідає  $pH = 5,4$ . При  $pH = 10,5$  починається розчинення амфотерних гідроксидів цинку, а при досягненні  $pH = 12$  відбувається утворення комплексу:



Виходячи з цього очищення варто проводити при  $pH = 8-9$ . У цих умовах відбувається максимальне осадження гідроксиду цинку.

При дії соди на стічні води, що містять солі цинку, утворюються гідрокарбонати:



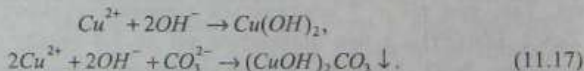
При значеннях  $pH$  від 7 до 9,5 утвориться основний карбонат складу  $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ , починаючи з  $pH = 10$  частка гідроксиду зростає.

Хоча осадження основних карбонатів починається при більш низьких значеннях  $pH$ , ніж відповідних гідроксидів, витрата соди на осадження вища, ніж при використанні їдкого натру або вапна. Це пояснюється тим, що при осадженні важких металів содою процес йде через стадію утворення гідрокарбонатів і для завершення реакції необхідний надлишок реагенту.

Виділення діоксиду вуглецю в результаті осадження содою веде до того, що пухирці газу обліплюють частинки осаду і піднімають їх, допомагаючи частинкам осаду випливати у відстійниках. Газ необхідно видаляти продуванням його повітрям по досягненні  $pH = 4,5$ .

До недоліків їдкого натру та соди як реагентів варто віднести також їх відносно високу вартість і дефіцитність.

Очищення стічних вод від міді пов'язане з осадженням її у вигляді гідроксиду або гідроксид-карбонату:



Осадження гідроксиду міді відбувається при  $pH = 5,3$ .

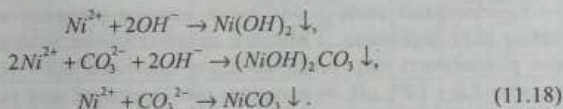
Розчинність гідроксид-карбонату міді мізерно мала, тому найбільш вигідно осаджувати мідь у вигляді основного карбонату. Для цього в розчині нейтралізуючого агента необхідно мати одночасно як гідро-

кисидні, так і карбонатні іони. Отже, застосування для осадження міді тільки лугів або вапна вищого сорту, що дають гідроксиди-іони, недоцільне. Кращим реагентом для очищення стічних вод від катіонів міді є вапно III сорту, що містить «недопал» ( $CaCO_3$ ).

Можливий процес добування міді зі стічних вод осадженням фероціанідом калію. Цей реагент може бути використаний і для осадження інших іонів важких металів.

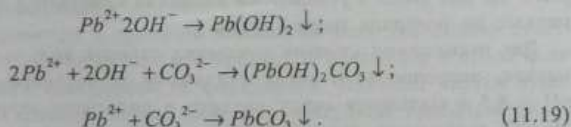
Для видалення зі стічних вод міді і кадмію розроблений процес контактування їх з діоксидом сірки або сульфітами та порошокподібним металом, наприклад, цинком або залізом. При цьому метал відновлює сульфіти до сульфідів, що утворюють з важкими металами важкорозчинні сульфіді. При  $pH = 2$  і температурі стічних вод  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , при яких проводиться процес, досягається високий ступінь очищення.

Очищення стічних вод від нікелю полягає у видаленні його з розчину у вигляді важкорозчинних сполук:



Осадження гідроксиду нікелю починається при  $pH = 6,7$ . Проведення розчинності  $Ni(OH)_2$  дорівнює  $2,0 \cdot 10^{-15}$ . Так само, як і для міді, концентрація катіонів нікелю надзвичайно залежить від  $pH$ : при  $pH = 8,0$  вона становить  $23,5$  мг/л, а при  $pH = 9,5$  – тільки  $0,5$  мг/л. Добуток розчинності карбонату нікелю вищий, ніж гідроксиду, і дорівнює  $6,6 \cdot 10^{-9}$ . Розчинність гідроксид-карбонат-нікелю практично дорівнює нулю, тому для найбільш повного видалення нікелю найкраще (так само, як і для міді) застосовувати вапно III сорту, що містить  $CaCO_3$ .

Катіони свинцю, що містяться в розчині, переводять в осад у вигляді однієї з трьох важкорозчинних сполук.



Початку випадання в осад гідроксиду свинцю відповідає  $pH = 6,0$ . Добуток його розчинності дорівнює  $1,1 \cdot 10^{-20}$ , карбонату свинцю –  $1,0 \cdot 10^{-13}$ . Основний карбонат свинцю у воді нерозчинний. Наведені дані показують, що для очищення від свинцю можна застосувати всі

три методи. Найбільш дешевим з них є одержання карбонату свинцю з використанням як реагента-осаджувача вапняку, крейди, мармуру. Завдяки тому, що вони є твердими мінеральними породами, їх можна застосувати як наповнювачі фільтрів, через які профільтровують очищені стоки.

Слід зазначити, що при збільшенні  $pH > 7$  ефект очищення від іонів свинцю значно підвищується внаслідок появи гідроксид-іонів поряд з карбонат-іонами й утворення гідроксид-карбонату свинцю. Найбільший ступінь очищення досягається при  $pH = 9,5$ . Звичайно фільтри наповнюють матеріалами у вигляді шматків діаметром 10–80 мм. Швидкість фільтрації води приймають такою, що дорівнює 5 м/год. При висоті шару доломіту на фільтрі 1 м ступінь очищення стічних вод від  $Pb^{2+}$  становить 90 %. Технологія очистки вапняним молоком зводиться до введення його в стічну воду в необхідній кількості і виділення осаду, що випав.

Концентрації іонів кобальту та кадмію в стоках звичайно надзвичайно малі порівняно із вмістом катіонів інших важких металів. Добуток розчинності гідроксиду кобальту дорівнює  $6,3 \cdot 10^{-15}$ , а гідроксиду кадмію  $2,2 \cdot 10^{-14}$ ,  $pH$  середовища при випаданні цих гідроксидів в осад відповідно дорівнює 6,7–7,7 та 7,2–8,2. Тому при обробці стоків вапняним молоком вони можуть бути максимально очищені від розчинених солей кобальту і кадмію.

Незважаючи на те, що в стічних водах звичайно містяться катіони декількох металів, застосування для видалення кожного з них специфічного осаджувального методу неможливе. Тому стічну воду обробляють звичайно гідроксидом кальцію (вапняним молоком), що готується з вапна III сорту; при цьому відбувається одночасне осадження катіонів важких металів у вигляді гідроксолей, гідроксидів і карбонатів. Встановлено, що при спільному осадженні декількох металів досягаються кращі результати, ніж при осадженні кожного з металів окремо. Це пов'язано з утворенням змішаних кристалів і адсорбцією іонів металів на поверхні твердої фази.

Для підвищення ступеня очищення стічних вод, що містять важкі метали, запропоновано після осадження їх гідроксидів вапном при  $pH = 8,5$  і відділення осаду вводити в прояснену стічну воду розчин  $Na_2SiO_3$  у кількості, яка у 5–30 разів перевищує стехіометричну норму. Після відділення осаду стічна вода з невеликим вмістом іонів важких металів може бути повернута в систему оборотного водопостачання.

Обробка стічних вод лужними реагентами дозволяє знизити вміст важких металів у розчині до величин, які можна порівняти із ГДК для

водойм санітарно-побутового користування. Однак коли потрібне глибоке очищення, наприклад, при безпосередньому скиданні в рыбогосподарські водойми, очищення лужними реагентами не дає необхідного ефекту.

Більш глибоке очищення від важких металів досягається при обробці стічних вод сульфідом натрію. Це пов'язано з тим, що розчинність сульфідів важких металів значно менша за розчинність будь-яких інших важкорозчинних сполук – гідроксидів і карбонатів (табл. 11.2).

Таблиця 11.2

Добуток розчинності гідроксидів і сульфідів міді, нікелю, цинку та свинцю

Катіони	Сполуки	Добуток розчинності	
		гідроксидів	сульфідів
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2; \text{CuS}$	$5,1 \cdot 10^{-20}$	$8,5 \cdot 10^{-45}$
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2; \text{NiS}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-24}$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2; \text{ZnS}$	$7,1 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-24}$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2; \text{PbS}$	$1,1 \cdot 10^{-20}$	$3,3 \cdot 10^{-28}$

Осадження сульфідів відбувається при більш низькому значенні рН, ніж гідроксидів і карбонатів. Наприклад, сульфід цинку осаджується при рН = 1,5, сульфід нікелю та кобальту – при рН = 3,3.

Для видалення невеликих кількостей іонів важких металів можна використовувати пірит. Процес можна проводити фільтруванням стічної води через гранульований пірит або безпосереднє введення порошку в стічну воду. Крім піриту для цієї мети можна використовувати сульфід будь-якого іншого нетоксичного металу, добуток розчинності якого більший за добуток розчинності сульфиду металу, що видобувається зі стічної води.

Оскільки гідроксиди і сульфідні важких металів утворюють стійкі колоїдні системи, для інтенсифікації процесу їх осадження в стічній воді необхідно вводити коагулянти та флокулянти. Колоїдні частки сульфідів мають негативний заряд, тому для коагуляції сульфідів використовують електроліти з багатозарядними катіонами – звичайно сульфати алюмінію або тривалентного заліза. При коагуляції гідроксидів потрібен електроліт з багатозарядними аніонами, тому що колоїдні частки заряджені позитивно. Добрими коагулянтами гідроксидів є сульфат-іони. Крім електролітної коагуляції на практиці часто викорис-

товують взаємну коагуляцію колоїдних розчинів із протилежним зарядом часток.

Для прискорення процесу коагуляції застосовують флокулянти, в основному поліакриламід. Додавання його в кількості 0,01 % від маси сухої речовини збільшує швидкість випадання осадів гідроксидів металів у 2–3 рази.

Вище було відзначено, що реакції заміщення протікають у визначеному діапазоні рН. Для повного осадження металів не потрібно доз реагентів, що перевищують стехіометричну кількість. Оскільки реакції протікають стехіометричним співвідношенням, їхня кінетична модель може бути отримана безпосередньо з рівняння реакції.

Реакції нейтралізації мають перший порядок:

$$dc/d\tau = -kc, \quad (11.20)$$

де  $c$  – концентрація солі металу;  $\tau$  – час реакції;  $k$  – константа швидкості реакції.

Схема реагентної очистки стічних вод від іонів важких металів з відділенням осаду показана на рис. 11.9.

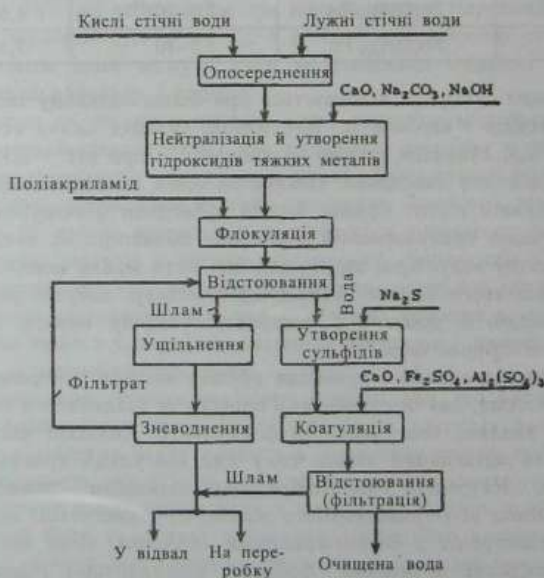


Рис. 11.9. Схема реагентної очистки стічних вод від іонів важких металів

Недоліком такого очищення є утворення великої кількості важко-зневоднюваного шламу. Крім того, очищена вода містить велику кількість солей кальцію, тому її важко використовувати в зворотному водопостачанні. Виходячи з цього запропоновано обробляти стоки після відстоювання послідовно хлоридом кальцію і содою. При цьому відбувається взаємне осадження карбонатів металів з карбонатом кальцію. Створені кристалічні осадки карбонатів металів мають незначний обсяг та легко зневоднюються. Одночасно відбувається пом'якшення стічної води стоку, що створює можливість використання її в системі зворотного водопостачання.

### 11.5. Очищення від сполук миш'яку

Гранично допустима концентрація миш'яку у водоймах дорівнює 0,05 мг/л. Для очищення стічних вод від миш'яку застосовують реагентні, сорбційні, електрохімічні, екстракційні й інші методи. Вибір методу залежить від форми розчиненого миш'яку, сполуки, кислотності й інших показників води.

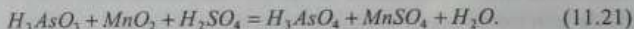
Для очищення великих обсягів води з високим вмістом миш'яку практичне застосування знайшов метод хімічного осадження у вигляді важкорозчинних сполук (арсенати й арсеніти лужноземельних та важких металів, сульфідів та триоксид миш'яку).

Для очищення від кисневмісних сполук миш'яку широко застосовують вапняне молоко. При цьому залежно від сполуки стічних вод і умов очищення (рН, температура, витрата реагенту) випадають в осад арсенати й арсеніти різного складу. Присутність у стічних водах іонів важких металів підвищує ступінь очищення від миш'яку, тому що відбувається осадження арсенатів і арсенітів цих металів.

Із сильноокислих розчинів миш'як осаджують сульфідом натрію, сірководнем. Очищення сульфідно-лужних стічних вод від миш'яку, що входить до складу аніонів тіосолей, проводять сульфатом заліза (залізним купоросом).

Сполуки п'ятивалентного миш'яку відділяються із стічних вод краще, ніж тривалентного. Крім того, збереження осадів, що містять п'ятивалентний миш'як, дешевше, тому що він менш токсичний і менш розчинний. Виходячи з цього сполуки тривалентного миш'яку перед осадженням окисляють до п'ятивалентного. Як окислювачі використовують хлорне вапно, хлор, гіпсохлоридну пульпу, пероксид водню, азотну кислоту, озон, піролюзит і ін.

Піролюзит – природний матеріал, що складається в основному з діоксиду марганцю, широко використовують для окислення тривалентного миш'яку. У кислому середовищі процес протікає в такий спосіб:



Оптимальний режим окислення: витрата  $MnO_2$  – чотириразова у порівнянні зі стехіометричним, кислотність розчину 30–40 г/л сірчаної кислоти, температура 70–80 °С, час окислення 3 год. Після окислення миш'яку здійснюється його осадження у вигляді арсеніту марганцю при нейтралізації гідроксидом кальцію (вапняним молоком) до рН = 6–9. Потім осад відфільтровують та зберігають у водонепроникних траншеях.

Стоки з невеликою концентрацією миш'яку окисляють шляхом фільтрування води через шар піролюзиту. Осадження здійснюють вапняним молоком у присутності фосфат-іонів.

Крім окисної здатності, піролюзит має сорбційні властивості. Величина сорбційної ємності його по трьох- і п'ятивалентному миш'яку дорівнює відповідно 12,6 і 29,9 мг/л. При збільшенні рН розчину кількість сорбуючого миш'яку на піролюзиті й окисній здатності його зменшуються. У кислих середовищах (рН < 1) сорбційна здатність зменшується, а окисна зростає.

Наявні в стічній воді інші катіони й аніони, сорбуючись на піролюзиті, погіршують його окисну здатність.

Окисна здатність діоксиду марганцю поступово знижується в результаті процесів сорбції та залучення поверхні зерен піролюзиту. Для активації піролюзит обробляють концентрованою сірчаною кислотою або їдким натрієм. Кислота менше дисорбує миш'як, але повніше розчиняє шлам, що утворюється на поверхні піролюзиту.

## 11.6. Очищення від солей заліза

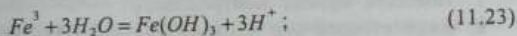
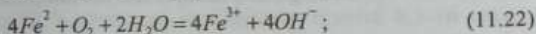
У природних водах вміст заліза коливається від 0,01 до 26 мг/л. Крім того, залізо утримується в стічних водах хімічних, металургійних, машинобудівних, металообробних, нафтохімічних, текстильних, хіміко-фармацевтичних та інших виробництва. При вмісті заліза більше 1 мг/л вода набуває бурого кольору. При русі такої води по трубопроводах на їхніх стінках відкладаються сполуки заліза і залізобактерії, зменшуючи площу поперечного перерізу трубопроводу.



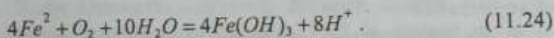
У водоймах ГДК солей заліза в перерахунку на  $Fe^{2+}$  дорівнює 0,5 мг/л. Водночас на деяких виробництвах технічна вода і вода, що знаходиться у трубопроводах не повинна містити сполук заліза більше 0,05 мг/л, наприклад, на виробництвах капрону, нейлону, целофану, натурального та віскозного шовку, кіноплівки, електроніки, напівпровідників тощо. Для зазначених виробництв потрібне ретельне очищення природних та стічних вод від сполук заліза.

Для знезалізнення вод застосовують аерацію, реагентні методи, електродіаліз, адсорбцію, зворотний осмос.

У процесі відбувається окислення двовалентного заліза в тривалентне. Реакції окислення у водному розчині відбуваються за схемою:



або сумарно:

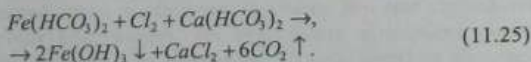


На окислення 1 мг двовалентного заліза витрачається 0,143 мг кисню. Для забезпечення високої швидкості хімічної реакції вміст кисню у воді повинен бути 0,5–0,9 мг на 1 мг заліза.

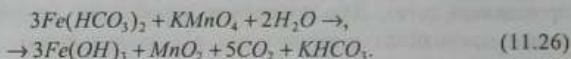
Процес аерування здійснюють у вентиляційній градирні. Якщо необхідно збагачувати воду киснем і видаляти частину вільного оксиду вуглецю, використовують градирні з хордовою насадкою, конструкція якої являє собою щити із дощок. Для приблизної оцінки розмірів градирні можна виходити із наступного: витрата води на 1 м<sup>2</sup> площі градирні – 40 м<sup>3</sup>, витрата повітря – 7 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> води. Використання другої насадки недоцільне, оскільки може статися її закупорка сполуками заліза. Після аерування необхідно відділити осад гідроксиду заліза. З цієї метою використовують процеси відстоювання і фільтрування.

При високому вмісті заліза у воді аераційним методом його повністю видалити неможливо, тому застосовують реагентні методи. З цієї метою застосовують хлор, хлорат кальцію (хлорне вапно), перманганат калію, озон, оксид кальцію (вапно), карбонат натрію (соду) та інші. Реагенти дозуються у воду перед освітлювачами або відстійниками.

При взаємодії з хлором відбувається наступна реакція:



Швидкість цієї реакції збільшується з підвищенням рН. На окислення 1 мг двовалентного заліза витрачають 0,64 мг  $Cl_2$ . При використанні хлорату кальцію його беруть у вигляді 1–2 %-го розчину, який дозують безпосередньо у стічну воду, окислення двовалентного заліза перманганатом калію відбувається за рівнянням.



Якщо залізо міститься у воді у вигляді органічних сполук або колоїдних частинок, застосовують озонування.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Поясніть процес нейтралізації.
2. Яких стічних вод проводиться нейтралізація димовими газами?
3. Що таке пероксид водню та для чого ця рідина може бути використана?
4. Як проводиться очищення стічних вод піролюзитом?
5. Дайте характеристику газу-озону.
6. Які матеріали газ-озон не окислює?
7. При якій температурі газ-озон перетворюється в нестійку рідину?
8. Якими шляхами можна проводити нейтралізацію?
9. Скільки розрізняють видів кислото-вмістних стічних вод?
10. В яких випадках і для чого застосовують вапняне молоко?
11. В яких випадках застосовують при очищенні стічних вод газ-озон?
12. Опишіть конструкцію вентиляційної градири.

# ЛІТОСФЕРА

## 12. ЗАБРУДНЕННЯ І ЗАХИСТ ЛІТОСФЕРИ

### 12.1. Склад літосфери та її антропогенне порушення.

#### Літосфера – зовнішня кам'яна оболонка

Літосфера – Земля, яка охоплює зовнішню тверду оболонку земної кори завтовшки 6-10 км під океанами та на континентах досягає товщини до 80 км. Земна кора складається з гірських осадових, магматичних і метаморфічних порід. Частка різних гірських порід у земній корі неоднакова до 70 % припадає на базальти, граніти й інші породи, близько 17 % – на перетворені тиском і високою температурою і лише 12 % – припадає на осадові породи. На континентах переважають граніти, а під океанами – базальти. Літосфера становить близько 1 % всієї маси Землі. Вісім елементів – кисень, кремній, водень, алюміній, залізо, магній, кальцій, натрій – утворюють 99,5 % земної кори. На континентах земна кора складається із трьох шарів: перший шар – осадові породи; другий – гранітоцейсові, третій – базальтовий шар. Під океанами кора “океанічного типу” складається із двох шарів: осадові породи накладені просто на базальтах, гранітоцейсовий шар відсутній.

У межах літосфери у різних місцях земної кори постійно відбуваються динамічні фізико-географічні процеси (зсуви, селі, обвали, ерозія, землетруси, виверження вулканів), які мають величезне значення для формування екологічної ситуації на різних континентах Земної кулі. Живі організми в літосфері можуть проживати на глибині до 3 км.

Актуальність вивчення літосфери завдячена тим, що літосфера є супервидовищем усіх мінеральних ресурсів, одним з основних об'єктів антропогенної діяльності, через значні зміни якої розвивається глобальні процеси екологічної кризи. У верхній частині континентальної літосфери накладені тонким шаром на осадові породи розвинені ґрунти, адже до складу літосфери входять два найголовніші компоненти – надра та ґрунти.

Ґрунт – тонкий верхній шар континентальної земної кори, один із найголовніших ресурсів планети, гігантська екологічна система, яка суттєво впливає на розвиток і функціонування біосфери. Ґрунт складається з твердих мінеральних і органічних частинок. Він має специфічні генетико морфологічні властивості, які створюють відповідні умови для росту та розвитку рослин і їх родючості. Ґрунти виникли одночас-

но з живою речовиною і розвивалися під впливом діяльності рослин, тварин та мікроорганізмів, поки не стали цінним для людини родючим субстратом. В залежності від кліматичних, геологічних та географічних умов ґрунти не однакової товщини і мають товщину від 15 см до 3 м. На Україні налічується багато різновидів ґрунтів, які відрізняються між собою мінералогічним складом, вмістом гумусу та поживних елементів, фізичними та хімічними властивостями, родючістю, придатністю до лісоагропромислового сільськогосподарського використання.

З метою раціонального використання земель здійснюється їх великомасштабне дослідження, складаються ландшафтні карти та визначаються характеристики всіх ґрунтів, що дає змогу виробити правильний підхід до використання, обробітку та удобрення ґрунтів, організації сівозмін, а також захист рослин та насаджень.

Внаслідок гірничодобувних робіт, промислової та житлової забудови, будівництва автомобільних і залізничних шляхів щороку втрачається до 70 тис. км<sup>2</sup> орної землі. За рахунок зрошення в усьому світі заболочується й засолюється від 30 до 80 % земель, що призводять до втрат для сільського господарства 2–3 тис. км<sup>2</sup> ріллі. Кожні 10 років людство втрачає близько 7 % верхнього шару ґрунту внаслідок вітрової та водної ерозії [50].

Ерозією (лат. *erosio* – роз'їдання) називають порушення ґрунту й гірських порід потоками води або вітру, а також внаслідок механічного впливу. Ерозію поділяють на водну, вітрову (дефляцію), іригаційну, промислову, берегову та ін. Ерозія призводить до зниження родючості ґрунту, його порушення і в кінцевому підсумку – до повного знищення. Залежно від характеру й швидкості процесу руйнування верхніх шарів ґрунту та материнської породи розрізняють геологічну та прискорену ерозію. Геологічна ерозія пов'язана з еволюцією Землі і відбувається повільно в природних умовах, не завдаючи особливої шкоди родючості ґрунту. Прискорена ерозія зумовлена переважно антропогенною діяльністю. Вона може бути спричинена безконтрольним вирубуванням лісів, непомірним випасанням худоби, розорюванням схилів, ущільненням ґрунту під час обробітку, технологією вирощування польових культур, будівництвом трубопроводів та шляхів, незадовільною технологією меліоративних робіт тощо. Щодня на Землі внаслідок ерозії втрачається 3200 га родючих ґрунтів.

Внаслідок ерозії в ґрунтах зменшується вміст фосфору, азоту, калію та інших мікроелементів. Під час пилових буревіїв з кожного гектара ріллі виноситься 30 кг азоту, 22 кг фосфору і понад 30 кг калію. Ерозія й засолення призводять до посухи та спустошення земель. Усе це

зумовлює зменшення врожайності та втрату родючих ґрунтів. Особливе занепокоєння викликає стан українських чорноземів. Україна має найбільші в світі запаси чорнозему, який є національним багатством. Освоєність земельного фонду в країні досягла 70 %, чого не має жодна з промислово розвинених країн.

Відтворення ґрунтів відбувається в природі впродовж тривалого часу. Так, для утворення чорнозему завтовшки один метр у лісостеповій зоні України потрібно близько 7000 років. Отже, втрата ґрунтів є величезною загрозою для існування прийдешніх поколінь, що ставить під сумнів подальший розвиток нашої цивілізації.

Внаслідок антропогенної діяльності та посух відбувається спустошення, що призводить до виснаження аридних та напіваридних екосистем. Спустошені території не самовідновлюються. Є велика кількість наочних прикладів екологічних катастроф, які були наслідком непродуманого господарської діяльності. Вони мають стати уроком та пересторогою для всього людства.

Надри Землі – частина природного середовища, яка знаходиться під ґрунтами, включаючи мінерали, елементи і гірські породи, які виходять на поверхню землі.

Надра – мінеральна основа промисловості та господарювання людини, адже для людини надра – це об'єкт добування усіх необхідних корисних копалин, усіх мінеральних цінностей (паливних, рудних, нерудних, природних будівельних матеріалів і ін.).

З появою людини на планеті Земля велику роль у глобальній екосистемі почали відігравати взаємовідносини суспільства і природи. Порушення поверхні літосфери починається з найменшого – з будівництва житла, коли необхідно вирівнювати поверхню і закладати фундамент. Завдяки цьому впливу на природу його масштаби збільшувалися так швидко, що людство поступово перетворюється на потужну геологічну силу, яка впливає на природні процеси. Зростання значних порушень відбулося після 1950 р., коли в усьому світі відбувався швидкий процес урбанізації, який призвів до збільшення чисельності населення в тому числі і міського.

Чисельність населення земної кулі невинно зростає, а площа поверхні суходолу всіх континентів та островів налічує близько 148 млн км<sup>2</sup>. Біля 30 % цієї площі вкрито лісами, а на 31 % ведеться сільськогосподарське виробництво. З розвитком науки і техніки інтенсивно зростає антропогенний вплив на літосферу.

Все це призвело до інтенсивного розвитку господарської інфраструктури, що супроводжується серйозними змінами поверхні літо-

сфери. Будуються залізниці, автомобільні шляхи, прокладаються нафто- та газопроводи, лінії електропередач та зв'язку, інші будівельні інженерні споруди – це дає інтенсивне навантаження впершу чергу на літосферу.

Побудовані канали великої протяжності, сітки дрібних каналів, водосховищ, а також дренажні системи. У сітках каналів, як зрошувальних, так і дренажних, які в більшості своїй не облицьовані, відбуваються активні ерозійні процеси.

В більшості осушених землях спостерігається осідання ґрунту в результаті згоряння торфу і руйнування підземних дренажних систем.

Перекриття русла річки греблями є порушенням літосфери практично по всій довжині ріки, оскільки водосховище змінює баланс стоку наносів, значна частина яких затримується у верхній частині греблі. [44]

Поверхня літосфери порушується під час гірських розробок, створення кар'єрів, розрізів, шахт, під'їзних шляхів до них.

Крім цього у світі відбувається великомасштабне втручання людини в систему водо-, нафто- та газонних горизонтів літосфери, які розташовані на різних глибинах. Корисні копалини можна розділити на 3 групи: не відновлювані, відновлювані в далекому майбутньому та відновлювані порівняно швидко.

До першої групи відносять родовища, які виникли в результаті кристалізації мінералів безпосередньо в надрах Землі.

До другої групи відносять такі корисні копалини, як пісок, глина, гравій та інші.

До третьої групи відносять вугілля, нафту, газ та інші горючі копалини. Більшість із них пов'язані з розвитком біологічних форм на поверхні Землі і наступним їх захороненням у надрах.

Тому для зменшення втрат корисних копалин та охорони надр потрібно проводити повне розвідування родовищ з тим, щоб території, в надрах яких знаходяться родовища корисних копалин, не були забудовані або в їх зоні не були створені водосховища. Після завершення експлуатації родовищ слід обов'язково виконувати рекультиваційні роботи.

Заощадити мінеральні ресурси можна за рахунок істотного вдосконалення технології видобутку корисних копалин: свердловини гідродобування й вилучення, підземні виплавлення сірки та газифікація вугілля тощо. Потрібно застосовувати технології комплексної переробки сировини, вилучаючи всі корисні копалини (інгредієнти), а пусту породу використовувати як будівельний або закладний матеріал. Пусті

породи з вугільних та інших шахт використовують для будівництва шляхів, гідротехнічних дамб, виробництва будівельних блоків, заповнення відпрацьованих штолень, штреків і кар'єрів. З порід, які раніше складувалися, почали виготовляти щебінь, цемент, скло, силікатну цеглу, вогнетриві й формувальні матеріали. На підприємствах кольорової металургії з руд поряд з основними металами почали додатково видлучати сполуки ще 60 елементів (селен, індій, телур, вісмут, кобальт та ін.).

Суттєво зменшити споживання руд можна за рахунок вилучення корисних речовин із відпрацьованих газів, пилу та стічних вод. З цих відходів добувають сірку, ванадій, цинк, свинець, молібден та рідкісні метали.

Якщо взяти до уваги той факт, що всі компоненти біосфери тісно пов'язані і взаємозумовлені, то стає очевидним, що непродумане й безконтрольне забруднення ґрунтів, повітря та природних вод калобіотиками, що здатні мігрувати трофічними ланцюгами і накопичуватися в живих організмах, може в кінцевому результаті призвести до незворотних змін, які загрожують існуванню людини як виду.

Ще один шлях порушення літосфери геологорозвідувальні роботи, які супроводжуються копанням шурфів, бурінням малих свердловин, вибухами поверхневих зарядів при проведенні систематичної розвідки. При регіональних дослідженнях вага зарядів досягає 1000 кг, і як наслідок – ушкодження літосфери сягає 100-метрової глибини.

Порушення літосфери приводить, як правило, до активізації небезпечних стихійних природних явищ, таких як зсуви, завали, просідання ґрунту, створення умов для формування снігових лавин, сприяння збільшенню поверхневого стоку, змінюються умови інфільтрації і рух флюїдів у ґрунті, порушуються біоценотичні взаємозв'язки ґрунтових організмів. Під впливом антропогенних факторів відбуваються зміни у природі. Завойовуючи природу, людство значною мірою підірвало природні умови власної життєдіяльності.

## 12.2. Джерела забруднення літосфери

Джерела забруднення навколишнього природного середовища поділяють на антропогенні та природні. До природних джерел забруднення відносять: пил рослинного, і вулканічного та космічного походження, а також пил, що виникає в зв'язку з вітровою ерозією ґрунтів, дими, попил, сажа та гази, виверження вулканів і лісових та степових пожеж. Природні джерела забруднення практично не впливають на умови життя людей і мають короточасний стихійний характер.

Під впливом природних процесів які відбуваються в космосі та земній корі і супроводжуються стихійними лихами (падіння метеоритів, землетруси, буревії, повені, тощо) руйнуються природні ландшафти, знищуються сільськогосподарські угіддя, тисячі гектарів лісу. В результаті у великій кількості гинуть представники флори та фауни, що призводять до значних матеріальних втрат [52].

Надра Землі стали не тільки джерелом добування корисних копалин, але й місцем захоронення корисних відходів виробництва, сховищем видобутих нафти й газу, місцем проведення підземних ядерних випробувань, будівництва підземних споруд та тунелей, прокладання транспортних комунікацій.

Останнім часом високими темпами зростає чисельність населення Землі, що призвело до зростання споживання енергетичних та інших матеріальних природних ресурсів, а відтак до забруднення літосфери.

Значними забрудниками літосфери є житлово-комунальне господарство та військово-промисловий комплекс. Житлово-комунальне господарство здійснює інтенсивне будівництво житла, доріг та інших господарських об'єктів, що пов'язано з відчуженням родючих земель та утворенням величезної кількості будівельного сміття. Середовище забруднюють побутове сміття, харчові відходи, фекалії, непридатні предмети домашнього вжитку.

Значний обсяг забруднень потрапляє в ґрунти та водойми з тваринницьких ферм. В районах свино- та птахоферм природне середовище забруднюється продуктами розкладання й гниття екскрементів (до 2,5 тис. м<sup>3</sup>/добу), шкідливими газами (аміак, сірководень) та органічними кислотами. Проблему ефективної утилізації гною та стічних вод таких комплексів поки що не вирішено.

Внаслідок концентрації великої кількості тварин, незадовільного догляду й умов їх утримання, відсутності кваліфікованих лікарів та ліків часто відбувається масова загибель тварин. Виникають проблеми їх захоронення, які пов'язані з поширенням токсичних і небезпечних забруднень, виникненням епідемій.

До тяжких наслідків призводять техногенні аварії, особливо ті, що пов'язані з виробництвом або транспортуванням токсичних хімічних речовин. Високі концентрації забруднюючих речовин, що потрапляють у довкілля, можуть спричинювати загибель усього живого.

Небезпечним є зменшення площі родючих ґрунтів. Ґрунти, що створювалися природою протягом тисячоліть, у результаті нераціональної господарської діяльності людей виснажуються загрозливими темпами. Внаслідок розорювання, меліорації та широкомасштабного застосуван-



ня в сільському господарстві хімічних препаратів (гербіцидів, інсектицидів тощо) ґрунти деградують та перенасичуються шкідливими речовинами – фосфором, азотом, фтором, стронцієм, ураном (табл. 12.1).

Таблиця 12.1

**Гранично допустимі концентрації деяких політантів  
у ґрунті та рослинних продуктах**

Речовина	ГДК у ґрунті, мг/кг	ДЗК у рослинних продуктах, мг/кг
Прометрин (арборицид)	0,5	0,1–0,25
Хлорап (арборицид)	0,05	–
Хлорофос (інсектицид)	0,5	1,0
Карбофос (інсектицид)	2,0	1,0–3,0
Бензпірен	0,02	–
Свинець	20,0	–
Хром (VI)	0,05	–
Ртуть	2,1	–
Бензол, толуол	0,3	–
Нітрати	130	–
Сірка	160	–
Гексахлорциклогексан (інсектицид)	1,0	1,0
Гама-ізомер гексахлорану (інсектицид)	1,0	2,0
Поліхлорпірен (інсектицид)	0,5	Не допускається
Поліхлоркамфен (інсектицид)	0,5	0,1
Мідь	3,0	–
Нікель	4,0	–
Цинк	23,0	–
Манган	1500,0	–
Ванадій	150,0	–
Кобальт	5,0	–
Кадмій	1,0	–
Гідрогенсульфід	0,4	–

У ґрунтах світу нині нагромаджено близько 150 млрд т азоту, накопичуються також метали (залізо, ртуть, мідь, цинк, хром, свинець та ін.). Ртуть потрапляє в ґрунт із пестицидами та промисловими відходами. Щороку неконтрольовані викиди ртуті становлять близько

5 тис. т. До 25 кг свинцю з кожної тонни видобутого потрапляє у вигляді відходів у навколишнє природне середовище. В результаті зменшуються площі орних земель та їх урожайність.

Прогресивний розвиток індустрії та науково-технічний прогрес призвели як до кількісного, так і до якісного збільшення споживання мінеральних ресурсів. Практично всі доступні хімічні елементи (87 із 104) використовуються у виробничій практиці. Тільки обсяг гірської маси, що добувається з надр, перевищив у нашій країні 15 млрд т на рік. Однак у господарському обороті використовується лише близько третини всієї мінеральної сировини, а на виробництво готової продукції витрачається менше 7 % добутих корисних копалин.

Найважливішими наслідками таких масштабів споживання мінеральної сировини і стану його використання є прогресуюче вичерпання (за прогнозами) ряду видів сировини і палива, тим самим зростає нагромадження твердих відходів та збільшується в зв'язку з цим економічний збиток народному господарству і забруднення біосфери.

*Забруднення* – це поява у довкіллі людини забруднюючих речовин чи будь-яких інших агентів (від вірусів до звукових хвиль надмірної інтенсивності), які безпосередньо чи опосередковано негативно впливають на людину і на створене нею для власних потреб штучне середовище [53].

В зв'язку з недосконалістю багатьох технологічних процесів з екологічної точки зору більшість підприємств промисловості, енергетики, авіа- та автотранспорту створюють відходи, які забруднюють біосферу. Забруднення оточуючого середовища – привнесения будь-яких твердих, рідких та газоподібних речовин або видів енергії (тепла, звуку, радіоактивності) в таких кількостях, що проявляють шкідливий вплив на людей, тварин та рослин, від промисловості як безпосередньо, так і непрямым шляхом.

Види, джерела, кількість та шляхи забруднення оточуючого середовища досить різноманітні. Забруднювачі, як правило, утворюються у вигляді газових викидів, стічних вод, шлаків, шламів поряд з одержанням цільових продуктів. Вони не мають визначених властивостей і цінності та є відходами тих чи інших технологічних процесів. Якщо відходи є відносно чистою хімічною сполукою, то їх називають побічним продуктом виробництва. Відходи, які можуть бути використані або перероблені на сировину для інших виробництв або технологічних процесів, називають вторинними матеріальними ресурсами (ВМР), а ті, які ще не знайшли застосування і продовжують накопичуватись в шламо- та шлаконакопичувачах, відносять до потенційних вторинних

матеріалів. Для розробки економічнооефективних методів їх переробки (утилізації) потрібно знати фізико-хімічні та токсичні властивості.

За дослідженнями В.І. Вернадського, людина використовувала у стародавні часи сполуки 19 хімічних елементів, на початку ХХ століття – вже 59, а на сьогодні у промислове виробництво включені практично всі елементи таблиці Менделєєва. З приблизно 6,5 млн хімічних сполук близько 80 тис. виробляють у промисловому масштабі. Це істотно впливає на склад викидів промислових підприємств та транспорту та приводить до нового забруднення атмосфери, гідросфери і літосфери. Основними джерелами забруднення біосфери є підприємства хімічної, металургійної, нафтопереробної, машинобудівної та інших галузей промисловості, теплоенергетика та автотранспорт. Відходи, які утворюються при здійсненні різних технологічних процесів та виробництв, мають різний агрегатний та хімічний склад та токсичність. Вони забруднюють всі елементи біосфери.

Забруднення – внесення у довкілля, виникнення чи концентрація хімічних, фізичних, біологічних, інформаційних чи будь-яких інших традиційних чи новостворених агентів і факторів, що спричинює втрату рівноваги і завдає шкоди частині чи більшості видів екосистеми, де сталося це явище. Саме такий підхід, на наш погляд, притаманний більшості людей. Він особливо характерний для тієї їх частини, яка в сучасних суспільствах основним завданням вважає “підвищення рівня життя співвітчизників”.

Зовсім інший варіант визначення забруднення обстоюють провідні екологи, які усвідомлюють, що поблажливість до злочинно-егоїстичних дій і прагнень людства не йде йому на користь.

### 12.3. Джерела виникнення твердих відходів

Швидкість видучення з надр землі корисних копалин істотно перевищує швидкість їх освоєння, породжує величезні обсяги відходів, які надходять у навколишнє середовище.

Особливо вражають обсяги видобутку мінеральних ресурсів. Наприкінці 80-х років з надр землі видобулося 810<sup>10</sup> т сировини. В усьому світі внаслідок гірничодобувних і земляних робіт на поверхню Землі щороку вноситься близько 5 км<sup>3</sup> породи. За останні 500 років з надр видучено близько 50 млрд т вугілля, 2 млрд т заліза та багато інших мінеральних ресурсів. Сьогодні на кожного жителя землі припадає 20 т видобутої за рік сировини. При цьому використовується лише 2-6 % видобутого, а решта надходить у відвали, захарашуючи літо-

сферу, землі які могли б бути використані в сільськогосподарському виробництві [6].

Конкретного, однозначного визначення поняття “відходи виробництва” не сформульовано. Звичайно під цим терміном розуміють різноманітні за сполукою та фізико-хімічними властивостями залишки, що характеризуються потенційною споживчою цінністю (придатністю для корисного використання) та є за своєю природою вторинними матеріальними ресурсами (ВМР), застосування яких у матеріальному виробництві, як правило, вимагає визначених додаткових операцій з метою додання їм необхідних властивостей або чіткої фіксації цих властивостей.

Нагромадження значних мас твердих відходів у багатьох галузях промисловості обумовлене існуючим рівнем технології переробки відповідної сировини та недостатністю її комплексного використання.

Сьогодні щорічно в усьому світі утворюється близько 150 млрд т відходів. Особливо слід відзначити підприємства електро- та теплоенергетики, які застосовують тверде, рідке та газоподібне паливо. Вони видають товарний продукт у вигляді електричної та теплової енергії. Що стосується витрачених матеріальних природних ресурсів, то вони повністю перетворюються на відходи, які потрапляють у природне середовище у вигляді газоподібних і твердих продуктів згоряння. Всі відходи, наприклад, при спалювання на ТЕЦ природного газу, перевищують масу використаного палива в 5 разів, а при спалюванні вугілля (антрациту) – приблизно в 4 рази.

Відходи, що утворюються внаслідок антропогенної діяльності, умовно поділяють на три категорії: промислові, сільськогосподарські й побутові. Основна маса промислових відходів утворюється на підприємствах таких галузей: гірничої і гірничо-хімічної (відвали порід, шлаки, “хвости” після збагачення та ін.); чорної металургії (шлаки, шлами, колошниковий пил та ін.); металообробної (стружка, браковані вироби, ливарні відходи та ін.); лісової і деревообробної промисловості (лісозаготівельні відходи, відходи лісопилення та переробки деревини); енергетичного комплексу (шлаки, попіл, ядерні відходи та ін.); хімічної та суміжних галузей (фосфогіпс, галіт, цементний пил, пластмаса та ін.); харчової (шерсть, кістки та ін.); легкої й текстильної промисловості.

В зв'язку з недосконалістю багатьох технологічних процесів з екологічної точки зору більшість підприємств промисловості, енергетики, авіа- і автотранспорту створюють відходи, які забруднюють літосферу. Крім цього кількість комунально-побутових відходів невпинно зростає.

На кожного міського мешканця щороку утворюється 250–700 кг відходів. За оцінками спеціалістів, у містах світу щороку утворюється 400–500 млн. т побутових відходів. До складу побутових відходів входить 40 % паперу й картону, 25 % – харчових відходів, 8 % – металу, по 5 % – скла, шкіри, пластмас та гуми. На частку всіх інших відходів припадає 12 %.

Так, щорічний обсяг відходів гірничих підприємств країн СНД становить близько 2,5 млрд м<sup>3</sup>. Під час видобутку кам'яного вугілля утворюється значна кількість велетенських териконів, у яких накопичено понад 3 млрд м<sup>3</sup> пустої породи.

Значні обсяги відходів утворюються в результаті промислової діяльності – виробництва кислот, мінеральних добрив, пігментів, металів тощо. На кожну тонну калійних добрив утворюється 3–4 т галітових відходів, у яких переважно міститься хлорид натрію. У місцях видобутку калійних руд їх накопичилося близько 250 млн т. Великотоннажним відходом виробництва фосфорних добрив є фосфогіпс. На кожну тонну виробленої екстракційної фосфатної кислоти утворюється 4,3– 5,6 т фосфогіпсу. У виробництві титанового пігменту на кожну тонну виробленого продукту утворюється понад 12 т сульфатних відходів у вигляді твердого сульфату заліза та відпрацьованих розчинів сульфатної кислоти. Під час збагачення мідних руд у відходи відправляють флотацийний сірчаний колчедан. Його використовують для виробництва сульфатної кислоти. Прожарювання сірчаного колчедану пов'язане з утворенням відходів колчеданного недогарку в кількості 0,75 т на 1 т піриту. Щороку його накопичується до 5 млн т. Недогарки використовують не повністю, хоча вони містять до 55 % оксиду заліза, а також кольорові та дорогоцінні метали і за вмістом заліза наближаються до якісних руд. На заводах чорної металургії країн СНД щороку утворюється близько 70 млн т шлаків. Приблизно стільки ж шлаків та попелу утворюється на електростанціях. Для розміщення цієї маси відходів щороку виділяють 2000 га орних земель.

Значна кількість твердих відходів утворюється в нафтопереробному виробництві, коксохімії, органічному та нафтохімічному синтезах, у виробництві гумотехнічних виробів, пластмас та інших полімерних матеріалів. Кислі гудрони являють собою смолоподібні маси, що містять сульфатну кислоту, воду та різні органічні речовини в кількості від 10 до 93 %. Щороку в країнах СНД їх утворюється понад 300 тис. т, а переробляється не більше 28 %. На нафтопереробних заводах утворюються нафтові шлами. У цих шламах міститься 10–56 % нафтопродуктів, 30–85 % води та 1,3–46 % твердих домішок.

Найбільшими відходами виробництва гумотехнічних виробів є невулканізовані та вулканізовані гумотканинні матеріали, які утворюються десятками тисяч тонн.

Виробництво пластмасової продукції супроводжується утворенням твердих технологічних відходів та відходів споживання. Особливо загрозливими для навколишнього природного середовища є відходи споживання пластмас, кількість яких щороку невідомо зростає. Пластмаси характеризуються значною стійкістю в природних умовах, що призводить до істотного забруднення.

На металургійних заводах країн СНД щороку утворюється понад 70 млн т металургійних шлаків і близько 20 млн т шлаків із вмістом заліза до 50 %. Вміст окремих компонентів у відвальних шлаках вищий, ніж у видобувних рудах, тому такі шлаки доцільно переробляти.

У промислових твердих і рідких відходах трапляються різні токсичні речовини, що несприятливо впливають на здоров'я людей та розвиток рослин та тварин. Так, у відходах металургійної промисловості наявні солі та оксиди заліза, кольорових і важких металів. Відходами машинобудування є брутх, вагранкові шлаки, травильні розчини, гальванічні стоки, в яких містяться ціаніди, хром, нікель, залізо, мідь, цинк, аран, берилій тощо. При виробництві пластмас та синтетичного волокна утворюються відходи бензолу, фенолу, метанолу, скипидару, кубові залишки – відходи целюлозно-паперової промисловості.

Спалювання кам'яного вугілля в теплоенергетиці пов'язане з утворенням значної кількості шлаків, попелу та сажі. На теплових електростанціях у країнах СНД щороку утворюється близько 70 млн т відходів, які частково переробляються на будівельні матеріали. Відвали потужної електростанції займають 400–800 га родючих земель. У значних кількостях викидаються в атмосферне повітря оксиди сірки, азоту та радіонукліди, які врешті з атмосферними опадами потрапляють у ґрунти.

Відпрацьовані гази двигунів внутрішнього згоряння містять значну кількість оксидів карбону, нітрогену, а також свинець та вуглеводні, які осідають на поверхні ґрунту. Вони потрапляють у рослини, далі через ланцюги живлення – в організм тварин і людини, викликаючи небажані наслідки. Радіоактивні речовини потрапляють у ґрунти під час видалення рідких та твердих відходів з промислових агрегатів, а також з осадами після ядерних вибухів та аварій на атомних електростанціях.

Підприємства гірничодобувної промисловості щороку утворюють 1 млн т відходів, 14 металургійних заводів накопичують 20 млн т

шлаків, а обсяг відходів вугільної промисловості перевершив 20 млрд т. У ряді промислових регіонів, особливо Донецько-Придніпровському, майже всі наявні розміщені відходи. Тут утворюється близько половини всіх промислових відходів України.

Видалення (транспортування) відходів та їхнє збереження (побудова, утримання відвалів і шламонакопичення) є дорогими заходами (1,5–8 грн./т). На металургійних виробництвах, ТЕС і вуглезбагачувальних фабриках витрати на них становлять приблизно 8–30 % вартості виробництва основної продукції. Тим часом у відвали та шламонакопичення щорічно надходять величезні маси розкривних порід та відходів збагачення та переробки мінеральної сировини. За наявними оцінками, у них накопичені десятки мільярдів тонн різних гірських порід (вапняків, кварцитів, доломітів, вогнетривких глин, каолінів, піщаників тощо), більше 1,2 млрд т попелешлакових відходів ТЕС, 580 млн т металургійних шлаків, 350 млн т галіту 200 млн т фосфогіпсу і значні кількості інших (часто цінних і дефіцитних) матеріалів. Поряд з цим рівень оперативної утилізації відходів є низьким: у господарському обігу використовується тільки п'ята частина шлаків кольорової металургії, 10–12 % попелешлакових відходів та фосфогазбесту, менше 4 % відходів вуглезбагачення, що веде до зростання маси складованих відходів.

Водночас значна частина твердих відходів промислових підприємств може бути ефективно використана в народному господарстві. Так, будівельна індустрія та промисловість будівельних матеріалів щорічно добувають і споживають близько 3,5 млрд т нерудної сировини, велика частина якої може бути замінена промисловими відходами. Завдання утилізації останніх стає більш актуальним, тому що організація виробництва продукції на їхній основі вимагає витрат у 2–3 рази менших, ніж для відповідних виробництв на основі природної сировини, що добувається спеціально. Крім того, збільшення комплексності використання мінеральної сировини при одночасному вирішенні завдань захисту біосфери сприяє скороченню споживання ряду його видів.

У колишньому СРСР економія 1 % відповідних видів мінеральної сировини була рівноцінна додатковому залученню у виробництво сировини, необхідної для одержання близько 1 млн т сталі, приблизно 6,5 млн т вугілля і 4,9 млн т нафти, до 6 млрд м<sup>3</sup> природного газу і 15 млрд кВт/год електроенергії.

Джерела виникнення твердих відходів у матеріальному виробництві ілюструються схемою (рис. 12.1).



Рис. 12.1. Джерела виникнення твердих відходів у матеріальному виробництві

Конкретні причини їхнього утворення досить різноманітні, причому деякі з них можуть бути без значних витрат досить легко і швидко усунені. Для усунення інших, навпаки, вимагаються тривалі дослідження і великі витрати.

В даний час відсутня загальна наукова класифікація твердих відходів промисловості, яка охоплює все їхнє різноманіття за тими або іншими принципами, що, мабуть, пояснюється широтою їхньої номенклатури навіть у рамках одного підприємства (наприклад, на Сєвєродонецькому ВО "Азот" утворюється 178 видів твердих відходів) і ще не завершеною роботою за складання кадастрів відходів по підприємствах, підгалузях, галузях, міністерствах та відомствах. Існуючі класифікації твердих відходів досить різноманітні і здебільшого односторонні. Так, тверді відходи класифікують за галузями промисловості (відходи хімічної, металургійної, паливної й іншої галузей) або їхніми групами, за конкретними виробництвами (наприклад, відходи сіркокислотного, содового, фосфорнокислотного й інших виробництв), за тоннажністю, ступенем використання, вартісними показниками, впли-



вом на навколишнє середовище, здатністю до загоряння, корозійним впливом на устаткування тощо.

Для ефективної утилізації промислових відходів, а також ефективного їх використання у різних галузях народного господарства створювані відходи та проміжні продукти необхідно класифікувати. Існує кілька видів класифікації відходів.

За агрегатним станом розрізняють газоподібні, рідкі та тверді відходи. Відходи є побутові та промислові: побутові відходи – це ті, що були у вжитку або експлуатації виробу та матеріали, списані в установленому порядку або викинуті населенням; відходи виробництва – це відходи, які утворюються при здійсненні тих чи інших технологічних процесів. За хімічним складом розрізняють відходи кислот, лугів, рідких солей (карбонатів, сульфатів, нітратів, альдегідів, спиртів, нітросполук тощо); в більшості випадків ці відходи є не індивідуальними хімічними, а сумішшю неорганічних та органічних сполук.

За дисперсністю розрізняють системи дійсні (молекулярно-іонні), колоїдні та грубодисперсні (суспензії, емульсії, аерозолі). За токсичністю розрізняють нетоксичні ( $H_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaCl_2$  та ін.) та сильнотоксичні ( $KCN$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $PCl_2$ ,  $CO$ ,  $O_3$ , сполуки миш'яку, кадмію, нітрометану, діаміни, фенол, метан та ін.) За об'єктом забруднення розрізняють речовини та виробництва, які забруднюють атмосферу, гідросферу, літосферу і т. ін. Кожний вид класифікації одержує характеристику відходів. Однак для вирішення питань відділення та утилізації відходів необхідно знати їх всебічну характеристику, особливо якісний та кількісний хімічний склад, фізико-хімічні, токсичні та інші властивості.

Різноманіття видів твердих відходів, значна різноманітність складу навіть однойменних відходів значною мірою ускладнює завдання їхньої утилізації, викликаючи в ряді конкретних випадків необхідність вишукування своєрідного його вирішення.

Проте для більшості основних видів груботоннажних твердих відходів у даний час розроблені і частково реалізуються описані нижче економічно доцільні технології їхньої утилізації. Водночас різні технології рекуперації твердих відходів у своїй основі базуються на ряді методів, сукупність яких забезпечує можливість утилізації ВМР або їхньої переробки в цільові продукти.

## 12.4. Сміття і тверді відходи в Україні

Фахівці вважають, що в Україні з приблизно 2 млрд т щорічних твердих промислових відходів лише половина закладається під землю

у шахтні виробки чи в борти кар'єрів, а половина "навантажує" поверхню, займаючи тисячі гектарів ґрунтів. В окремих областях Придністров'я та Донбасу це навантаження сягає 10–18 тис. т на 1 км<sup>2</sup> їх поверхні, а в середньому по всій Україні – 3 тис. т щороку. Нагадаємо, що частина цих (переважно природних) речовин усе ж забруднює довкілля шкідливими елементами чи вторинними сполуками. Типовим прикладом таких звалищ-забруднювачів є шахтні терикони.

Загалом усі місця зберігання відходів є більш чи менш шкідливими для довкілля, бо пилоутворення зі шлакосховищ, горіння териконів, проникнення мінералізованих (на жаль, не лікувальних) вод у водосток та підземні горизонти погіршують здоров'я людей, шкодять ґрунту і запасам питної води.

Неприпустимість продовження подальшого накопичення шкідливих речовин усвідомлена давно.

Обсяг сміття в Україні становить щороку приблизно 40 млн м<sup>3</sup>, яке захоронюють на 656 міських звалищах площею 2650 га та спалюють на 4 заводах. На початку ХХІ ст. прогнозується накопичення сміття, що дорівнює 1,5–1,9 м<sup>3</sup> на душу населення за рік.

У 1992 р. Верховна Рада України прийняла нові закони про охорону природного середовища та ресурси країни. Ними передбачено конкретні заходи охорони надр та земної поверхні, а також жорсткі покарання за шкоду, заподіяну природі.

Українська держава з перших днів незалежності бере активну участь у міжнародних природоохоронних заходах та реалізації екологічних програм та проектів. Так, відповідно до закону "Про природно-заповідний фонд України" від 26.11.1993 року видано Указ Президента України "Про біосферні заповідники" в якому затверджено перелік біосферних заповідників в Україні, що включені в бюро міжнародної координаційної ради з програми ЮНЕСКО "Людина та біосфера", до міжнародної мережі біосферних заповідників.

## 12.5. Методи переробки твердих відходів

Утилізація твердих відходів у більшості випадків приведе до необхідності або їх поділу на компоненти (у процесах очищення, збагачення, витягу цінних речовин) з наступною переробкою сепарованих матеріалів різними методами, або додання їм визначеного виду, що забезпечує саму можливість утилізації відходів ВМР. Сукупність найбільш розповсюджених методів підготовки та переробки твердих відходів представлена на рис. 12.2.

# Методи підготовки і переробки твердих відходів

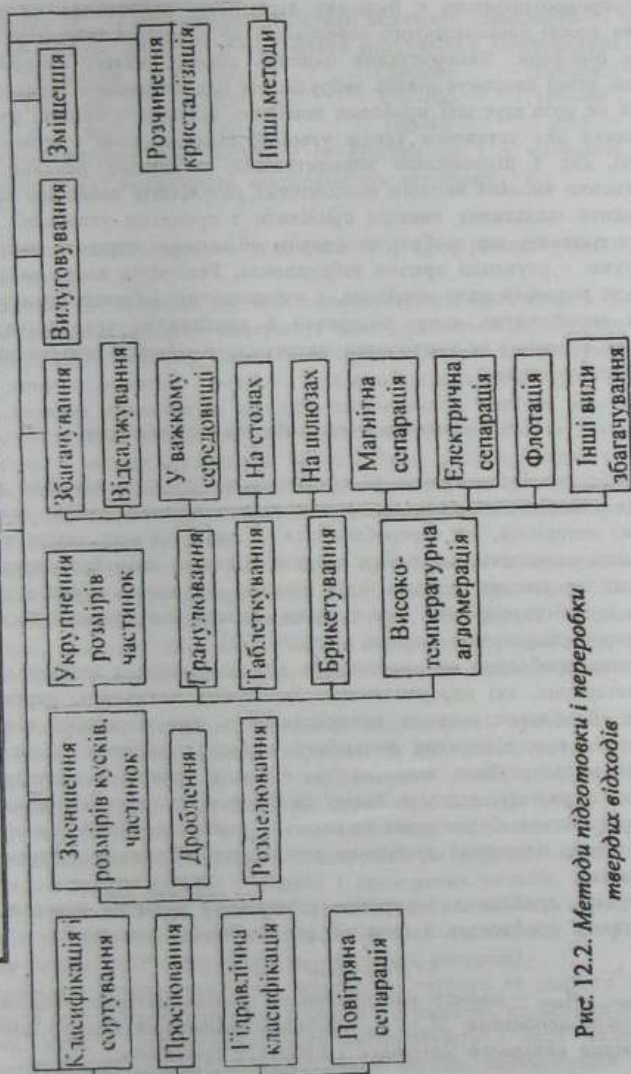


Рис. 12.2. Методи підготовки і переробки твердих відходів

Природоохоронною є будь-яка діяльність, спрямована на збереження якості навколишнього середовища на рівні, що забезпечує стійкість біосфери. Використання очисних споруд, навіть найефективніших, різко скорочує рівень забруднення навколишнього середовища, однак не розв'язує цієї проблеми повністю, оскільки в процесі функціонування цих установок також утворює відходи, хоча і в меншому обсязі, але з підвищеною концентрацією шкідливих речовин. Для досягнення високих еколого економічних результатів необхідно процес очищення шкідливих викидів сумістити з процесом утилізації вловлених речовин, що зробить можливим об'єднання першого напрямку з другим – усунення причин забруднення. Реалізація цього напрямку вимагає розробки мало відхідних, а в перспективі і безвідхідних технологій виробництва, котрі дозволяють комплексно використовувати вихідну сировину та утилізувати максимальну кількість шкідливих для біосфери речовин.

## 12.6. Механічна утилізація твердих відходів

*Дроблення.* Інтенсивність та ефективність більшості хімічних дифузійних і біохімічних процесів зростає зі зменшенням розмірів шматків (зерен) матеріалів, що переробляються. У цьому зв'язку власне технологічним операціям переробки твердих відходів звичайно передують операції зменшення розмірів їхніх шматків, що мають поряд з операціями їхньої класифікації і сортування важливе самостійне значення в технології рекуперації твердих відходів [39].

Метод дроблення використовують для одержання з великих шматків матеріалів, які переробляються, продуктів величиною переважно 5 мм. Дроблення широко використовують при переробці відходів розкриття при відкритих розробках корисних копалин, відвальних шлаків металургійних підприємств, гумових технічних виробів, що вийшли з ужитку, відвалів галіту та фосфогіпсу, відходів деревини, деяких пластмас, будівельних та багатьох інших матеріалів. Як основні технологічні показники дроблення розглядають ступінь і енергоємність дроблення.

Ступінь дроблення  $i$  виражає відношення розмірів шматків, які підлягають дробленню, і шматків роздробленого матеріалу:

$$i = D_{\max} / d_{\max} = D_{\text{ср}} / d_{\text{ср}}; \quad (12.1)$$

де  $D_{\max}$  і  $d_{\max}$  – діаметр максимального шматка матеріалу відповідно до і після дроблення;  $D_{\text{ср}}$  і  $d_{\text{ср}}$  – середньовизначений діаметр шматків відповідно вихідного матеріалу і продукту дроблення.

Розміри  $D_{\max}$  і  $d_{\max}$  визначають стадії великого, середнього та дрібного дроблення, що характеризуються наступними показниками:

Дроблення	Велике	Середнє	Дрібне
$D_{\max}$ мм	1200–500	350–100	100–40
$d_{\max}$ мм	350–100	100–40	30–5

Питомі витрати електроенергії (у кВт/год на 1 т матеріалу, що переробляється) визначають енергоємність дроблення  $E$ :

$$E = N/Q; \quad (12.2)$$

де  $N$  – потужність двигуна дробарки, кВт;  $Q$  – продуктивність дробарки, т/год.

Значення  $E$  залежать від необхідного ступеня дроблення і фізико-механічних властивостей матеріалу, який піддається дробленню.

Для дроблення більшості видів твердих відходів застосовують шевкові, конусні, валкові і роторні дробарки різних типів. Для поділу дуже великих агломератів відходів застосовують копрові механізми, механічні ножиці, дискові пилки, стрічкопилні верстати та деякі інші механізми і методи (наприклад, вибух). Вибір типу дробарки роблять з урахуванням міцності, пружності та величини матеріалу, який підлягає переробці, а також необхідних розмірів шматків (зерен) продукту і необхідної продуктивності.

Технологія дроблення може бути організована з використанням відкритих циклів роботи дробарок, коли матеріал, що переробляється, проходить через дробарку тільки один раз, або замкнутих циклів з помолом, надрешітний продукт якого повертають у дробарку. Деякі розповсюджені варіанти схем дроблення твердих відходів показано на рис. 12.3.

**Здрібнювання.** Метод здрібнювання застосовують при необхідності одержання з кускових відходів зернових та дрібнодисперсних фракцій розміром менше 5 мм. Процеси здрібнювання поширені в технології рекуперації твердих відходів при переробці відвалів розкриваючих порід, які добуваються відкритим способом, та шахтних розробок корисних копалин, будівельних конструкцій та виробів, деяких видів змішаного брухту виробів з чорних і кольорових металів, паливних і металургійних шлаків, відходів вуглезбагачення, деяких виробничих шламів та відпрацьованих пластмас, піритних недогарків, фосфогіпсу і ряду інших ВМР (вторинних матеріальних ресурсів).

Найбільш розповсюдженими агрегатами грубого та тонкого здрібнювання при переробці твердих відходів є стрижневі, кульові та ножові млини, хоча в окремих випадках застосовують і інші механізми (дезінтегратори, дискові і кільцеві млини, бігуни, пневмопушки тощо).

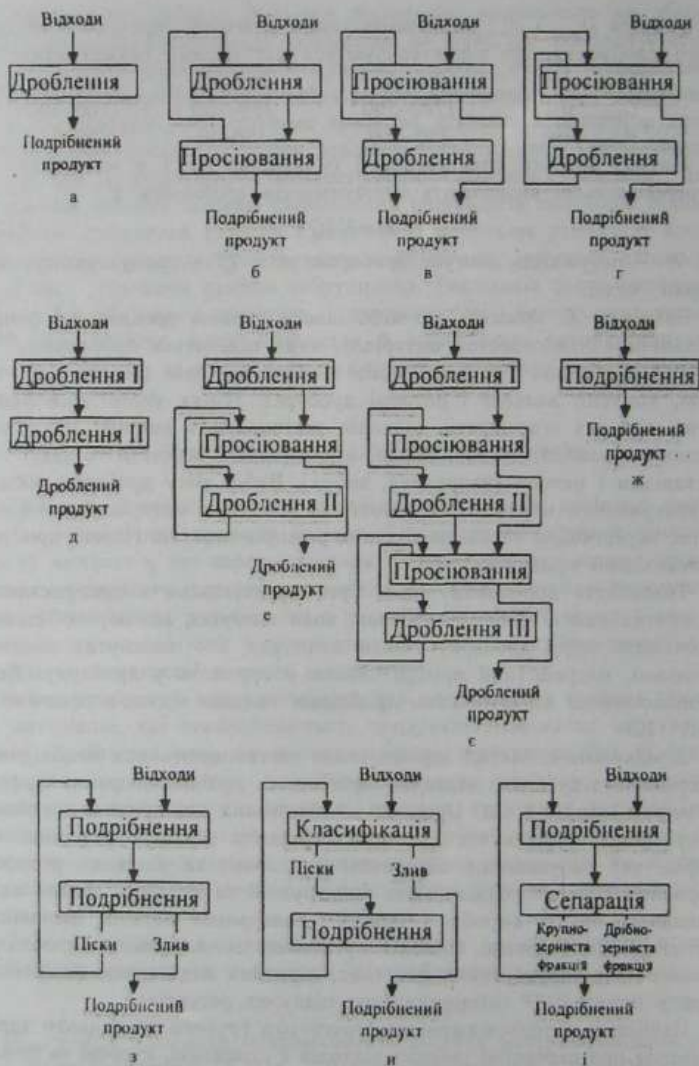


Рис. 12.3. Деякі прості схеми дроблення і подрібнення відходів

Здрібнювання деяких типів відпрацьованих пластмас і гумових технічних виробів проводять при низьких температурах (криогенне здрібнювання).

Тілами, що розмелюють, у стрижневих і кульових млинах є розташовані в їхніх корпусах сталеві стрижні і сталеві або чавунні кулі. У млинах ножового типу здрібнювання відбувається у вузькому (0,1–0,5 мм) зазорі між закріпленими усередині статора нерухожими ножами і ножами, фіксованими на обертовому роторі.

Барабани стрижневі і кульові млини використовують як для сухого, так і для мокрого помолу. Тип та розміри цих млинів характеризуються прийомом евакуації продукту (розвантаження через грати або сито і пустотілу цапфу або центральне розвантаження через пустотілу цапфу), внутрішнім діаметром  $D$  барабана без футеровки і робочою довжиною  $L$ . Розрізняють короткі ( $L < D$ ) і довгі ( $L > D$ ) млини. Стрижневі млини звичайно застосовують для грубого здрібнювання відходів (втримання класу – 0,074 мм у продукті досягає 25–30 %) у відкритому або замкнутому циклі з класифікатором. У порівнянні з кульовими млинами вони забезпечують рівномірніший за величиною продукт при рівній величині здрібненого матеріалу і меншій кількості шламів. Кульові млини також використовують у відкритому та замкнутому циклі з класифікаторами, причому млини з решітками застосовують в основному для великого подрібнення (50–60 % класу – 0,074 мм у продукті), а млини з центральним розвантаженням частіше застосовують для тонкого й особливо тонкого подрібнення. Приклади організації одностадійної технології здрібнювання наведені на рис 12.3.

Тіла, що мелють, – стрижні діаметром 25–100 мм і кульки діаметром 30–125 мм – виготовляють з високої вуглекислої сталі, довжина стрижнів становить 1,2–1,6 діаметра млина.

Для наближеної оцінки необхідного діаметра тіл, що розмелюють,  $D_m$  (у мм) можна використовувати вираз

$$D_m = 6\sqrt{d_n} \lg d_k, \quad (12.3)$$

де  $d_n$  – максимальний діаметр шматків, які підлягають здрібнюванню, мм;  $d_k$  – розмір зерен продукту здрібнювання, мкм.

Ступінь заповнення барабана млина тілами, що розмелюються, виражають коефіцієнтом заповнення:

$$\varphi_m = V_m / V = 4G_m / \gamma_m \pi D^2 L, \quad (12.4)$$

де  $V$  і  $V_m$  – об'єм барабана-млина відповідно загальний і зайнятий відходами, що розмелюються;  $m^3$ ;  $G_m$  – маса завантаження відходів,

що розмелюються;  $t$ ;  $\gamma_m$  – маса тіл, що розмелюються в одиниці об'єму,  $t/m^3$  (для наближених розрахунків приймають  $\gamma_m = 4,6-4,8 t/m^3$  для куль і  $\gamma_m = 6,6 t/m^3$  для стрижнів);  $D$  – внутрішній діаметр барабана млина, м;  $L$  – довжина барабана млина, м.

Значення  $\varphi_m$  при роботі кульових млинів знаходяться в межах 45–48 %, але можуть бути і значно меншими; для стрижневих млинів воно приблизно дорівнює 35 %. На практиці цю величину оцінюють за формулою:

$$\varphi_m = 50 - 127(2AB - D)/2D, \quad (12.5)$$

де  $AB$  – відстань від вершини барабана діаметром  $D$  до поверхні розмелюваних тіл. Масу завантажуваних тіл, що розмелюються,  $G_m$  визначають за формулою:

$$G_m = \pi D^2 / 4L \varphi_m \gamma_m. \quad (12.6)$$

*Класифікація і сортування.* Ці процеси використовують для розділення твердих відходів на фракції за грубістю. Вони включають методи просіювання кусків (зерен) матеріалу, який не переробляється, і їх розділення під дією гравітаційних – інерційних і гравітаційних – центробіжних сил. Ці методи широко застосовуються як самостійні та допоміжні при безпосередній утилізації та переробці більшості твердих відходів. Схеми виділення матеріалів різних класів при просіванні показані на рис. 12.4.

В тих випадках, коли класифікація має самостійне значення, тобто має на меті одержання тієї або іншої фракції матеріалу як готового продукту, її часто називають сортуванням. Просівання являє собою процес поділу на класи різних за розмірами шматків (зерен) матеріалу при його переміщенні на сотових поверхнях. Як поверхні використовують колосникові решітки, штамповані сита, дротяні сітки і щілинноподібні сита, які виконані з різних металів, гуми, полімерних матеріалів і характеризуються перфорацією з отворами різної форми і розмірів. При просіванні використовують нерухомі колосникові, валкові, барабанні, обертові, дугові, ударні, плоскі, які гойдаються, напіввібраційні (граційні), вібраційні з прямолінійними вібраціями (резонансні, самобалансові, з вібраторами, що самосинхронізуються) та з коловими або еліптичними вібраціями (інерційні з дебалансним вібратором, які самоцентруються, електровібраційні) сіялки. При просіванні грудкуватих матеріалів деякі типи цих механізмів додатково обладнують пристроями, що забезпечують ефективне проведення відповідних операцій.

Технологічно при виділенні більше двох класів матеріалу, що переробляється, просівання може здійснюватися різними варіантами (рис.



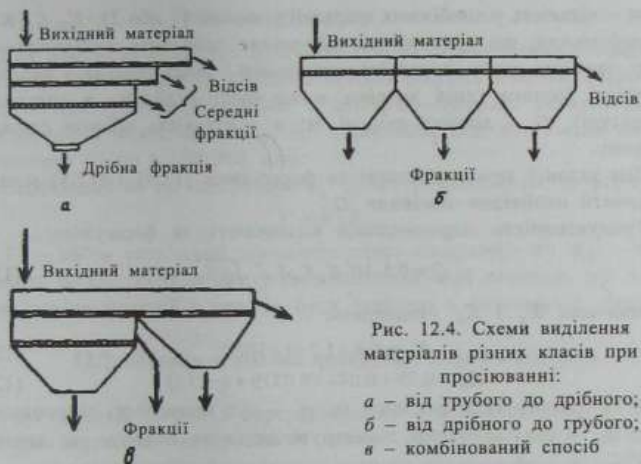


Рис. 12.4. Схеми виділення матеріалів різних класів при просіюванні:

- а – від грубого до дрібного;  
 б – від дрібного до грубого;  
 в – комбінований спосіб

12.4), кожний з яких має очевидні переваги та недоліки, що стосуються інтенсивності зносу перфорованих поверхонь, зручності їхнього ремонту або заміни і спостереження за їхнім станом, ефективності процесу та компактності установки.

Серед застосовуваних для поділу твердих матеріалів у вигляді пульп класификаторів грубої (чашкові, рейкові, спіральні) та тонкої (гідроциклони, відстійні центрифуги, конуси, пірамідальні відстійники й ін.) класифікації найбільше поширені гідроциклони та спіральні класификатори з незануреною та зануреною спіралями. Перші з них використовують для одержання грубих зливів розмірами від 0,2 до 0,5 мм (іноді до 1 мм), другі – для одержання тонких зливів (80–90 % класу – 0,074 мм). Обидва типи характеризуються діаметром спіралі та довжиною оповитого нею жолоба.

Продуктивність класификаторів (у т/год) визначають за зливою (тонка фракція) і пісками (груба фракція) за формулами відповідно для зливів класификаторів із зануреною і незануреною спіралями і для їхніх пісків:

$$Q = mK_1K_2K_3K_4(3.125D^2 + 0.416D); \quad (12.7)$$

$$Q = mK_1K_2K_3K_4(3.916D^2 + 0.66D); \quad (12.8)$$

$$Q = 5.625mK_1nD^2, \quad (12.9)$$

де  $m$  – кількість рівнобіжних спіралей у жолобі (1 або 2);  $K_1, K_2, K_3, K_4$  – коефіцієнти, що враховують відповідно щільність вихідного матеріалу, грубість зливу, щільність останнього і вміст шламів у вихідному матеріалі (оцінка їхніх значень може бути знайдена в спеціальній літературі);  $D$  – діаметр спіралі, м;  $n$  – кількість обертів спіралі за хвилину.

При заданій продуктивності за формулами (12.7) і (12.8) можна визначити необхідне значення  $D$ .

Продуктивність гідроциклонів визначають за формулою:

$$Q = 9.5 \cdot 10^3 K_d K_a d_n d_c \sqrt{gH}, \quad (12.10)$$

де величини  $K_d$  і  $K_a$  становлять:

$$K_d = 0.8 + 1.2 / (1 + 10D); \quad (12.11)$$

$$K_a = 0.79 + 0.044 / (0.0379 + \operatorname{tg} \alpha / 2), \quad (12.12)$$

де  $D$  – діаметр гідроциклону, м;  $\alpha$  – кут конусності гідроциклону, град;  $d_n$  – еквівалентний діаметр живильного отвору, що дорівнює  $\sqrt{4bh/\pi}$  ( $b$  – ширина отвору,  $h$  – висота отвору), м;  $d_c$  – діаметр зливного патрубку, м;  $g=9,81$  м/с;  $H$  – тиск пульпи на вході, МПа.

У виробничих умовах роботу апаратів, що класифікують відходи, звичайно регулюють автоматично за заданою грубістю зливу шляхом виміру щільності останнього і зміни подачі води в класифікатор.

Вихід продуктів класифікації – зливу  $\gamma_c$  і пісків  $\gamma_n$  – визначають за формулами:

$$\gamma_c = 100(\alpha - \nu) / (\beta - \nu); \quad (12.13)$$

$$\gamma_n = 100 - \gamma_c, \quad (12.14)$$

де  $\alpha, \beta, \nu$ , – вміст даного класу відповідно в наявним злив і пісках, %.

Потрапляння даного класу в злив  $\varepsilon$  ( $\gamma$  %):

$$\varepsilon = \gamma_c \beta / \alpha; \quad (12.15)$$

або

$$\varepsilon = 100\beta / \alpha \cdot (\alpha - \nu) / (\beta - \nu). \quad (12.16)$$

Ефективність класифікації  $E$  ( $\gamma$  %) визначають за формулами:

$$E = 100 \cdot \gamma / \alpha \cdot (\beta - \alpha) / (100 - \alpha); \quad (12.17)$$

або

$$E = 10^4 / \alpha \cdot (\beta - \alpha)(\alpha - \nu) / (100 - \alpha)(\beta - \nu). \quad (12.18)$$

Повноту поділу при класифікації характеризують коефіцієнтом поділу  $K_\varepsilon$ :

$$K_c = \beta - v. \quad (12.19)$$

Для поділу за грубістю продуктів сухого здрібнювання в замкнених або відкритих циклах із млинами використовують апарати циклонного типу – повітряно-циркуляційні і повітряно-прохідні сепаратори, які забезпечують поділ матеріалу, що переробляється, відповідно на межі приблизно 15–60 і 150–200 мкм.

Необхідний об'єм сепаратора  $V_c$  (у  $m^3$ ) розраховують за формулою:

$$V_c = V / K_0, \quad (12.20)$$

де  $V$  – об'єм газу, який проходить через сепаратор,  $m^3$ ;  $K_0$  – напруженість об'єму сепаратора,  $m^3/m^3$ , значення якої залежать від заданої межі поділу фракцій і можуть бути знайдені в спеціальній літературі.

## 12.7. Механо-термічна переробка твердих відходів

*Грудкування.* Поряд з перерахованими вище методами зменшення розмірів кускових матеріалів і їхнього поділу на класи грубості в практиці рекуперативної технології твердих відходів велике поширення мають методи, пов'язані з вирішенням завдань укрупнення дрібнодисперсних частинок ВМР, що мають як самостійне, так і допоміжне значення і різні технології укрупнення: гранулювання, таблеткування, брикетування та високотемпературні агломерації. Їх використовують при переробці в будівельні матеріали ряду компонентів відвальних порід видобутку багатьох корисних копалин, хвостів збагачення вугілля та попелу – виносу ТЕС, у процесах утилізації фосфогіпсу в сільському господарстві і цементній промисловості, при підготовці до переплаву дрібнокускових та дисперсних відходів чорних та кольорових металів, у процесах утилізації пластмас, саж, пилу та дерев'яних дрібних відходів, при обробці жужільних розплавів у металургійних виробництвах та електротермофосфорному виробництві й у багатьох інших процесах утилізації і переробки ВМР [37].

*Гранулювання.* Методи гранулювання охоплюють велику групу процесів формування агрегатів звичайно кулястої або (рідше) циліндричної форми з порошків, паст, розплавів або розчинів матеріалів, що переробляються. Ці процеси полягають у різних прийомах обробки матеріалів.

Гранулювання порошкоподібних матеріалів скочуванням найчастіше проводять у ротаційних (барабанних, тарілчастих, відцентрових, лопатевих) та вібраційних грануляторах різних конструкцій. Продуктивність цих апаратів і характеристики гранулятів, які обертаються

залежать від властивостей вихідних матеріалів, а також від технологічних (витрати порошків та з'єднуючих, співвідношення ретурозатравки та порошку, температурного режиму) та конструктивних (геометричних розмірів апаратів, режиму їхньої роботи: частоти обертання, коефіцієнта заповнення, кута нахилу) факторів.

Барабанні гранулятори, які одержали велике застосування на практиці, часто забезпечують різними пристроями для інтенсифікації процесів, запобігання адгезії липких порошків на робочих поверхнях, сортування гранул за розмірами. Вони характеризуються великою продуктивністю (до 70 т/год, іноді більше), відносною простотою конструкції, надійністю в роботі і порівняно невисокими питомими енерговитратами. Однак барабанні гранулятори не забезпечують можливості одержання гранулята вузького фракційного складу, контролю і керування відповідними процесами. Для одержання гранулята, близького за сполукою до монодисперсного, використовують тарілчасті (дискові) гранулятори окутування, що забезпечують можливість досить легкого керування процесом.

Існує багато конструкцій тарілчастих грануляторів, що розрізняються розмірами, наявністю або відсутністю, а також формою і розташуванням окремих конструктивних елементів. Звичайно використовують тарілки (чаші, диски) діаметром 1–6 м з висотою борта до 0,6 м.

Зв'язок продуктивності гранулятора  $Q$  (у т/год) з діаметром  $D$  тарілки (у м) у загальному вигляді виражається залежністю:

$$Q = KD^2, \quad (12.21)$$

де  $K$  – коефіцієнт грануляції, значення якого може бути знайдене в спеціальній літературі (для леткої золи, наприклад, 0,4–0,55).

Необхідний розмір тарілки гранулятора доцільно оцінювати за питомою продуктивністю  $q$ , яка звичайно знаходиться в межах 0,77–0,91 т/(м<sup>2</sup>/год):

$$D = \sqrt{Q/(0,785q)}. \quad (12.22)$$

Тарілчасті гранулятори економніші за барабанні, вони більш компактні і вимагають менших грошових витрат. Їхнім недоліком є висока чутливість до складу рідкої фази в оброблюваному матеріалі і, як наслідок, вузькі межі робочих режимів. На практиці використовують гранулятори продуктивністю до 125 т/год.

Гранулювання порошків пресуванням характеризується проміжною стадією пружно-пластичного стиску (пластикації) їхніх частинок, що відбувається під дією тиску та нагрівання (іноді при перемішуванні) з

утворенням коагуляційної структури, здатної до швидкого переходу в кристалізаційну. Тиск початку процесу пресового гранулювання визначається межею текучості найменш міцного компонента порошку, що переробляється. Пресове гранулювання проводять у валкових та таблеткових машинах різної конструкції, черв'ячних і стрічкових пресах, дискових екструдерах і деяких інших механізмах з одержанням агломератів різної форми та розмірів. Валкові (вальцові) гранулятори постачають елементами, що пресують, з робочою поверхнею різного профілю, що дозволяє одержати спресований матеріал у вигляді окремих шматків (звичайно з поперечником до 30 мм), прутків, плиток, смуг. Ці механізми часто з'єднують з дробарками (звичайна також валкового типу), що забезпечують одержання зі спресованих напівпродуктів гранул заданих розмірів.

Продуктивність валкових грануляторів різна, звичайно в межах 5–100 т/год. Орієнтовно її можна оцінити (у кг/год) за формулою

$$Q = 188,4 \cdot 10^3 \psi \rho_n b n L D, \quad (12.23)$$

де  $b$  – ширина зазора між валками, м;  $L$  – довжина валка, м;  $D$  – діаметр валка, м;  $\rho_n$  – насипна щільність вихідного матеріалу, кг/м<sup>3</sup>;  $n$  – частота обертання валків, с<sup>-1</sup>,  $\psi = 0,5–0,6$ .

У технології виробництва з промислових відходів (або їхніх компонентів) деяких адсорбентів, каталізаторів, вітамінно-лікувальних і ряду інших препаратів і виробів порошкові матеріали гранулюють з використанням таблеткових машин різних типів, принцип дії більшості яких полягає у пресуванні дозуючих у матричні канали порошоків пуансонами. Таблетки, що готуються, характеризуються різноманітною формою (циліндри, сфери, напівсфери, диски, кільця і т.п.) з поперечником 6–12 мм. Продуктивність найбільш розповсюджених таблеткових машин становить від 3 до 96 тис. таблеток за 1 год.

Принципи пресового гранулювання порошоків і паст реалізують у черв'ячних пресах (екструдерах) різної конструкції, робочими елементами яких є черв'яки (шнеки) або валки, що пластикують перероблюваний матеріал і продавлюють його через перфоровані решітки (фільтрну головку), на виході з яких сформовані джгути або ламаються під дією власної ваги, або їх ріжуть (рубають) ножем на відповідні мірні довжини до чи після охолодження.

Окрему групу грануляторів становлять апарати гранулювання порошоків у дисперсних потоках. Процес у них полягає у зіткненнях часток порошку або порошку і рідкої фази в турбулізованому потоці циркулюючих в апараті або повітря, яке проходить через нього, або

газу. Турбулентний контакт частинок гранулюючих матеріалів у потоці суцільної фази може забезпечуватися лише останнім прийомом (струминні гранулятори, гранулятори киплячого шару) або безпосереднім впливом на частинки вібраційних (гранулятори віброкиплячого шару) чи інших механічних збудовань. До цієї групи процесів гранулювання можуть бути віднесені також різні процеси розпилюючої сушки суспензій і розчинів.

Гранулювання розплавів індивідуальних солей досить обмежене в практиці рекуперації твердих відходів. Гранулювання силікатних розплавів, навпаки, широко використовується при переробці шлаків поточного виходу в чорній і (обмежено) кольоровій металургії, а також при електротермічному виробництві фосфору. Відповідні прийоми гранулювання і механізми цих процесів охарактеризовані нижче.

Здатність гранулюючих матеріалів до ущільнення та формування характеризується значеннями коефіцієнтів їх гранулювання  $K_1$  і  $K_2$ :

$$K_1 = (\gamma / \gamma_0) / p_{\text{ст}}, \quad (12.24)$$

$$K_2 = \sigma / p_{\text{ст}}, \quad (12.25)$$

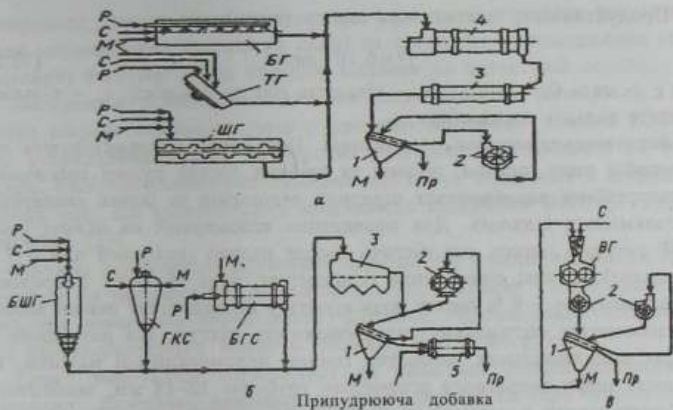
де  $\gamma$  і  $\gamma_0$  – поточна і вихідна щільність гранулюючого матеріалу, т/м<sup>3</sup>;  $\sigma$  – межа міцності гранул при стиску, Па;  $p_{\text{ст}}$  – тиск ущільнення, що відповідає початку пружно-пластичної деформації, Па.

Величини  $K_1$  і  $K_2$  дозволяють обґрунтовано рекомендувати відповідний метод гранулювання для даного матеріалу: чим більше значення  $K_1$  і  $K_2$ , тим меншими зусиллями забезпечується заданий ступінь ущільнення матеріалу.

Технологічні схеми грануляційних установок розрізняються в основному відсутністю або використанням регурних потоків. Кратність останніх (відношення маси повернення до маси виведеного готового продукту) може змінюватися в межах 0,5–15 та визначається в основному вологовмістом гранулюючих матеріалів та виходом дрібних фракцій. Кратність циркуляції істотно впливає на економіку процесу гранулювання. Деякі типові схеми гранулювання представлені на рис. 12.5.

**Брикетування.** Методи брикетування знаходять широке застосування в практиці утилізації твердих відходів як підготовчих (з метою додавання відходам компактності, що забезпечує кращі умови транспортування, збереження, а часто і саму можливість переробки) та самостійних (виготовлення товарних продуктів) операцій.

Брикетування дисперсних матеріалів проводять без з'єднуючих при стисканні пресувань, що перевищують 80 МПа та з добавками сполучних при тисках, звичайно обмежених 15–25 МПа. На процес брике-



Припудрююча добавка

Рис. 12.5. Типові схеми (а-в) гранулювання порошкових матеріалів:  
 1 – пристрій просівання; 2 – дробарка; 3 – охолоджувач; 4 – сушарка;  
 5 – опудрювач; БГ – барабанний гранулятор; ТГ – тарілчастий  
 гранулятор; ШГ – шнековий гранулятор; БШГ – баштовий гранулятор;  
 ГКС – гранулятор киплячого шару; БГС – барабанний гранулятор-  
 сушарка; ВГ – валковий гранулятор; Р – розчин або суспензія;  
 М – порошкоподібний матеріал; Д – дрібна фракція просівання;  
 Пр – продукт

тування дисперсних матеріалів істотно впливають сполука, вологість та грубість матеріалу, температура, питомий тиск та тривалість пресування. Необхідний питомий тиск пресування звичайно зворотно залежний від вологості матеріалу. Перед брикетуванням матеріал піддають просіванню (класифікації), дробленню (при необхідності), сушінню, охолодженню й іншим підготовчим операціям.

У практиці брикетування твердих відходів використовують різні пресові механізми. При брикетуванні дисперсних матеріалів найбільше поширення одержали штемпельні (тиск пресування 100–120 МПа), вальцові та кільцеві (200 МПа) преси різних конструкцій.

Продуктивність штемпельного преса (у т/год) визначають за формулою:

$$Q = 60 F b \delta m n \cdot 10^{-6}, \quad (12.26)$$

де  $F$  – площа пресуючої поверхні,  $\text{см}^2$ ;  $b$  – товщина брикету,  $\text{см}$ ;  
 $\delta$  – щільність брикету,  $\text{г/см}^3$ ;  $m$  – кількість штемпелів;  $n$  – кількість ходів штемпеля за хвилину.

Продуктивність вальцьового пресу (т/год):

$$Q = 6 \cdot 10^{-6} g m n_b, \quad (12.27)$$

де  $g$  – маса брикету, г;  $m$  – кількість сот на бандажі;  $n_b$  – кількість обертів вальців за хвилину.

**Високотемпературна агломерація.** Цей метод використовують при переробці пилу, окалин, шламів та дрібних часток рудної сировини в металургійних виробництвах піритних недогарків та інших дисперсних залізовмісних відходів. Для проведення агломерації на основі таких ВМР готують шихту, що містить тверде паливо (коковий пил 6–7 % за масою) та інші компоненти (концентрат, руда, флюси). Усереднену і зволожену до 5–8 % шихту розміщують у вигляді шару певної висоти. Це забезпечує оптимальну газопроникність шихти, яка розміщена на ґратах випалювальних вагонеток (палет) агломераційної машини, що рухають шари зворотного агломерату грубістю 12–18 мм, запобігаючи спіканню шихти з матеріалом візка і пропалюванню ґрат. Запалювання та нагрівання шихти забезпечують просочування через її шар продуктів спалювання газоподібного або рідкого палива та повітря. Процес спікання мінеральних компонентів шихти відбувається при горінні її твердого палива (1100–1600 °С). Агломераційні гази видаляють під розрідженням 7–10 кПа.

Спечений агломерат дроблять до грубості 100–150 мм у валкових зубцюватих дробарках, продукт дроблення просівають, а відтак охолоджують. Просів просівання фракцій 8 мм, вихід якого становить 30–35 %, повертають на агломерацію.

У практиці високотемпературної агломерації поширені конвеєрні машини з верхнім запалюванням шихти продуктивністю 400–500 т/год. Їхнім недоліком є одержання великих обсягів розбавлених забруднюючими компонентами ( $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ) агломераційних газів. Агломераційні машини з нижнім запалюванням дозволяють значною мірою уникнути цього недоліку.

## 12.8. Термічна обробка твердих відходів

При утилізації та переробці твердих відходів використовують різні методи термічної обробки як вихідних твердих матеріалів, так і одержуваних на їхній основі продуктів. Ці методи включають різні прийоми піролізу (наприклад, відходів пластмас, деревини, гумових технічних виробів, шламів нафтопереробки), переплаву (наприклад, відвальних металургійних шлаків, відходів термопластів, металобрухту), випалу



(наприклад, деяких шлаків кольорової металургії, піритних недогарків, ряду залізовмісних шлаків та пилу) та вогневого знешкодження (спалювання) багатьох видів твердих відходів на органічній основі.

*Змішування порошкоподібних та пастоподібних матеріалів.* Цей метод широко використовують у практиці переробки твердих відходів для усереднення складу дисперсних відходів, приготування на їхній основі багатокомпонентних сумішей шихтових матеріалів і одержання різних мас, що забезпечують можливість переробки ВМР та товарні продукти [37].

Існуючі змішувальні механізми періодичної і безперервної дії ґрунтуються на застосуванні механічних, гравітаційних та пневматичних способів взаємного переміщення частинок оброблюваних матеріалів, які характеризуються великою розмаїтністю конструкцій.

Серед змішувачів періодичної дії найбільш розповсюдженими є барабанні, бігункові, пневматичні, циркуляційні та черв'ячно-лопатні. До апаратів безперервної дії належать барабанні, вібраційні, гравітаційні, лопатеві, відцентрові та черв'ячно-лопатні змішувачі.

Процеси змішування можуть бути охарактеризовані ступенем однорідності (коефіцієнтом неоднорідності), інтенсивністю й ефективністю.

Ступінь однорідності змішання і характеризує взаємний розподіл речовин у результаті реалізації процесу:

$$i = (C_1 + C_2 + \dots + C_n) / n, \quad (12.28)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – відносні концентрації однієї з речовин у пробах, що обчислюються за відношеннями:  $C_i = \varepsilon_i / \varepsilon_0$  для  $\varepsilon < \varepsilon_0$  та  $C_i \leq = (1 - \varepsilon_i) / (1 - \varepsilon_0)$  при  $\varepsilon_i > \varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_i \cdot \varepsilon_0$  – об'ємні частинки цієї речовини в  $i$ -й пробі й в апараті відповідно.

Коефіцієнт неоднорідності двокомпонентної суміші

$$K_c = 100 / C_0 \sqrt{\sum i (C_i - C_0)^2 n_i / (n - i)}, \quad (12.29)$$

де  $C_i$ ,  $C_0$  – концентрація речовини відповідно в пробах і в апараті, %;  $n_i$ ,  $n$  – кількість проб відповідно в кожній групі однакових значень і загальна;  $i = n / n_i$  – кількість груп проб.

Інтенсивність змішування, що виражається швидкістю зміни ступеня змішування, найточніше оцінюється відношенням потужності  $N$ , що витрачається на перемішування, до одиниці об'єму  $V$  суміші:

$$d_i / d_t = N / V. \quad (12.30)$$

Ефективність процесу може бути оцінена кількістю енергії, необхідної для досягнення заданої величини  $i$  (або  $K_c$ ).

Способи оцінки продуктивності, затрачуваної потужності та технологічних параметрів змішувачів різного типу можуть бути знайдені в спеціальній літературі.

### 12.9. Збагачення твердих відходів

У практиці рекуперації твердих відходів промисловості (особливо мінеральних, чорних і кольорових металів, фрагментів деталей радіоелектронної апаратури, які вийшли з ладу, й деяких інших виробів на основі металів і сплавів, паливного попелу, сумішей пластмас, шлаків кольорової металургії і ряду інших ВМР) використовують різні методи збагачення матеріалів, які переробляють: гравітаційні, магнітні, електричні, флотаційні і спеціальні.

*Гравітаційні методи.* Ці методи збагачення засновані на розбіжності у швидкості падіння у рідкому (повітряному) середовищі частинок різного розміру і щільності. Вони поєднують збагачення осадженням у важких суспензіях, у потоках, що переміщуються по похилих поверхнях, а також промиванням.

*Відсадженья.* Відсадження являє собою процес поділу мінеральних зерен за щільністю під дією перемінних за напрямком вертикальних струменів води (повітря), що проходять через решето відсадочної машини.

Відсадженню звичайно піддають попередньо знешламлені широко- або вузькокласифіковані матеріали оптимальної грубості 0,5–100 мм для нерудних і 0,2–40 мм для рудних матеріалів. При відсадженні великого матеріалу який знаходиться на решеті, його шар товщиною в 5–10 діаметрів найбільших частинок у поданому на переробку матеріалі (живленні) називають постіллю. При відсадженні дрібного матеріалу (до 3–5 мм) на решеті укладають штучну постіль з великих важких частинок матеріалу, розмір яких у 3–4 рази перевищує розмір найбільших частинок живлення. У процесі відсадження матеріал розшаровується: у нижньому шарі концентруються важкі частинки, у верхньому – легкі дрібні. Одержувані шари розвантажують окремо [40].

Відсадочні машини розрізняються за способом створення пульсацій (рухом діафрагми, поршня, решета, що пульсує при подачі стиснутого повітря), типорозмірами, конструктивними особливостями, кількістю фракцій продуктів, що виводяться.

Їхня продуктивність (у т/год) як транспортних механізмів може бути визначена за формулою:

$$Q = 3600 \gamma_{cp} B H v_{\tau}, \quad (12.31)$$

де  $\gamma_{cp}$  – середня насипна щільність матеріалу постелі, т/м<sup>3</sup>;  $B$  – ширина відсадочного відділення, м;  $H$  – висота відсадочної постелі, м;  $v_{\tau}$  – середня швидкість поздовжнього переміщення матеріалу в машині, м/с.

Час  $\tau$  перебування матеріалу у відсадочній машині (час осадження, що звичайно становить на практиці 50–180 с) пов'язаний зі змістом розглянутих частинок у матеріалі живлення  $F_n$  і в їхньому шарі, що виділився,  $F_B$  наступною формулою:

$$\tau = \ln[F_n / (F_n - F_B)] / K, \quad (12.32)$$

де  $K$  – коефіцієнт пропорційності, що характеризує питому швидкість поділу, с<sup>-1</sup> (звичайно знаходиться в межах 0,01–0,05 с<sup>-1</sup>). Оскільки в першому наближенні

$$\tau = L / v_{\tau}, \quad (12.33)$$

де  $L$  – довжина відсадочної машини, м, то з врахуванням 12.31 і 12.32 продуктивність (в т/год) буде

$$Q = 3600 \gamma_{cp} B H L K / \ln[F_n / (F_n - F_B)]; \quad (12.34)$$

або

$$Q = 3600 \gamma_{cp} B H L K / \ln(1 - F_B / F_n). \quad (12.35)$$

Відношення  $F_B / F_n$  характеризує добування фракції, яка виділилася у свій продукт, а вираз  $1 - F_B / F_n$  становить похибку добування, виміряну вмістом даної фракції в “чужих” продуктах.

*Збагачення в потоках на похилих поверхнях.* Цей процес включає збагачення на концентрованих столах, а також у струминних сепараторах, шлюзах та підшлюзках, у гвинтових сепараторах і шлюзах (рис. 12.6).

Збагачення на концентраційних столах характеризується поділом мінеральних частинок за щільністю в тонкому шарі води, яка тече по похилому плоскому деку стола, який робить зворотно-поступальні горизонтальні рухи перпендикулярно напрямку руху води.

Деки бувають трапецеподібної та прямокутної форми. На частині поверхні дек у поздовжньому напрямку закріплюють паралельно розташовані рифлі (планки перемінної висоти і довжини), довжина яких збільшується від верхнього до нижнього краю столу – краю розвантаження летких продуктів. Пульпу поділюваного матеріалу подають у верхній кут поверхні столу (деки). Постачають деку змивною водою з її верхнього краю, нижче місця введення пульпи. Частинки поділюваного матеріалу більшої щільності осідають у міжрифлених просторах

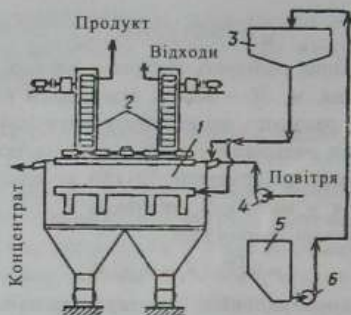


Рис. 12.6. Технологічний комплекс відсадки:

- 1 – відсадочна машина; 2 – елеватори; 3 – бак оборотної води;  
4 – повітродувка; 5 – зумер оборотної води; 6 – помпа

і під дією коливань похилої деки просуваються уздовж рифлів, досягаючи нерифленої частини деки, де утворюють сукупність частинок різної щільності, що видаляються окремо. Неосідаючі частинки меншої щільності переносяться змивним потоком через рифлі; їх у вигляді роздільних продуктів відводять з поверхні концентраційного столу.

Більш ефективний поділ попередньо класифікованих матеріалів. Оптимальне відношення довжини деки  $L$  до її ширини  $S$  визначається грубістю збагачуваних матеріалів. Концентраційні столи виготовляють у промисловому, напівпромисловому і лабораторному виконанні в одно- та багатоярусному варіантах з деками трьох видів: піскові з  $L/S = 2,5$  для матеріалів грубістю  $d > 1$  мм, дрібнопіскові ( $L/S = 1,8$ ,  $d = 0,2-1$  мм), шламіві ( $L/S \leq 1,5$ ,  $d < 0,2$  мм).

До основних регульованих технологічних параметрів збагачення на столах відносять кількість  $n$  ходів деки столу за хвилину й оптимальну довжину одного (у мм) ходу, обумовлених за формулами:

$$n = 250 / \sqrt{d_{\max}}; \quad l = 18 \sqrt{d_{\max}}, \quad (12.36)$$

де  $d_{\max}$  – розмір частинок, дорівнює розміру сита, на якому залишок матеріалу становить 5 %.

Продуктивність (у т/год) концентраційного столу може бути визначена за формулою:

$$Q = K \delta F d_{cp} [(\delta_s - \Delta) / (\delta_s - \Delta)]^{0.6}, \quad (12.37)$$

де  $K$  – коефіцієнт (звичайно  $K = 0,1$ );  $\delta$  – щільність постачання столу, г/см<sup>3</sup>;  $F$  – площа деки столу, м<sup>2</sup>;  $d_{cp}$  – середній арифметичний діаметр

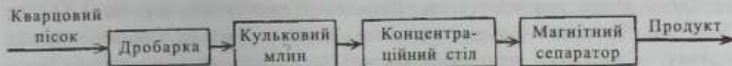


Рис. 12.7. Схема знезалізнення кварцового піску для виробництва кришталю.

частинок, мм;  $\delta_v$ ,  $\delta_n$  – щільність відповідно важкої і легкої фракцій, г/см<sup>3</sup>;  $\Delta$  – щільність середовища (для води  $\Delta = 1$ ), г/см<sup>3</sup>.

Один із прикладів ролі і місця концентрації на столах у технології рекуперації твердих відходів ілюструється наведеною на рис. 12.7 схемою підготовки (знезалізнення) кварцового піску для виробництва кришталю.

Послідовні операції підтирки від піщин домішок оксидів заліза в кульовому млині, їхнього відмивання на деку концентраційного столу і магнітного доочищення забезпечують залишковий вміст заліза в продукті менш (10–12)  $10^{-3}$  %.

Збагачення на гвинтових сепараторах і шлюзах відбувається на столах, у невеликій товщині (6–15 мм) потоку пульпи поділюваних матеріалів, що подаються у верхню частину похилого жолоба (вміст у пульпі 6–40 %).

Гвинтові сепаратори являють собою нерухомі вертикальні гвинтоподібні жолоби (кількість витків 4–6) з поверхнею спеціального профілю. Важкі частки пульпи зосереджуються в жолобі ближче до вертикальної осі його витків та розвантажуються за допомогою відсікачів у відповідні приймачі. Легкі частки концентруються в периферійній частині жолоба і розвантажуються в нижній частині сепаратора. Жолоб має кут нахилу до основи, який характеризується величиною відносного кроку гвинта (відношенням кроку до діаметра) в межах 0,4–0,6.

При максимальній grubості частинок збагачуваних матеріалів 0,2–8 мм і щільності матеріалів, що добуваються, 6–7,5 г/см<sup>3</sup> середня продуктивність гвинтових сепараторів діаметром 0,5–1,2 м знаходиться в межах 0,3–12 т/год. Збагачення попередньо класифікованих та знешламлених матеріалів характеризується кращими показниками.

Різновидами гвинтових сепараторів є гвинтові шлюзи, що характеризуються ширшими жолобами та меншими нахилами днищ жолобів.

Струминні сепаратори мають звуження до нижнього кінця та встановлюються під кутом 15–20 °С жолоб або конус. Пульпу (вміст твердого 50–60 %) завантажують у верхню частину жолоба. Скорочення відстані між стінками жолоба від завантажувального до розвантажувального

вального кінця призводить до збільшення висоти потоку від 1,5–2 до 7–12 мм. Частинки більшої щільності концентруються в нижніх шарах потоку, а частинки меншої щільності зосереджуються у верхніх його шарах. Розділені потоки частинок надходять в окремі приймачі. Продуктивність цих апаратів визначається грубістю та мінеральною сполукою оброблюваного матеріалу і звичайно становить 0,9–5,5 т/год на 1 м<sup>2</sup> робочої площі жолоба. Їх можна використовувати і для класифікації (наприклад, будівельного піску).

Шлюзи характеризуються наявністю похилих (3–15 °С) лотків з укріпленими на їхньому дні трафаретами (бруски, куточки, профільовані килимки, панцирні сітки, тканина) для затримання важких частинок, які подаються у верхню частину лотка пульпи матеріалу, що переробляється. Ці апарати можуть бути нерухомими та рухомими, глибокого (висота потоку до 0,4 м для переробки матеріалів грубістю від 20 до 100 мм і більше) і дрібного (висота потоку до 0,05 м для матеріалів грубістю до 20 мм) заповнення. Апарати дрібного заповнення називають підшлюзками. Легкі частки пульпи несуться потоком через трафарети, частки більшої щільності депонуються в міжтрафаретних просторах, після заповнення яких при припиненій подачі пульпи їх промивають водою з наступним зливом концентрату в приймач (рис. 12.8).

Необхідну для заданої об'ємної продуктивності ширину шлюзу ( $y$  м) визначають за формулою:

$$B = Q / (vh), \quad (12.38)$$



Рис. 12.8. Технологічний комплекс збагачення на шлюзах:

- 1 – шлюз; 2 – привід; 3 – бак живлення; 4, 7 – помпи; 5 – зумпф живлення;  
6 – зумпф концентрату; 8 – зумпф змивної води

де  $Q$  – витрата пульпи,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $v$  – швидкість потоку пульпи,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $h$  – висота потоку,  $\text{м}$ .

Витрату пульпи визначають за рівнянням:

$$Q = q(1/\delta + R), \quad (12.39)$$

де  $q$  – витрата твердого в постачанні,  $\text{т}/\text{с}$ ;  $\delta$  – щільність твердого,  $\text{т}/\text{м}^3$ ;  $R$  – розрідження пульпи (відношення  $J : T$  за масою).

Ширина шлюзів звичайно становить 0,5–1,5 м, довжина – 6–20 м. Приклад технологічного комплексу збагачення на шлюзах наведений на рис. 12.8.

*Промивання.* Для руйнування і видалення глинистих, піщаних та інших мінеральних, а також органічних домішок твердих відходів часто використовують процеси їхнього промивання (відмивання), які проводять у промивних машинах різноманітної конструкції (гідромонітори, барабанні млини, бутари, що обертаються, скрубери, коритні мийки, апарати автоклавного й інших типів). Як промивний агент найчастіше використовують воду (у ряді випадків з добавками ПАВ), іноді застосовують “гостру” пару і різні розчинники.

Крім описаних гравітаційних методів збагачення, в практиці переробки твердих відходів використовують і інші, які називаються інерційними, котрі засновані на розбіжностях щільності компонентів оброблюваних матеріалів, а також їх пружності і коефіцієнтів тертя.

*Флотація.* У практиці переробки окремих видів твердих відходів (деяких шлаків, металургійних шлаків, рудних та нерудних компонентів відвалів і т.п.) застосовується метод їхнього збагачення флотацією. Грубість флотуючих матеріалів зазвичай не перевищує 0,5 мм. Найбільш розповсюдженою є пінна флотація з використанням механічних і пневмомеханічних машин; плівкову флотацію через її низьку продуктивність і масляну флотацію через її дорожнечу використовують вкрай обмежено.

## 12.10. Магнітні методи збагачення відходів

Магнітне збагачення використовують для відділення парамагнітних (слабомагнітних) та феромагнітних (сильно магнітних) компонентів (речовин з питомою магнітною сприйнятливістю  $X$  вище  $10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$ ) сумішей твердих матеріалів від їх діамагнітних (немагнітних) складових. Сильномагнітні властивості мають магнетит ( $\text{FeO}$ ), маггеліт ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), пірротин ( $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$ ), титаномангнетит, ферросіліцій, франклініт, сидерит, слабомагнітні оксиди заліза після їхнього випалювання і деякі

інші речовини. Ряд оксидів, гідроксидів і карбонатів заліза, марганцю, хрому і рідких металів відносять до матеріалів зі слабомагнітними властивостями. Різні породоутворюючі мінерали (кварц, польові шпати, кальцит тощо) відносять до немагнітних матеріалів [40].

Питомаю магнітною сприйнятливістю  $X$  (у  $\text{м}^3/\text{кг}$ ) називають об'ємну магнітну сприйнятливість речовини  $\chi$ , віднесену до його щільності  $\delta$ :

$$X = \chi / \delta . \quad (12.40)$$

Величина  $X$  виражає зв'язок між магнітним моментом речовини  $M$  ( $M$  – векторна величина, що дорівнює геометричній сумі магнітних моментів усіх магнітних диполів у даній речовині) і магнітним полем  $V-H$  у цій речовині:

$$\chi = M / (V \cdot H) = J / H , \quad (12.41)$$

де  $H$  – напруженість магнітного поля, А/м;  $J$  – намагніченість речовини – векторна величина (в  $\text{А} \cdot \text{м}^2$ ), рівна відношенню сумарного магнітного моменту  $M$  до об'єму речовини  $V$ :

$$J = M / V . \quad (12.42)$$

Слабомагнітні матеріали збагачують у сильних магнітних полях (напруженістю  $H$  близько 800–1600 кА/м), сильномагнітні – у слабких полях ( $H \approx 70$ –160 кА/м). Магнітні поля промислових сепараторів бувають в основному постійними або перемінними, комбіновані магнітні поля приміняють рідше.

Поведінка зерен оброблюваних матеріалів у постійному магнітному полі визначається значенням їхньої магнітної сприйнятливості  $\chi$ , тоді як у перемінному магнітному полі, крім цієї величини, вона залежить від значення залишкової індукції  $B_r$  і коерцитивної (затримуючої) сили  $H_c$  для цих частинок.

Сила магнітного притягання  $F_m$  і величина магнітної індукції  $B$  є функціями відповідно градієнта напруженості і величини напруженості  $H$ :

$$F_m = \mu_0 \chi H_{grad} H ; \quad (12.43)$$

$$B = \mu \mu_0 H = \mu_0 (\chi + 1) H , \quad (12.44)$$

де  $H_{grad}$ ,  $H$  – сила магнітного поля,  $\text{А}^2/\text{м}^3$ ;  $\mu$  – магнітна проникність речовини;  $\mu_0$  – магнітна постійна (магнітна проникність вакууму  $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6}$  Гн/м;  $\mu$  і  $\mu_0$  – абсолютна магнітна проникність).

Процес намагнічування сильномагнітної речовини, поміщеної в магнітне поле з напруженістю, що збільшується, у координатах  $B = f(H)$  виражається деякою кривою, що виходить з початку координат. При усуненні поля така речовина зберігає частину магнітних



властивостей у вигляді залишкової індукції  $B_r$ . Для досягнення нульового значення  $B_r$  необхідно створити поле протилежної напруженості  $H_c$ , величину якої називають коерцитивною силою речовини. Чим менша величина  $H_c$ , тим легше розмагнічується матеріал.

Різні сильномагнітні речовини характеризуються різними значеннями  $B_m$  і  $H_c$ . Дія коерцитивної сили більша, ніж дисперсні частинки таких речовин. При напруженості перемінного магнітного поля, що перевищує величину  $H_c$  магнітних компонентів, відбувається притягання їхніх зерен до полюсів магнітної системи при сильній вібрації, викликаній деяким відставанням перемагнічування зерен від зміни напрямку напруженості поля, забезпечуючи одержання чистої фракції при сухій сепарації дрібнодисперсних матеріалів. Магнітні властивості слабомагнітних речовин не залежать від величини  $H$ .

Матеріали, що підлягають магнітній сепарації, як правило, піддаються попередній обробці (дроблення, здрібнювання, просівання, знешламлювання, магнетизуюче випалювання і ін.). Звичайно магнітне збагачення матеріалів грубістю 3–50 мм проводять сухим способом, матеріалів дрібніше 3 мм – мокрим. Технологія магнітної сепарації залежить насамперед від сполуки матеріалу, що підлягає переробці і визначається типом використовуваних сепараторів. Останні зазвичай оснащені багатополюсними відкритими або закритими магнітними системами, що створюють різні типи магнітних полів і розрізняються способами постачання (верхня або нижня подача матеріалу), транспортування продуктів збагачення (барабанні, валкові, дискові, стрічкові, роликіві, шківні сепаратори), характером руху оброблюваного потоку й евакуації магнітних компонентів (прямоплінні, протиплнні, напівпротиплнні) та іншими особливостями.

Оцінка продуктивності магнітних сепараторів ускладнена впливом на неї багатьох факторів. Наявний досвід експлуатації цих апаратів дозволяє в ряді випадків розраховувати їх продуктивність, ґрунтуючись на нормах питомих навантажень на 1 м ширини постачання, з використанням формули:

$$Q = qnL_p, \quad (12.45)$$

де  $Q$  – продуктивність сепаратора за сухим вихідним живленням, т/год;  $q$  – питома продуктивність, Т/(м·год), значення якої можуть бути знайдені в спеціальній літературі;  $n$  – кількість головних барабанів, валків або роликів у сепараторі;  $L_p$  – робоча довжина барабана, валка або ролика, м.

Орієнтовна оцінка продуктивності (у т/год) сепараторів при сухій сепарації сильномагнітних матеріалів може бути зроблена за формулою:

$$Q = 0.82n(L - 0.1)v\delta[(d_2 - d_1)/\lg d_2/d_1]ab, \quad (12.46)$$

де  $n$  – кількість головних барабанів;  $L$  – довжина барабана, м;  $v$  – швидкість переміщення матеріалу на барабанах (приймається такою, що дорівнює 1), м/с;  $\delta$  – щільність вихідного матеріалу, т/м<sup>3</sup>;  $d_1$  і  $d_2$  – найменший і найбільший діаметр зерен живлення, мм;  $a$  і  $b$  – коефіцієнти, значення яких можуть бути знайдені в спеціальній літературі.

Евакуйовані з магнітного поля зерна сильномагнітних матеріалів внаслідок залишкової намагніченості можуть агломерувати в різного виду агрегати. З метою усунення наслідків цього явища, названого магнітною флокуляцією, використовують багаторазове перемагнічування таких матеріалів у перемінному магнітному полі апаратів, які розмагнічують.

У процесах переробки твердих відходів широке застосування знаходять електромагнітні залізовідділювачі (шківні, підвісні, саморозвантажні сепаратори), призначені для добування залізних та інших феромагнітних предметів з подрібнених немагнітних матеріалів.

*Електричні методи.* Електричне збагачення ґрунтується на розбіжності електрофізичних властивостей поділюваних матеріалів, які включають сепарацію в електростатичному полі, полі коронного розряду, коронно-електростатичному полі і трибоадгезійну сепарацію. З їхньою допомогою вирішують завдання збагачення, класифікації й знепилення як рудної сировини та некондиційних продуктів у металургії чорних, кольорових та рідких металів, так і багатьох неметалічних матеріалів (тонкодисперсного кварцу, формувальних пісків, вапняку, піску для скляної промисловості й ін.).

В однорідному електричному полі на заряджену частку діє електрична (кулонівська) сила  $F_q$ , обумовлена наявністю на частці заряду:

$$F_q = Eq, \quad (12.47)$$

де  $E$  – напруженість електричного поля, В/м;  $q$  – заряд частинки, Кл.

У неоднорідному електричному полі на таку частинку, крім кулонівської, діє пондеромоторна сила  $F_n$ , обумовлена неоднорідністю електричного поля і розбіжністю діелектричної проникності середовища і частинки:

$$F_n = \epsilon r^3[(\epsilon_1 - \epsilon)/(\epsilon_1 + 2\epsilon)]EdE/dx, \quad (12.48)$$

де  $dE/dx$  – градієнт поля, В/м<sup>2</sup>;  $\epsilon$  і  $\epsilon_1$  – діелектрична проникність відповідно середовища (для газів  $\epsilon = 1$ ) і частинки;  $r$  – радіус частки, м.

Напрямок дії  $F_e$  не залежить від знаку заряду електрода. При  $\epsilon > \epsilon_1$  частинка втягується в напрямку зменшення напруженості поля, при  $\epsilon < \epsilon_1$  сила  $F_e$  спрямована у бік її збільшення.

Електростатична сепарація ґрунтується на розбіжності електропровідності і здатності до електризації тертям (трибо-електричний ефект) мінеральних частинок поділюваної суміші. За електропровідністю всі мінеральні частинки поділяються на провідники, напівпровідники і діелектрики. При контакті частинок збагачуваного матеріалу з поверхнею зарядженого металевого електрода усім їм повідомляється однойменний з ним заряд, величина якого залежить від електропровідності частинок. Електропровідні частинки інтенсивно здобувають значний заряд і відштовхуються від електрода, частинки діелектриків зберігають свої траєкторії.

При невеликій різниці в електропровідності частинок використовують електризацію їх тертям (шляхом інтенсивного перемішування або транспортування поверхнею вібрлотка). Наелектризовані частинки спрямовують в електричне поле, де відбувається їхня сепарація.

Сепарація в полі коронного розряду, створюваного між коронуючим (зарядженим до 20–50 тис. і більше) і осаджуючими (заземленими) електродами, полягає в іонізації перетинаючих це поле мінеральних частинок, які осідають на них іонами повітря, і на розбіжностях інтенсивності передачі знайденого в такий спосіб заряду частинками провідників, напівпровідників і діелектриків поверхні осаджуючого електрода. Ці розбіжності виражаються в різних траєкторіях руху частинок.

Трибоадгезійна сепарація заснована на розбіжності в адгезії (прилипанні) до поверхні наелектризованих тертям частинок поділюваного матеріалу. Температура процесу сепарації істотно впливає на силу адгезії, що підсилюється або послаблюється електричними силами, викликаними трибоелектричними зарядами. Крім цього, на частинки діють сили ваги і відцентрові сили, що в цілому приводить до поділу частинок за речовинною величиною компонентного складу.

Електричні сепаратори класифікують за характером електричного поля (електростатичні та з коронним розрядом), способом електризації (з електризацією контактним способом, у поле коронного розряду, трибоелектризацією тощо) і за конструкцією робочих органів (барабанні, камерні, стрічкові, лоткові, пластинчасті, поличкові й ін.).

Матеріали, які підлягають електричній сепарації, піддають підготовчим операціям (класифікації, знешламуванню, сушінню, термообробці при температурах до 300 °С). Найефективніше процес сепарації відбувається при grubості частинок не більше 5 мм.

Поряд з перерахованими процесами збагачення при переробці твердих відходів у ряді випадків використовують і відмінні від них методи (флотогравітація, сепарація за коефіцієнтом тертя та за формою, окремі прийоми радіометричного й інших видів сепарації).

### 12.11. Фізико-хімічне виділення компонентів за участі рідкої фази

Багато процесів утилізації твердих відходів у промисловості ґрунтуються на використанні методів визолування (екстрагування), розчинення та кристалізації перероблюваних матеріалів.

*Вилуговування (екстрагування).* Цей метод широко використовується в практиці переробки відвалів гірничодобувної промисловості, деяких металургійних і паливних шлаків, піритних недогарків, деревних і багатьох інших ВМР. Метод полягає у відокремленні одного або кількох компонентів з комплексного твердого матеріалу шляхом його (їх) вибраного розчинення в рідкому екстрагенті.

Залежно від характеру фізико-хімічних процесів, які відбуваються при вилуговуванні, розрізняють просте розчинення (цільовий компонент впроваджується в розчин у складі присутньої у початковому матеріалі сполуки) й вилуговування з хімічною реакцією (цільовий компонент, що міститься в початковому матеріалі в складі малорозчинної сполуки і переходить в добре розчинну форму).

При утворенні в процесі вилуговування щільної оболонки твердого продукту найбільшу величину звичайно має опір  $1/\rho_2$  і процес, лімітований дифузією через цей шар, протікає у внутрішній дифузійній області. Якщо така оболонка не утвориться ( $1/\rho_2 = 0$ ) і величина  $R$  досить велика, процес може проходити у зовнішній дифузійній області при лімітуванні його швидкості дифузією через шар розчину. У випадку ж лімітування процесу швидкістю хімічної реакції він протікає в кінетичній області.

При виборі екстрагента (розчинника) до нього пред'являють певні вимоги щодо селективності, величини коефіцієнтів розподілу і дифузії, щільності, горючості, корозійної активності, токсичності і ряду інших показників. На процес вилуговування, звичайно, істотно впливають такі параметри, як концентрація екстрагента, розмір і пористість зерен оброблюваного матеріалу, інтенсивність гідродинаміки, температура, накладання різних силових полів (ультразвукових, постійних електричних, електромагнітних, високочастотних, відцентрових та інших) і в деяких випадках присутність різних мікроорганізмів (бактеріальне вилуговування).

Процеси екстракції можуть бути періодичними та безперервними. Періодичні процеси проводять настоюванням (обробкою залитого екстрагентом матеріалу протягом визначеного часу з наступним зливом екстрагента і заміною його на свіжий) або витісненням – циркуляцією (утворений екстракт безупинно витісняється із шару матеріалу чистим розчинником). Більш прогресивне безперервне екстрагування проводять шляхом багатоступінчастого контакту прямоплинним, протиплинним та комбінованим способами.

Використовувані для реалізації процесів екстракції апарати характеризуються досить великою розмаїтістю конструкцій. Екстрактори класифікують за способом дії (періодичні та безперервнодіючі), за напрямком руху розчинника і твердої фази (проти- і прямоплинні, із процесом повного змішування, із процесом у шарі і комбіновані), за характером циркуляції розчинника (з одноразовим проходженням, з рециркуляцією та зрошувальні) і за низкою інших принципів.

При розрахунку продуктивності реактора вилюговування будь-якого типу ґрунтуються на заданому ступені добування або залишковому вмісті цільового компонента в оброблюваному твердому матеріалі  $C_{ост}$ , визначаючи необхідний час вилюговування  $\tau_0$  за кінетичною кривою  $C_{ост} = f(\tau)$ .

При цьому продуктивність апарата за пульпою для заданих умов вилюговування визначають за формулою:

$$Q = V / (\tau_0 + \Delta\tau), \quad (12.49)$$

де  $V$  – корисна ємність реактора;  $\Delta\tau$  – загальний час завантаження, виходу на режим і розвантаження реактора.

*Кристалізація.* Виділення твердої фази у вигляді кристалів з насичених розчинів, розплавів або парів поширене при переробці різних твердих відходів.

Для оцінки поведінки розчинів при їхній кристалізації та раціональному виборі способу проведення цього процесу використовують діаграми стану розчинів, виражаючи залежність розчинності відповідних солей від температури. Швидкість процесу кристалізації залежить від багатьох факторів (ступеня перенасичення розчину, температури, інтенсивності перемішування, вмісту домішок тощо) і змінюється в часі, проходячи через максимум. Співвідношення швидкостей основних рівнобіжних процесів виникнення зародків кристалів і їхнього росту визначає величину сумарної поверхні зерен твердої фази.

Створення необхідного для кристалізації перенасичення розчину забезпечують двома основними прийомами – охолодженням гарячих

насичених розчинів (ізогідрична кристалізація) та видаленням частини розчинника шляхом випарювання (ізотермічна кристалізація) або їхньою комбінацією (вакуум-кристалізація, фракціонована кристалізація, кристалізація з випаром розчинника в струмені повітря або іншого газу-носія). Поряд з ними в практиці кристалізації з розчинів іноді використовують кристалізацію висолоювання (введення в розчин речовин, що знижують розчинення солі), виморожування (охолодження розчинів до негативних температур з виділенням кристалів солі або їх концентрування видаленням частини розчинника у вигляді льоду) або за рахунок хімічної реакції, що забезпечує перенасичення розчину, а також високотемпературну (автоклавну) кристалізацію, можливість одержання кристалогідратів з мінімальним вмістом кристалізаційної вологи.

Процеси кристалізації здійснюють в апаратах різної конструкції.

Крім описаних вище методів технології переробки твердих відходів, у ряді випадків використовують й інші, пов'язані з операціями обробки пульп (згущення, фільтрування), а також зі специфічними прийомами обробки як самих відходів, так і синтезованих з них матеріалів (ущільнення, знепилення, засклення, вальцювання, обпудрювання й ін.).

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Дайте визначення літосфери.
2. Назвіть основні складові літосфери.
3. Які ви знаєте джерела забруднення літосфери?
4. Які відходи утворюються внаслідок розробок гірничодобувної промисловості?
5. Які фактори називають антропогенними?
6. Які види забруднень літосфери ви знаєте?
7. Назвіть основні методи переробки твердих відходів.
8. Чим вигідно збагачення твердих відходів?
9. Які ви знаєте методи збагачення твердих відходів?
10. Яка будова і склад літосфери?
11. Назвіть основні методи механічної утилізації твердих відходів.
12. Коли, в яких випадках можливе застосування магнітних методів збагачення відходів?

## 13. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ НЕОРГАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

В хімічній промисловості найбільша кількість твердих відходів утворюється в безперервних виробництвах сірчаної кислоти, мінеральних добрив і кальцинованої соди.

Сірчана кислота, сфера використання якої настільки широка, що важко назвати галузь промисловості, де б вона не знаходила застосування, належить до великотоннажних продуктів основної хімічної промисловості.

Однак потреба сільського господарства в мінеральних добривах у нашій країні задовольняється ще не повністю, що визначає збільшення їхнього випуску.

Пропорційний ріст випуску продукції цих виробництв викликає зростання кількості твердих відходів, масштаби утворення яких вимірюються десятками мільйонів тонн на рік. Нижче розглянуті основні види таких відходів, що існують у промисловій практиці, їх використання, яке намітилося в даний час.

### 13.1. Переробка відходів сірчаноокислого виробництва

Для одержання сірчаної кислоти в промисловості застосовують два методи: контактний та нітрозний (баштовий). В обох випадках спочатку із сировини одержують діоксид сірки  $SO_2$ , що потім переробляють у  $H_2SO_4$ . Основну кількість сірчаної кислоти роблять контактним методом з  $SO_2$ , одержуючи з допомогою випалу сірчаного колчедану (звичайно флотажного), спалювання природної або газової сірки, а також при випалі сульфідів кольорових металів, причому частка сірчаної кислоти, одержуваної в нашій країні на базі кольорової металургії, з року в рік збільшується.

Чистий сірчаний колчедан містить 53,5 % сірки і 46,5 % заліза. Однак домішки (пісок, глина, сульфід кольорових металів, карбонати, сполуки миш'яку, селен, срібло, золото тощо) знижують вміст сірки у флотажному колчедані до 32–40 %. Оксид заліза, що утворюється при випалі колчедану в печах різної конструкції, виходить з печі у вигляді недогарка і надходить у відвал. Піритні недогарки складаються здебільшого із заліза (40–63 %) з невеликими домішками сірки (1–2 %), міді (0,33–0,47 %), цинку (0,42–1,35 %), свинцю (0,32–0,58 %), дорогіших (10–20 г/т) і інших металів.

Сірчистий газ, що виходить з випалювальної печі, забруднений огарковим пилом та іншими домішками. Вміст у ньому пилу залежить від якості та ступеня помолу сировинних матеріалів, конструкції печей та інших факторів. Залежно від типу печей він становить від 1 до 200 г/м<sup>3</sup>. Хімічний склад пилу практично не відрізняється від сполуки недогарка. Обсяги випалювальних газів становлять сотні тисяч кубометрів на добу; вони несуть із собою десятки тонн огаркового пилу. Перед переробкою в сірчану кислоту ці гази очищають у циклонах та сухих (огаркових) електрофільтрах до залишкового вмісту пилу близько 0,1 г/м<sup>3</sup> [6].

В даний час основним способом одержання сірчаної кислоти є контактний, при якому  $SO_2$  окисляють у  $SO_3$  на каталізаторах (контактна маса на основі  $V_2O_5$ ). Містяться у пічних газах, що пройшли очищення в сухих електрофільтрах, пил та інші домішки отруюють каталізатор. Крім того, пил засмічує апаратуру, збільшує її гідравлічний опір, переходить у продукт та веде до ряду інших ускладнень у технологічному процесі. Тому пічні гази піддають додатковому очищенню шляхом послідовного промивання охолодженою 60–75 %-ю (у порожніх вежах) і 25–40 %-ю (у насадкових вежах) сірчаною кислотою з уловлюванням туману, що утворюється, у мокрих електрофільтрах. Процес додаткового очищення пічних газів від пилу супроводжується утворенням шламів, що накопичуються в апаратурі промивного відділення і мокрих електрофільтрах. Таким чином, твердими відходами виробництва  $H_2SO_4$  із сірчаного колчедану є піритні недогарки, пил циклонів та сухих електрофільтрів, шлами промивних веж, що збираються у відстійниках, збірниках та холодильниках кислоти, і шлами мокрих електрофільтрів.

При випалі сірчаного колчедану відходи піритних недогарків становлять 70 % від маси колчедану. На 1 т виробленої кислоти вихід недогарка в кращому випадку становить 0,55 т. Тому що сировиною для одержання сірчаної кислоти поряд із сірчаним колчеданом, що добувається спеціально для цієї мети, є відходи, що утворюються при збагаченні сульфідних руд флотаційним методом, і відходи, утворені при збагаченні кам'яного вугілля. Розрізняють три види піритних недогарків (недогарки з колчеданів, недогарки з флотаційних хвостів збагачення сульфідних руд, кутові недогарки), що значно відрізняються один від одного як за хімічним складом, так і за фізичними характеристиками. Недогарки перших двох типів відрізняються значним вмістом міді, цинку, срібла, золота й інших металів.



Утилізація піритних недогарків можлива по декількох напрямках: для добування кольорових металів і виробництва чавуну і сталі, у цементній і скляній промисловості, у сільському господарстві й ін. У нашій країні близько 75 % маси піритних недогарків, що утворюються, приміняються в основному у виробництві будівельних матеріалів і в сільському господарстві.

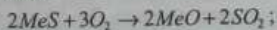
### 13.1.1. Витяг кольорових металів з недогарків

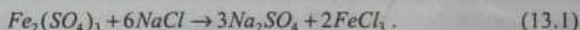
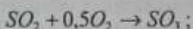
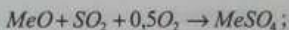
Для витягу цінних компонентів з піритних недогарків застосовують різні методи випалу (хлоруючий, сульфатизуючий і ін.). Так, якщо колчедан містить навіть близько 0,5 % міді, то недогарок доцільно переробляти з метою її добування. Для цього найбільш широко приміняють метод хлоруючого випалу недогарка, що не тільки дозволяє витягти з нього 85–90 % усієї міді та значну частку дорогоцінних металів, а й забезпечує майже повне видалення сірки з недогарка. Вартість одержуваної міді покриває усі видатки на переробку недогарка.

Перед випалом до недогарка домішують до 20 % розмеленої  $NaCl$ . У процесі випалу протікає ряд реакцій, у результаті яких мідь переходить у розчинну сполуку  $CuCl_2$ . Сірка утворює з  $NaCl$  сульфат натрію. Оптимальна температура випалу знаходиться в межах 550–600 °С. При температурі нижче 530 °С в шихті утворюється водорозчинний сульфат заліза, що перешкоджає якісному проведенню процесів відновлення міді. При температурі вище 600 °С знижується вихід основних продуктів реакції.

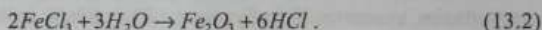
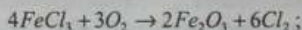
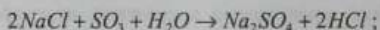
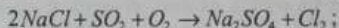
Для забезпечення повноти хімічних перетворень необхідне перемішування шихти. Іншою умовою для нормального протікання процесу є достатній вміст сірки в недогарку – для переведення усього  $NaCl$  у  $Na_2SO_4$ . У випадку недодачі сірки до недогарка додають свіжий колчедан. Для того, щоб випал, що хлорується, почався і потім йшов автотермічно, досить суміш підігріти до 200–300 °С. Випал супроводжується виділенням  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $HCl$ . Кислі гази випалу поглинають воду з утворенням суміші кислот ( $HCl$  і  $H_2SO_4$ ), що використовують для видобування міді.

Хімічні реакції процесів, що протікають, є досить складними. Спочатку відбувається окислювання сульфідів і утворення хлориду заліза за наступними реакціями;

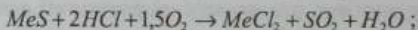
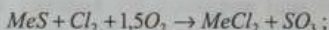




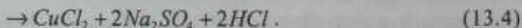
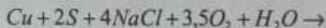
Потім йде взаємодія газової фази ( $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) із шихтою, яка приводить до формування газоподібних хлоруючих агентів:



Утворені  $\text{Cl}_2$  і  $\text{HCl}$  взаємодіють з оксидними і сульфідними сполуками металів, що містяться в недогарку:



Сумарно і приблизно процес випалу, що хлорує, відносно міді може бути виражений наступним рівнянням:



У результаті випалу 85–90 % огаркової міді перетворюється у водорозчинну сіль  $\text{CuCl}_2$ . З обпаленої маси мідь вилуговують теплою водою в кілька стадій: спочатку розчином від попередніх операцій, а потім розведеною кислотою, за допомогою якої вилуговується 6–10 % міді, що залишилася в огарку і не перейшла в  $\text{CuCl}_2$ . Вилуговування прискорюється з підвищенням температури. Отриманий продукт обробляють залізним скрапом для виділення цементної міді. Цю операцію проводять без доступу повітря, тому що в присутності кисню відбуваються реакції, які ведуть до утворення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , що забруднює одержувану цементну мідь. Цементна мідь містить 70–90 %  $\text{Cu}$  і велику кількість

забруднені. Вона може бути відправлена на переплавлення в чорнову мідь або використана для одержання мідного купоросу. Відпрацьований розчин містить до 100 г/л  $Na_2SO_4$ . Його випарюють або виморожують для одержання  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ .

Ступінь добування міді з недогарка становить 95–96 %. Вилужений недогарок просушують у механічних печах до вологості 8–10 %, а потім агломерують або брикетують з наступним випалом у печах каналного типу при температурі розм'якшення  $Fe_2O_3$  (1200 °C). Після такої обробки недогарок йде на доменну плавку. Переробка 1 т недогарку (0,5 %  $Cu$ ) може дати до 4,5 кг міді і 900 кг агломерату [6].

Розроблено і ряд більш прогресивних процесів обробки піритних недогарків – шляхом хлоридовозгонки. В одному з таких процесів передбачається обробка піритних недогарків хлоридом водню в апаратах киплячого шару. При цьому в парову фазу у вільному стані виділяються хлориди важких металів і може бути отриманий оксид заліза, придатний для доменної плавки.

У процесах хлоридовозгонки хлорид водню можна подавати в газоподібному вигляді, у вигляді водного розчину або у вигляді солі (наприклад,  $NH_4Cl$ ,  $FeCl_3$ ), яка легко розкладається або гідролізується при відповідній температурі процесу з утворенням кислоти.

У процесі обробки піритного недогарка приміняють до трьох послідовних реакторів киплячого шару. По одному з варіантів такого процесу в 1-му реакторі підтримують температуру 600–800 °C, при якій розкладаються будь-які сульфідні, що залишилися в недогарку після випалу. Потім недогарок направляють у 2-й реактор, де він вступає в контакт із  $HCl$ , що знаходиться в кожній зі згаданих вище форм. Звичайно  $HCl$  подають у реактор за допомогою газу-носія, який може мати нейтральні, окислюючі або відновлюючі властивості. Характеристику газу-носія вибирають залежно від виду сполук важких металів, що містяться в недогарку. У 3-му реакторі створюють відбудовне середовище, завдяки чому оксид заліза (III) перетворюється в магнетит ( $Fe_3O_4$ ). При наступному магнітному збагаченні вміст заліза в недогарку вдається довести приблизно до 70 %. Такий концентрат гранулюють і підігрівають у відновлюючому середовищі для перетворення магнетиту в гематит ( $Fe_2O_3$ ). Отримані шляхом описаної обробки гранули мають високу міцність при стисканні.

Газ, що виходить з реактора гідрохлорування, містить хлориди всіх кольорових металів, що містяться в недогарку, а також надлишкові кількості  $HCl$  і газу-носія. Цю газову суміш направляють в абсорбер, де основну кількість хлоридів металів і  $HCl$  перетворюють у концент-

рований розчин. Виділення кольорових металів з такого розчину може бути проведене паралельним способом залежно від того, у якому вигляді вони повинні надходити споживачам. Застосований у процесі *HCl* практично повністю регенується.

Трохи відрізняється від описаного процес, відповідно до технології якого початковий піритний недогарок сушать в обертовій печі, розмелюють і класифікують з виділенням фракції 0,5 мм, а потім піддають частковому відновленню до магнетиту.

Відновлення проводять пічними газами в псевдозрідженому шарі при 700–850 °С з одержанням продукту, що містить 52–60 % *Fe*; 0,34–0,98 % *Cu*; 0,06–1,82 % *Pb*; 0,5–4,8 % *Zn*; 1,9–2,5 % *S*. Відновлений продукт надходить у хлоратор, де при 900–980 °С в псевдозрідженому шарі, створюваному при подачі суміші хлору з повітрям зі швидкістю 0,3–0,5 м/с, відбувається селективне хлорування кольорових металів. Недогарок після хлорування містить 62–65 % *Fe*; 0,03–0,04 % *Cu*; 0,04–0,07 % *Zn*; 0,01–0,06 % *Pb*; 0,02–0,05 % *As* і 0,03–0,4 % *S*. Його додатково відновлюють до магнетиту, потім проводять магнітне збагачення і брикетування. Одержувані брикети містять 63–66 % *Fe* і мають високу міцність. Їх направляють на доменну плавку.

Гази процесу окисного хлорування уловлюють водою в скрубєрі Вентурі з утворенням суспензії, яку направляють на фільтрування. З одержуваного фільтрату добувають мідь і цинк, а з шламу, що залишився на фільтрі, – *Ag*, *Au*, *Pb*.

### 13.1.2. Використання недогарків у доменному виробництві

Описані вище процеси обробки піритних недогарків шляхом випалу, хлорування і хлоридовозгонки передбачають, крім добування з них цінних складових, підготовку недогарків для одержання на їх основі чавуну і сталі. В даний час ці процеси ще не одержали поширення у вітчизняній промисловості. Тим часом недогарки, що містять 40–63 % заліза, являють собою цінний вид сировини для чорної металургії і належать до сурогатів залізних руд.

Основними перешкодами для безпосереднього використання піритних недогарків у доменних плавках є ступінь їхнього здрібнювання (що може викликати забивання доменної печі), значний вміст у деяких видах недогарків *Pb*, *Cu*, *Zn*, *As* (що ускладнює процес доменної плавки і забруднює його продукти), а також підвищений вміст сірки – навіть у добре обпалених недогарках він залишається в межах від 1 до 3,5 %, а іноді і вище (що приводить до одержання чавуну низької якості).

Проте деяку кількість піритних недогарків використовують як сировину для доменної плавки без попереднього добування кольорових і дорогоцінних металів. Однак у цьому випадку перед доменною плавкою необхідно видалити з недогарка сірку і провести його окускокування. Найбільш розповсюдженим процесом для одночасного вирішення цих завдань є агломерація – високотемпературна обробка недогарка, що приводить до вигорання з нього сірки й одержання кускового матеріалу, придатного для доменної плавки.

Агломерацію піритних недогарків можна вести в установках різної конструкції. Найпоширеніший спосіб агломерації заснований на просмоктуванні повітря через шар спеченої шихти, що знаходиться на колосникових ґратах. Пристрої для спікання можуть бути періодичної або безперервної дії. Найбільш поширеними є машини безперервної дії, що конструктивно являють собою безперервну стрічку з окремих візків, на яких відбувається спікання шихти при її русі над вакуум-камерами.

На агломерацію надходить шихта з піритних недогарків та палива (коксу або вугілля) або в шихту для доменної плавки перед агломерацією додають невеликі кількості недогарків. Підготовчі операції полягають у підготовці компонентів шихти за грубістю, їхньому усередненні за хімічним складом, змішуванні і зволоженні шихти.

Підготовлену шихту подають у завантажувальний бункер агломераційної машини (мал. 13.1), звідки вона надходить на своєрідну стрічку, що складається з окремих чавунних шухляд-візків, дно яких являє собою колосникові ґрати. Шихту підпалюють зверху в так званій запальній камері. Під шухлядами з палаючою шихтою наявні спеціальні камери, у яких підтримується розрідження [6].

Тому процес горіння при повільному переміщенні візків над вакуум-камерами проходить за напрямком зверху вниз. Газоподібні продукти горіння відводять з машини через вакуум-камери. Під дією високої температури, яка ще більше підвищується в процесі горіння шихти, огарковий пил спікається й одночасно вигоряє сірка. При перекиданні візків спечений недогарок скидається з агломашини на млин. Не спечений пил після просівання повертається на агломерацію. Великі шматки, що є готовим продуктом, подають на охолодження і потім підмішують до агломерованої шихти для доменної плавки.

Найбільш вигідні з економічної точки зору великі агломераційні установки, будувати які доцільно не на сірчаноокислотних, а на металургійних заводах, де крім піритних недогарків, що поставляються із сірчаноокислотних заводів, можна агломерувати і залізовмісні відходи металургійних виробництв.

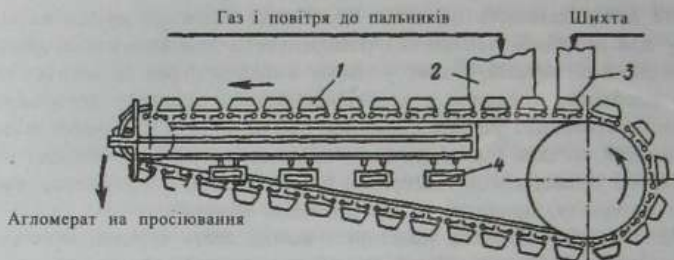


Рис. 13.1. Апарат для агломерації колчеданих недогарків:  
 1 – стрічка з чавунних ящиків-візків; 2 – запалюча камера;  
 3 – бункер для завантаження суміші недогарка з паливом;  
 4 – камера для відсмоктування гарячих газів

З метою одержання якісної сировини для доменної плавки недогарки, одержувані з бідних (35–39 % Fe) піритів, можна піддавати попередньому багатостадійному магнітному збагаченню, а одержуваний при цьому концентрат брикетувати й обпалювати з одержанням продукту, що містить 66,5 % заліза і до 0,01 % сірки.

### 13.1.3. Виробництво пігментів з недогарків і недогаркового пилу

Невеликі кількості недогарка і пилу сухих електрофільтрів використовують для одержання мінеральних пігментів: залізного сурику, мумії, охри.

Технологія їхнього виготовлення може бути різною. Звичайно для одержання пігментів типу мумії та залізного сурику недогарок при нагріванні обробляють концентрованою сірчаною кислотою. Отриманий сульфат заліза змішують з гіпсом, крейдою, глиною й обпалюють у печах. Залежно від температури випалу й обраних добавок у результаті хімічних взаємодій одержують пігменти різних відтінків. Недоліком такої технології є присутність в одержуваних пігментах сірки та її сполук, унаслідок чого фарби на основі таких пігментів не можна використовувати для покриття металевих поверхонь, оскільки сірка сприяє корозії металу.

Розроблено і технологію мінеральних пігментів, на основі яких одержують фарби, придатні для покриття всіляких поверхонь, у тому числі і металевих. Відповідно до цієї технології, що виключає використання сірчаної кислоти, для приготування пігменту типу залізного



Рис. 13.2. Схема виробництва залізного сурику з недогарка:  
 1 – сито; 2, 6 – кульові млини; 3 – промивний казан; 4 – сушарка;  
 5 – випалювальна піч; 7 – змішувач

сурику використовують фракцію недогарка 1,3–0,27 мм, найбільш багатого на оксид заліза. Цей недогарок подрібнюють, сушать і прожарюють перед змішуванням з наповнювачами.

На мал. 13.2 наведена технологічна схема виробництва сухих мінеральних пігментів типу залізного сурику з недогарка. Відповідно до наведеної схеми недогарок надходить на сита, звідки фракцію з розміром зерен 0,5–2 мм подають у кульовий млин. Здрібнений недогарок промивають водою.

При цьому відділяються водорозчинні солі заліза, цинку, міді, що викликають корозію металевих поверхонь, і частково – елементна сірка. Промивання проводять гарячою (60–80 °С) водою при перемішуванні, що чергують з півгодинним відстоюванням, до зникнення фарбування, викликаного розчинними солями. Відмитий недогарок підсушують “глухою” парою і подають на випал при 850–900 °С в обертову піч. Метою випалу є видалення з недогарка вологи та сірки (із сульфідів і сульфатів, що залишилися). Сірка та сірчисті сполуки, що містяться в недогарку, впливають на згортання фарби, на тому і побудований контроль за якістю. Отриманий після випалу напівфабрикат (до 90 %  $Fe_2O_3$ ) розмелюють та змішують з наповнювачем для одержання готового продукту.

Недогарковий пил, що осідає в сухих електрофільтрах, відрізняється від недогарка більшим вмістом водорозчинних солей заліза. Їх використовують як сировину для одержання пігментів типу жовтої охри. Нерозчинний залишок, що складається в основному з оксиду заліза, служить у цьому випадку сировиною для приготування пігментів типу мумії.

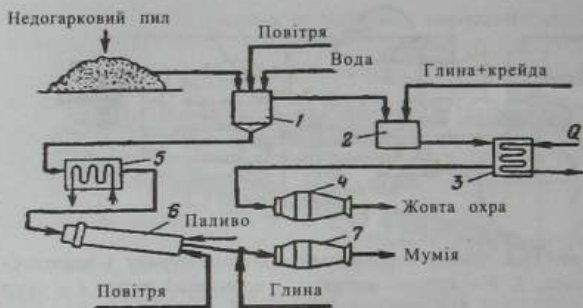
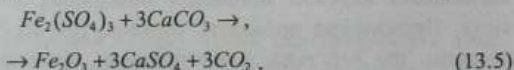


Рис. 13.3. Схема виробництва жовтої охри і мумії з недогаркового пілу:

1 – реактор-розчинник; 2 – змішувач; 3, 5 – сушарки;  
4, 7 – кульові млини; 6 – випалювальна піч

Технологічний процес одержання жовтої охри і мумії (рис. 13.3) полягає в наступному:

Недогарковий піл подають у реактор-розчинник, де його пере-мішують з водою та повітрям протягом 20–25 хв. Потім розчин від-стоюють протягом 8 год. Пофарбовану рідку фазу відкачують у змі-шувач, куди додають крейду (або штиб) і глину. У змішувачі протікає



реакція, у результаті якої одержують насичений вологою осад гіпсу з глиною. Цю масу висушують при 80 °С та подають у кульковий млин, з якого виходить готовий продукт – сухий мінеральний пігмент типу жовтої охри.

Осад з реактора-розчинника у вигляді вологої маси (91 %  $Fe_2O_3$ ; 3,7 %  $Fe$ ; 5,3 % баласту) сушать при температурі до 100 °С. Отриману масу передають у піч, де при 800–900 °С зі сполук, що залишилися, випалюється сірка. Напівпродукт (95 %  $Fe_2O_3$ ) з печі надходить на здрібнювання в кульковий млин, куди одночасно подають глину (15 %). Готовий продукт, що виходить з млина, – мінеральний пігмент типу мумії – надходить на склад готової продукції.

Одержувані відповідно до описаних процесів мінеральні пігменти є стабільними за кольором і незмінними в часі. Олійна фарба на їхній основі не згортається, а вапняна – добре зчеплювана з поверхнею покриття.



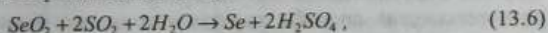
### 13.1.4. Інші напрямки використання недогарків

Як відзначалося вище, найбільша кількість піритних недогарків в Україні використовуються в промисловості будівельних матеріалів, де вони служать як добавка до шихти для одержання цементу. Іншим значним споживачем піритних недогарків є сільське господарство, де їх застосовують як добрива, що містять мідь.

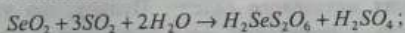
У значно менших масштабах піритні недогарки використовуються в кольоровій металургії – як залізвмісні флюси, у промисловості будівельних матеріалів як залістий барвник, для одержання інсектицидів, а також за рядом інших напрямків, де їх споживання є вкрай незначним порівняно з наявними ресурсами.

*Добування селену зі шламів.* У колчеданах, які застосовують для виробництва сірчаної кислоти, міститься 0,002–0,02 % селену, що є хімічним аналогом сірки, тому при випалі колчеданів поряд зі  $SO_2$  утворюється  $Se > O_2$ . Оскільки селен зустрічається в природі в дуже малих концентраціях (від десятитисячних до тисячних, рідко – до сотих часток відсотка) у вигляді сполук, що супроводжують сульфіди металів ( $Fe, Cu, Zn$ ), то відходи переробки піриту в сірчаноокислотному виробництві є одним з основних джерел одержання селену. Основна його частина виділяється зі шламами в промивних вежах і мокрих електрофільтрах системи очищення випалювальних газів [40].

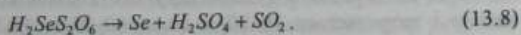
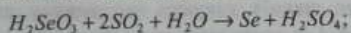
Механізм виділення селену з випалювальних газів досить складний. При очищенні випалювального газу  $Se > 2$  поглинається туманом та краплями зрошуваної сірчаної кислоти. Розчинність  $SeO_2$  у сірчаній кислоті висока та збільшується з підвищенням температури. Розчинний у сірчаній кислоті  $SO_2$  відновлює  $SeO_2$ :



Одночасно відбуваються процеси утворення поліетиленових кислот (типу  $H_2Se_2O_6$ ) і селенистої кислоти:



Селениста кислота і селенополііонати стійкі при температурах нижче 70 °С. При вищих температурах вони розкладаються на реакції



Відновлення  $Se_2$  найповніше проходить у розведених кислотах. Утворений металевий селен осаджується разом з частками пилу з



Рис. 13.4. Баланс селену для одного з контактних цехів, обладнаних механічними печами

кислоти промивних веж у відстійниках, збірниках і холодильниках кислоти у вигляді шламу, названого бідним. Такий шлам містить звичайно до 5 % селену. На нових заводах для виділення селену зі шламом передбачене фільтрування кислот у першій промивній вежі.

Інша частина металевого селену осідає разом із сірчаноокислотним туманом і залишками пилу в мокрих електрофільтрах. Через невеликий вміст пилу осад містить багато селену (до 50 %), має назву багатого шламу. Весь селен, що осаджується в процесі очищення газу, приблизно порівну розподіляється між бідним і багатим шламом. Баланс селену для контактної методу сірчаноокислого виробництва ілюструється схемою (рис. 13.4).

Відомо кілька способів переробки шламів газової очистки сірчаноокислого виробництва з метою виділення селену. Один з найбільш розповсюджених способів полягає в тому, що бідний шлам збирають при очищенні холодильників, відстійників та збірників кислоти промивних веж, розбавляють водою і прогривають "гострою" парою для кращого виділення металевого селену. Пульпу, що утворюється при цьому, фільтрують і отриманий осад промивають водою і 0,5 %-м розчином соди. Потім шлам сушать при 90–100 °С. Аналогічно обробляють і багатий шлам з мокрих електрофільтрів.

Для наступного випалу з метою одержання технічного селену на основі одержуваних шламів готують усереднену шихту, що містить 10–12 % селену. На 1 т колчедану, що спалюється, виходить 10–50 м селену і витрачається 10–20 м соди, 10–20 м  $Fe_2SO_4$ , що додають для прискорення осадження селену при промиванні електрофільтрів, і 5–10 кг пари. Ступінь добування селену з колчедану становить 30–60 %.

### 13.2. Переробка відходів виробництва фосфорних добрив

Основна кількість фосфатних руд, що добуваються, служить для виробництва фосфорних мінеральних добрив. Найбільш важливі апатитові та фосфоритні руди, що містять мінерали апатитової групи з загальною формулою  $3M_2(PO_4)_2 \cdot CaX_2$  (де  $M$  – іони кальцію, натрію, стронцію й інших елементів, а  $X$  – іони фтору, хлору і група  $OH^-$ ). Крім апатиту, фосфатні руди містять мінерали-домішки.

Залежно від сполуки руд та ряду інших факторів застосовують різні методи хімічної переробки природних фосфатів, причому руду у більшості випадків попередньо розмелюють та збагачують різними способами. Процеси збагачення руд супроводжуються утворенням великих кількостей твердих відходів у вигляді шматків та пилу, які транспортуються пневмотранспортною системою з газами сушильних установок.

Концентрати фосфатної сировини переробляють хімічним шляхом двома групами методів. До першої групи належить пряма кислотна або термічна переробка сировини з безпосереднім одержанням готових продуктів: суперфосфатів, знефторених фосфатів тощо. Друга група – це розкладання фосфатів з одержанням термічної та екстракційних фосфорних кислот, що служать для виробництва різних продуктів, у тому числі мінеральних добрив.

Наприклад, при прямій сірчаноокислотній обробці фосфатів одержують простий суперфосфат, що є низькоконцентрованим фосфорним добривом, вміст засвоюваної  $P_2O_5$  у якому звичайно не перевищує 20 %. У цьому зв'язку цілком зрозуміле прагнення частково або повністю замінити сірчану кислоту на фосфорну. Останню в промисловості одержують з фосфатів двома методами: сірчаноокислотним (екстракційним, або мокрим) та електротермічним.

#### 13.2.1. Відходи виробництва екстракційної фосфорної кислоти

При виробництві фосфорної кислоти сірчаноокислотним способом утвориться фосфогіпс – сульфат кальцію з домішками фосфатів. На 1 т  $P_2O_5$  у фосфорній кислоті в залежності від використовуваної сировини одержують від 3,6 до 6,2 т фосфогіпсу в перерахуванні на суху речовину (7,5–8,4 т у перерахуванні на дигідрат). У залежності від умов одержання фосфорної кислоти в осаді утвориться дигідрат  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,

напівгідрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  або безводний сульфат кальцію, що й обумовлює відповідні назви продуктів – фосфогіпс, фосфонапівгідрат і фосфоангідрит. Ці відходи являють собою сірий дрібнокристалічний порошок, який збивається в кульки вологістю до 25–40 % (у залежності від умов утворення фосфорної кислоти). У перерахуванні на суху речовину вони містять до 94 %  $\text{CaSO}_4$ . Основними домішками в них є непрореагувавші фосфати, полуторні оксиди, сполуки фтору та стронцію, невідмита фосфорна кислота, органічні речовини. У них присутні сполуки марганцю, молібдену, кобальту, цинку, міді, рідкоземельних і деяких інших елементів.

Основну масу утвореного фосфогіпсу в даний час скидають у відвали. Транспортування фосфогіпсу у відвали та його збереження пов'язані з великими капітальними й експлуатаційними витратами, що досягають 40 % вартості спорудження й експлуатації основного виробництва, і ускладнює роботу заводів. В даний час на відвалах підприємств СНД знаходиться більш 150 млн т фосфогіпсу і його кількість продовжує збільшуватися щорічно приблизно на 10 млн т (у перерахуванні на дигідрат). У цьому зв'язку вже давно виникла і продовжує збільшуватися необхідність використання цих відходів в народному господарстві. Нижче розглянуті впроваджені методи і перспективні шляхи використання фосфогіпсу [6].

По агрохімічній важливості для рослин сірці відводять четверте місце серед живильних елементів. У цьому зв'язку фосфогіпс, що містить до 22,1 % сірки і до 0,5 % не відмитої фосфорної кислоти, може бути використаний як утримуючу сірку та фосфор мінеральне добриво. Однак використання цього низькоконцентрованого добрива економічно виправдано тільки на порівняно невеликих відстанях від заводів, що не перевищують 500 км [37].

Утилізація фосфогіпсу можлива в цементній промисловості (як мінералізатор при випалі і добавки до цементного клінкера), для хімічної меліорації солонцевих ґрунтів, для одержання сульфату амонію, цементу і сірчаної кислоти, елементної сірки і цементу (або вапна), вапна і сірчаної кислоти, гіпсових в'язких матеріалів і виробів з них і по ряду інших напрямків.

Для використання в цементному виробництві фосфогіпс гранулюють і підсушують у барабанних сушарках до вмісту гігроскопічної вологи близько 5 %. Застосування фосфогіпсу в цьому виробництві зменшує витрати палива, підвищує продуктивність печей і якість цементного клінкера, продовжує термін служби футеровки печей. Разом з тим, широкомасштабне споживання фосфогіпсу в цементній промис-

ловості стримується значним вмістом таких регламентованих для сировинних матеріалів домішок, як водорозчинний  $P_2O_5$  і сполуки фтору. З метою кондиціонування фосфогіпсу в цьому зв'язку розроблені різні прийоми його обробки (перед дегідратацією та гранулюванням) водою, кислотами, лугами, частково реалізовані у виробничій практиці як у нашій країні, так і за кордоном. Утилізація фосфогіпсу як мінералізатор при випалі сировинних сумішей на цементний клінкер забезпечує економічний ефект у порівнянні з використанням природного гіпсового каменю.

Процес переробки фосфоангідриту або природного гіпсу з одержанням сірчаної кислоти та цементу здійснений у промисловому масштабі в ряді країн (Австрія, Німеччина, ГДР, ПНР, ПАР), значна увага його освоєнню приділяється й у нашій країні. Для одержання цементного клінкера та діоксиду сірки готують шихту, що містить фосфоангідрит, кокс, пісок і глину.

Розроблені схеми розрізняються в основному способом готування шихти та деяких елементів апаратурного оформлення. Розрізняють три способи готування шихти: сухий, мокрий та комбінований. При сухому способі цей процес зводиться до простого змішування компонентів, при мокрому процес ведуть у присутності води. Комбінований спосіб передбачає мокре готування шихти, а для одержання діоксиду сірки та цементного клінкера використовують дегідратований шлам. У цьому випадку шихта має більш однорідну сполуку, що поліпшує її наступну переробку. Крім того, поліпшуються санітарні умови виробництва.

Технологічний процес (рис. 13.5) включає стадії сушіння гіпсу, розмолу добавок і підготовки сировини для випалу (сухий спосіб).

У процесі випалу шихти при температурі до 1400–1450 °С йде відновлення сульфату кальцію коксом і утворення клінкера. Присутні в шихті пісок і глина сприяють інтенсифікації конверсії сульфату, що протікає при випалі, кальцію. Як паливо для випалювальної печі використовують мазут, газ або розмелене вугілля. Клінкер, що одержують, розмелюють на кулькових млинах.

Гарячий газ, що містить діоксид сірки, очищають у циклонах і електрофільтрах і подають на сірчано-кислотну установку. На одержання 1 т 98 %-ної сірчаної кислоти (для типової установки продуктивністю 1000 т/добу) витрачається 1,6 т фосфоангідрита, 0,14 т глини, 0,08 т піску, 0,11 т коксу, 85 м<sup>3</sup> води, 160 кВт/год електроенергії і 6,3 Гдж (1,5–1,6 ккал) палива.

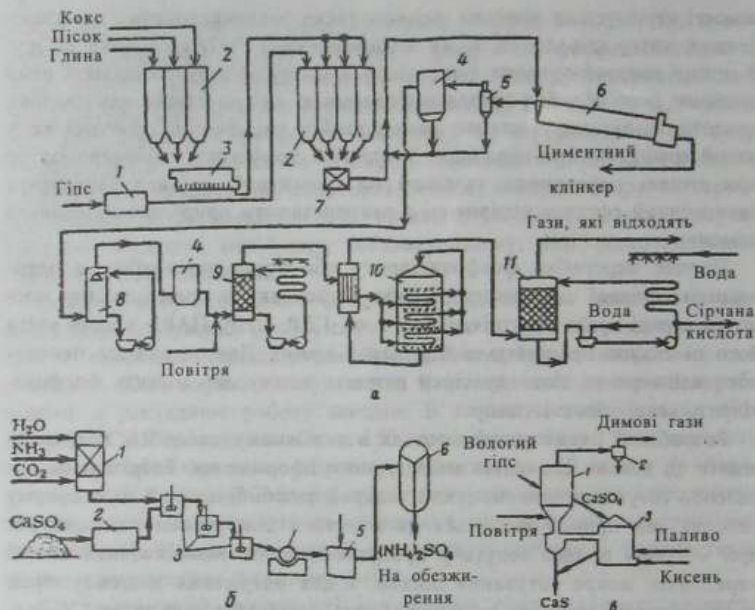
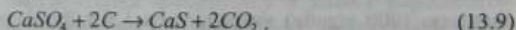


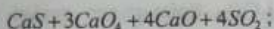
Рис. 13.5. Схеми утилізації відходів виробництва експлуатаційної фосфорної кислоти:

- a* – при переробці фосфоангідриту у сірчану кислоту і цемент: 1 – сушарка; 2 – силоси; 3 – млини; 4 – електрофільтри; 5 – циклон; 6 – обертова піч; 7 – змішувач; 8 – холодильник; 9 – сушильна башта; 10 – конвейер; 11 – абсорбер; *б* – при переробці фосфогіпсу у сульфат амонію: 1 – реактор для приготування  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; 2 – млин; 3 – реактори двійного заступництва; 4 – барабанний фільтр; 5 – реактор-нейтралізатор; 6 – багатокорпусний випаровуючий апарат; *в* – при переробці фосфогіпсу у сульфат кальцію: 1 – реактор I; 2 – циклон; 3 – реактор II

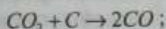
Реакція розкладання  $\text{CaSO}_4$  у присутності відновлювача протікає в двох стадіях. На першій стадії утворюються сульфід кальцію і діоксид вуглецю (частково і  $\text{CO}$ ):



Друга стадія може бути представлена двома рівнобіжними процесами:



При температурі 900 °С швидкості цих процесів близькі, а при більш високій температурі переважає перший з них. Процес супроводжується побічними реакціями:

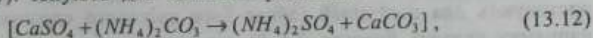


Процес дуже чутливий до кисню: при високому його вмісті в газі згоряє сірка ( $\text{CaS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ ), а утворення сульфату кальцію приводить до формування в печі важковиділяючих наростів, кілець, зварів і настилу. Тому випал ведуть при вмісті в газовій фазі 0,5–0,6 % кисню. При 1200 °С в присутності 20–30 %-го надлишку відновлювача одержують газ концентрацією 10–13 %  $\text{SO}_2$ . Залишковий вміст сірки у твердій фазі складає 0,2–0,5 %.

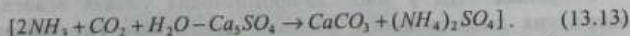
Установлено, що присутність у сульфаті кальцію фосфатів (до 15 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) не впливає на процес його дисоціації, але погіршує утворення та кристалізацію силікатів кальцію в цементному клінкері. Фтор, що переходить у процесі випалу фосфогіпсу в газову фазу, отруєє каталізатор процесу конверсії  $\text{SO}_2$  у  $\text{SO}_3$ . Тому, хоча одночасна присутність фосфатів і фтору сприяє стабілізації фази трьохкальцієвого силікату  $3\text{CO}-\text{SiO}_2$ , що є основним компонентом цементного клінкера, концентрація фтору і  $\text{P}_2\text{O}_5$  у фосфогіпсі повинна обмежуватися відповідно 0,15 і 0,5 %.

Техніко-економічні розрахунки показують, що собівартість сірчаної кислоти з фосфогіпсу в 1,4 рази вище, ніж із флотаційного колчедану, але може бути знижена при збільшенні масштабів виробництва і його інтенсифікації.

На ряді закордонних підприємств налагоджене виробництво сульфату амонію з фосфогіпсу. Процес заснований на взаємодії фосфогіпсу та карбонату амонію (або  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  при атмосферному або підвищеному тиску). Існують два способи: рідинний



і газовий



Рідинний спосіб має ряд переваг, тому що при його реалізації легше забезпечити відвід тепла екзотермічних реакцій шляхом циркуляції

свіжого розчину  $(NH_4)_2CO_3$ . Крім цього дрібні кристали  $CaCO_3$ , що утворюються при газовому способі погано відфільтровуються і відмиваються.

На рис. 13.5,6 наведена принципова схема рідинного способу. Розчин  $(NH_4)_2CO_3$  проходить серію реакторів, де взаємодіє з розмеленим фосфогіпсом. Менш розчинний  $CaCO_3$ , що утвориться в результаті реакції, випадає в осад. Його фільтруванням відокремлюють від 35–40 %-го розчину  $(NH_4)SO_4$ , який нейтралізують сірчаною кислотою (для видалення надлишку  $NH_3$ ) і концентрують у багатокорпусній випарній установці. Отримані випарюванням кристали  $(NH_4)_2SO_4$  після центрифугування висушують. Для одержання 1 т сульфату амонію витрачається 1340 кг гіпсу, 340 кг  $CO_2$ , 60 кг  $H_2SO_4$  і 260 кг  $NH_3$ . Процес економічно доцільний за умови, що добова продуктивність установки складає не менш 300 т сульфату амонію.

Використання аміаку для виробництва сульфату амонію, одержуваного в значних кількостях як побічний продукт у таких великотоннажних виробництвах як коксохімічне, менш економічно, ніж для виробництва більш концентрованих і агрохімічних коштовних азотних добрив. Однак проблема використання процесу конверсії фосфогіпсу в сульфат амонію може бути досить актуальною в зв'язку з розвитком азотно-сірчанокислотних схем переробки природних фосфатів для одержання складних добрив. Заміна частинки сірчаної кислоти на сульфат амонію в цих процесах дає певну економію і тим самим збільшує ефективність виробництва складних мінеральних добрив.

Визначений практичний інтерес представляє бактеріальне вилугування сірки з фосфогіпсу за допомогою сульфатредуруючих і інших бактерій.

Щорічно у світі скидається у відвал близько 80–100 млн т фосфогіпсу, на що витрачається приблизно стільки ж засобів, скільки на видобуток природного гіпсового каменю в такій же кількості. Тому дуже важливою є проблема одержання високоміцних гіпсових в'язких матеріалів і будівельного гіпсу на базі фосфогіпсу. У ряді закордонних країн (Японія, Франція, Бельгія й ін.) фосфогіпс досить широко використовують для цих цілей (обсяг його світового споживання в цьому напрямку складає близько 2,5 % від виробництва).

У країнах СНД у дослідно-промислових умовах освоєний спосіб одержання високоміцного в'язкого фосфогіпсу (модифікації напівгідрату сульфату кальцію), при цьому фосфогіпс обробляють в автоклавах з додаванням поверхнево-активних речовин і деяких водороз-



чинних неорганічних сполук як регулятори кристалізації  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  при умовах, які забезпечують перехід дигідрату, отриманого при переробці апатитового концентрату, у напівгідрат. Суспензію, що утвориться, фільтрують, твердий осад висушують, великі фракції піддають розмолу. Продукт, що виходить, застосовують для виробництва будівельних виробів. На базі фосфогіпсових відходів на "Воскресенском" виробничому об'єднанні "Міндобрива" протягом ряду років діє цех високоміцного гіпсу потужністю 360 тис. т/рік, продукцією якого є різноманітний асортимент виробів будівельного призначення.

Аналогічна переробка фосфогіпсу, отриманого з фосфоритів Каратау, не вимагає використання спеціальних регуляторів кристалізації  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  через присутність забезпечуючого у ньому також дію домішок. На рис. 13.6 представлена принципова схема установки виробництва  $\alpha$ -напівгідрату сульфату кальцію з цього фосфогіпсу.

Можливим технологічним варіантом утилізації фосфогіпсу за даною схемою є його гідротермальна обробка у виді пульпи ( $\text{Ж} : \text{Т} = 1$ ) в автоклаві протягом 20–40 хв при температурі 140–170 °С з наступним відфільтруванням кристалів напівгідрату, які утворюються, і їхнім сушінням димовими газами з одержанням готового продукту.

Можливе використання фосфогіпсу й у ряді інших процесів. Досліджуються, наприклад, процес одержання з фосфогіпсу низькотемпературного цементу без розкладання фосфогіпсу, а також процес одер-

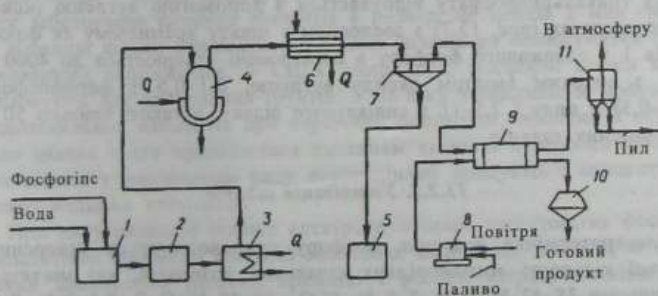


Рис. 13.6. Схема дослідно-промислової установки переробки гіпсових відходів:

- 1 – змішувач; 2 – ємність-накопичувач; 3 – витратна ємність; 4 – автоклав;  
 5 – збірник фільтрату; 6 – теплообмінник; 7 – стрічковий вакуум-фільтр;  
 8 – губка; 9 – сушильний барабан; 10 – бункер; 11 – циклон

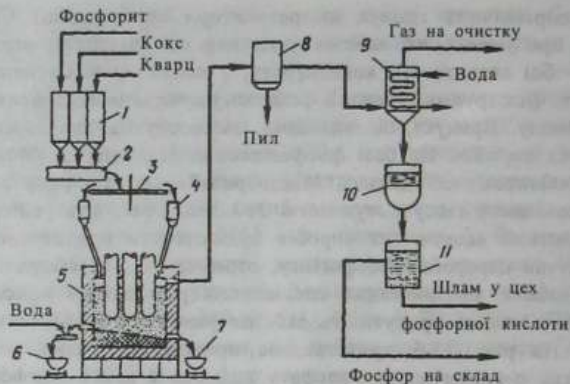


Рис. 13.7. Схема виробництва фосфору:

- 1 – бункер сировини; 2 – змішувач; 3 – кільцеве живлення;
- 4 – бункер шихти; 5 – електропередача; 6 – ківш для шламу;
- 7 – ківш для ферофосфору; 8 – електрофільтр; 9 – конденсатор;
- 10 – збірник рідкого фосфору; 11 – відстійник

жання сірчаною кислотою і цементу з неповним розкладанням фосфогіпсу.

*Відходи виробництва термічної фосфорної кислоти.* Термічне відновлення трикальційфосфату відбувається з допомогою вуглецю (коксу) в електропечах (рис. 13.7) з введенням у шихту кремнезему як флюсу.

На 1 т одержаного фосфору в електропечі утворюється до 4000 м<sup>3</sup> газу з високим вмістом оксиду вуглецю, 0,1–0,5 т ферофосфору, 0,05–0,38 т пилу і 7,5–11 т силікатного шлаку, а також близько 50 кг феровмісних шлаків.

### 13.2.2. Утилізація шлаків

Електротермічна возгонка фосфору супроводжується утворенням великої кількості вогнянорідких шлакових розплавів, які містять у середньому 38–43 %  $SiO_2$ , 2–5 %  $Al_2O_3$ , 44–48 %  $CaO$ , 0,5–3 %  $P_2O_5$ , 0,5–1 %  $MgO$ , 0,5–1 %  $Fe_2O_3$  та інші компоненти.

Враховуючи необхідність утилізації фтору, який під час спалювання в основному переходить у шлак, і застосування гранульованого шлаку, в ряді випадків вигідно проводити гідротермічну обробку розплавлених шлаків безпосередньо після їх одержання.

Найлегшу шлакову пемзу одержують при обробці розплавлених шлаків басейновим способом. Однак складність герметизації перекидних басейнів існуючих типів і відводу газів та парів, які в них виділяються, змушує відмовитися від їх застосування для переробки фосфорних шлаків.

Виробництво шлакової пемзи басейновим способом є високоефективним процесом переробки фосфорних шлаків. Економічна ефективність використання 1 т шлаків у вигляді шлакової пемзи в порівнянні з керамзитом становить 10 грн. Вододуттєвий спосіб ще ефективніший.

Гранульовані фосфорні шлаки можна використовувати як активну мінеральну добавку до цементної шихти (до 15 %). Їх застосування в цементній промисловості дозволяє знизити витрати палива на 6–7 %. Шлакопортландцемент на основі фосфорних шлаків інтенсивніше здобуває у виробках міцність, що перевищує міцність звичайних цементів. Економічна ефективність заміни виробництва 1 т цементного клінкеру виробництвом 1 т гранульованого шлаку орієнтовно становить 7,65 грн. Економічно доцільним є і виробництво з фосфорних шлаків шлакового щебеню, мінеральної вати, шлакосіталових та інших виробів [6].

Отже, використання фосфорних шлаків дозволяє підвищити рентабельність основного виробництва й одержати додаткову продукцію без витрати дорогої і дефіцитної сировини. При повній утилізації одержуваних у країні фосфорних шлаків народному господарству може бути забезпечена щорічна економія в розмірі не менше 2 млн грн.

Можливі шляхи утилізації фосфорних шлаків не обмежуються перерахованими напрямками. У США, наприклад, фосфорні шлаки використовують для вапнування ґрунтів. У зв'язку з важливістю добування рідкоземельних елементів при переробці фосфатної сировини в останні роки значна увага приділяється питанням хімічної переробки фосфорних шлаків з одержанням ряду дорогоцінних продуктів і концентратів рідкоземельних елементів.

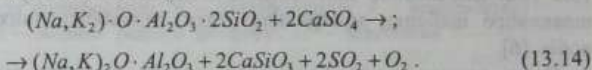
При вилуговуванні шлаків електротермічного виробництва фосфору з апатитової сировини азотною кислотою, наприклад, може бути отриманий дисперсний діоксид кремнію і розчин нітрату кальцію, що переробляється в вапняно-аміачну селітру, яка використовується як добриво, з одночасним одержанням сполук рідкоземельних елементів, їх екстракцією трибутилфосфатом та реекстракцією водою з наступним осадженням аміаком у вигляді гідроксидів. Обробка таких шлаків соляною кислотою забезпечує можливість одержання концентрату рідкоземельних елементів; поряд з виробництвом високочистого діок-

сиду кремнію та товарного хлориду кальцію. Проведені економічні розрахунки вказують на можливість істотного збільшення ефективності використання в цих випадках вихідної фосфатної сировини.

### 13.2.3. Комплексне використання фосфатної сировини

Вище відзначалося утворення великих мас відходів у процесах збагачення фосфатних руд. Наприклад, на 1 т апатитового концентрату в даний час одержують 0,6–0,7 т нефелінового концентрату. Одним з найважливіших шляхів утилізації таких відходів є їхня комплексна переробка відповідно до розробленої в колишньому СРСР технології, що забезпечує одержання ряду цінних та дефіцитних продуктів: соди, поташу, цементу, глинозему.

Значний інтерес становить розробка процесів спільної переробки нефеліну і фосфогіпсу. У цьому випадку поряд з одержанням глинозему, цементу, соди і поташу може бути виділений  $SO_2$  з подальшим використанням його для одержання сірчаної кислоти або сірки. Суть процесу може бути виражена рівнянням:



Поряд з цим можуть бути отримані цемент і сульфати калію і натрію. Таким чином, заміна вапняку на фосфогіпс у процесі комплексної переробки нефеліну може не тільки дозволити комплексно застосовувати апатитову сировину, а й сприяти утилізації твердих відходів виробництва екстракційної фосфорної кислоти.

### 13.2.4. Переробка відходів виробництва калійних добрив

Більше 90 % калійних солей, що добуваються з надр та виготовлених заводськими методами, використовують як мінеральні добрива. Основним калійним добривом є хлорид калію.

Найважливішим калійним мінералом є сильвініт – суміш сильвіну  $KCl$  і галіту  $NaCl$ , що містить як домішки нерозчинні речовини. Нерозчинні або важкорозчинні у воді мінерали в даний час не використовують для виробництва калійних добрив, однак переробка їх на глинозем (наприклад, нефеліну) супроводжується одержанням калійних солей як побічних продуктів.

При переробці та збагаченні сировини в калійній промисловості щорічно утворюються мільйони тонн твердих галітових відходів і сотні тисяч тонн глинясто-сольових шламів. Так, на виробничому об'єднанні

«Беларуськалій» утворюється близько 25 млн т/рік галітових відходів. На 1 т  $KCl$  одержують 0,6 м<sup>3</sup> глинясто-сольових шламів із вмістом твердої фази 0,32 т. Поряд з порожньою породою солевідвали калійних підприємств займають площу до 250 га. Крім того, близько 200 га виділяється під шламосховища.

Калійні руди переробляють різними методами, з яких найважливішими є методи роздільної кристалізації з розчинів і механічного збагачення породи (в основному флотацією). На 1 т  $KCl$ , виробленого із сильвінітових руд, у вигляді відвалу утвориться 3–4 т галітових відходів. Крім основного компонента –  $NaCl$ , вони містять  $KCl$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $Br_2$ , нерозчинні й інші речовини. Наприклад, при флотаційній переробці сильвінітових руд у ВО «Беларуськалій» галітові відвали в середньому містять 89–90 %  $NaCl$ , 4,4–5,0 %  $KCl$ , 1,1 %  $CaSO_4$ , 0,1 %  $MgCl_2$ , 4,4–4,8 % нерозчинного залишку. Відвали галургічної переробки сильвінітових руд містять 85–90 %  $NaCl$  і до 2,5 %  $KCl$ . Вологість, яка надходить у відвали галітових відходів, становить 10–12 %, у відвалах вона знижується до 5–8 %. Хлорид калію одержують у нашій країні здебільшого із сильвініту, тому утворюються великі маси галітових відвалів з високим вмістом  $NaCl$ , раціональне використання яких є досить актуальним і поки що не вирішеним завданням.

За кордоном сольові відходи в невеликому обсязі використовують як вторинну сировину для одержання кухонної солі, практикують їхнє скидання в поверхневі водотоки й у море, частину твердих відходів спрямовують на закладку виробленого простору рудників.

Галітові відходи, що містять до 90 %  $NaCl$ , можуть бути використані як сировина для содового, хлорного і деяких інших виробництв. Однак це доцільно тільки для підприємств, розташованих поблизу розроблювальних калійних родовищ, тому що перевезення такої дешевої сировини економічно недоцільне. Слід також зазначити, що безпосереднє використання цих відходів у хлорній промисловості ускладнене підвищеним вмістом у них сульфатів, нерозчинних речовин і присутністю  $KCl$ . У відходах, що утворюються при флотаційному збагаченні  $KCl$ , небажаними домішками є також аміни, використовувані як флотореагенти. Перераховані обставини і той факт, що основну кількість  $NaCl$  для виробництва соди і хлору одержують шляхом підземного вилуговування кам'яної солі, обумовлюють порівняно мале застосування відходів переробки сильвініту.

У нашій країні ведуться роботи, спрямовані на виключення збереження сольових відходів на земній поверхні. До них належать удосконалення технології гірських робіт, пов'язане зі скороченням виймки із шахт галіту і порожньої породи (селективний видобуток калійних

руд), а також розробка заходів щодо повернення відходів флотації у вироблені терени рудників. На калійних підприємствах освоюються методи комплексного використання калійної сировини – одержання методами галургії та механічної обробки поряд з калійними добривами розсолів для содового виробництва, сировини для харчової, кормової та технічної солі, сульфату натрію, сировини для виробництва магнію та деяких інших продуктів. Проводяться також промислові випробування підземного скидання розсолів для заводнення нафтових шарів, а також у відпрацьовані газоносні шари і підсолеві обрії в районах калійних підприємств із використанням існуючих шар.

Сполука галітових відходів визначає специфіку їхньої переробки на цінні для народного господарства продукти. Так, наприклад, на рис. 13.8. представлена принципова технологічна схема процесу одер-

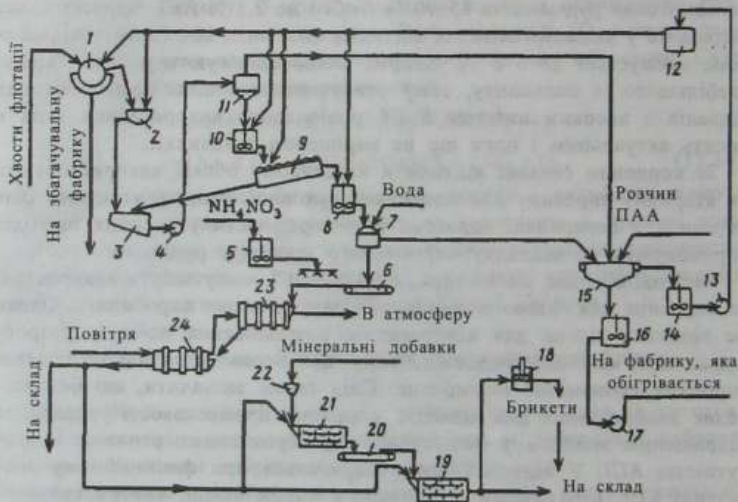


Рис. 13.8. Схема виробництва кормової кухонної солі із галітових відходів флотатійних фабрик:

- 1 – барабанный вакуум-фільтр; 2 – горизонтальний змішувач; 3 – зумпор;  
 4, 13, 17 – помпи; 5, 8, 14, 16 – змішувачі; 6, 20 – стрічкові конвеєри;  
 7 – центрифуга; 9 – гідравлічний класифікатор; 10 – контактний казан;  
 11 – гідроциклон; 12 – напірний бак; 15 – змішувач; 18 – прес для брикетування;  
 19, 21 – шнекові змішувачі; 22 – багатокомпонентний дозатор; 23 – сушильний барабан; 24 – барабанный холодильник

жання кормової кухонної солі з галітових відходів флотаційного поділу сильвініту одного з підприємств ВО "Беларуськалій".

Розглядаються й інші напрямки, пов'язані з проблемою утилізації глинясто-солевих шламів. Серед них слід відмітити використання цих відходів замість добавки до товарного  $KCl$  незбагаченої руди при виробництві змішаної калійної солі як удобрювальних та структуроутворюючих меліорантів торф'яних та піщаних ґрунтів, у вигляді сировини для виробництва будівельної кераміки й аглопориту, для виробництва бурових розчинів.

Слід зазначити, що поряд із хлоридами калію та натрію в сильвінітових рудах присутні хлорид магнію, а також бром (до 0,03 і 0,08 % у рудах Старобинського і Верхньокамського родовищ відповідно). При галургічній переробці сильвініту можлива організація комплексного використання всіх корисних компонентів руди з одержанням  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $Br_2$  і  $MgCl_2$  у вигляді 26 %-го розчину як товарного продукту. Принципова схема такої технології розглянута в спеціальній літературі.

Визначені резерви на шляху запобігання збереженню твердих відходів калійних підприємств на земній поверхні наявні й в організації технології видобутку та збагачення  $KCl$ .

Калійні руди добувають в основному камерним методом, шляхом суцільної виїмки продуктивних шарів, що обумовлює, зокрема, при розробці руд Старобинського родовища, вміст  $KCl$  при надходженні на переробку руди, що не перевищує 25 %. Забезпечення підвищення якості руди, що добувається (до 35–37 %  $KCl$ ), істотно (у 1,5–2 рази) зниження втрат корисних копалин в надрах і значне (приблизно на 30 %) зменшення утворення галітових відходів можуть бути досягнуті використанням гідромеханізованого видобування сильвінітових прошарків у рудному тілі і залишенням проміжних прошарків галіту у виробленому просторі.

До 80 % відходів збагачувальних фабрик, як показує наявний у ВО "Беларуськалій" досвід, можуть бути розміщені у вироблених ділянках калійних шахт при здійсненні їхньої закладки різними способами. Однак закладка є досить складним та дорогим процесом. Оцінка роботи промислової установки продуктивністю 1 млн т відходів на рік в умовах рудоуправління №1 Старобинського родовища показала, що подорожчання 1 т продукції (95 %  $KCl$ ) за рахунок закладки становить 2,96 грн.

Досить незначні маси галітових відходів (у порівнянні з масштабами їхнього утворення) використовують для теплоенергетичних підприємств (для регенерації фільтрів), дорожньо-експлуатаційних будівель і за рядом інших напрямків.

### 13.2.5. Переробка відходів виробництва кальцинованої соди

При виробництві кальцинованої соди аміачним методом на 1 т продукції як основний відхід утвориться 8–12 м<sup>3</sup> дистильованої рідини, що містить 200–250 кг/м<sup>3</sup> сухого залишку. Складування цих відходів організують у спеціальних шламонакопичувачах (білих морях), що займають 300–350 і більше гектарів земельних ділянок у районі розташування содових заводів. При збереженні відходів у шламонакопичувачах з часом відбувається їхнє поступове зневоднення.

Твердий залишок дистильованої рідини (дистильований шлам) у сухому вигляді являє собою ясно-сіру масу щільністю близько 970 кг/м<sup>3</sup>, що на 70–80 % складається з часток розміром 0,1–0,2 мм. Його сполука залежить від якості використовуваних у содовому виробництві сировинних матеріалів, деяких технологічних та інших факторів. Наприклад, у сухому дистильованому шламі Стерлитамакського ВО “Сода”, утворення якого оцінюється величиною, що перевищує 500 тис. т/рік, міститься 56,7–75,5 %  $CaCO_3$ , 5,2–15,7 %  $Ca(OH)_2$ , 0,7–6,8 %  $CaSO_4$ , 0,03–10,4 %  $CaCl_2$ , 4,75–15,0 %  $SiO_2$ , 3,21–7,61 %  $R_2O_3$  та інші компоненти.

Таким чином, твердий залишок дистильованої рідини містить ряд оксидів, що являють собою частини сполук силікатних систем, які мають в'язучі властивості. Це вказує на принципову можливість одержання в'язучих матеріалів на основі цих відходів содового виробництва. При цьому недостача у дистильованому шламі кремнеземистого компонента вимагає його компенсації, наприклад, кварцовим піском.

У країнах СНД розроблені різні варіанти технології в'язучих матеріалів на основі дистильованих шламів содових виробництв. Відповідно до найпростіших з них дистильований шлам, вологість якого становить 25–30 %, екскаватором відбирають зі шламонакопичувача, підсушують і потім подрібнюють із кварцовим піском (82,2–86,3 %  $SiO_2$ ) у кульовому млині. Одержуваний при цьому продукт являє собою безклінкерний в'язучий матеріал автоклавного твердіння з досить складним хімічним складом. Однак через низьку активність вихідного дистильованого шламу, вміст активних  $CaO$  і  $MgO$  в якому становить 12–14 %, виробни які одержують на основі такого в'язучого матеріалу наділені невисокою міцністю, вони відповідають маркам 200–300. Забезпечення стабільних зміцнених характеристик, крім того, ускладнене непостійністю складу дистильованого шламу, що ускладнює оптимізацію складу одержуваного в'язучого матеріалу.



Однак присутність у перероблюваних відходах содового виробництва таких ефективних мінералізаторів, як  $\text{CaCl}_2$  і гіпс, сприяє значній інтенсифікації процесів мінералоутворення під час випалу. Продуктом випалу є сірий сипучий матеріал з розмірами зерен 1–2 мм. Його охолоджують у барабанному холодильнику до 90 °С і відправляють на склад готової продукції. На основі одержуваних на Стерлитамакському заводі в'язких будівельних матеріалів організоване виробництво силікатної цегли за традиційною (як при використанні вапна) технологією.

Таким чином, наявний виробничий досвід вказує на ефективність утилізації дистильованих шламів содових виробництв як сировини для виробництва безцементних в'язучих матеріалів.

Поряд з перерахованими напрямками утилізації дистильованих шламів содових виробництв перспективним вважають їхнє використання (через безцементне в'язке) для заміни цементу при готуванні тампонажних матеріалів, для виробництва асфальтобетонів (як активатора гідратації і наповнювача) і за деякими іншими технологічними напрямками.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Скільки методів використовують для одержання сірчаної кислоти?
2. Чи вартує витягати з колчедану мідь, якщо в ньому вона становить 0,5 %?
3. Опишіть технологічний процес добування міді з недогарка?
4. Яка основна перешкода для безпосереднього використання присутніх недогарків у доменних плавках?
5. Опишіть технологічний процес отримання пігментів різних відтінків з недогарків?
6. Назвіть основні напрямки використання недогарків.
7. Де можлива утилізація фосфогіпсу?
8. В якому виробництві можливо використовувати гранульовані фосфати?
9. Де організовують складування відходів кальцинованої соди?

## 14. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ОРГАНІЧНИХ ПРОДУКТІВ

В даний час основною сировиною для виробництва органічних продуктів служать різні види корисних копалин та деревини.

Найбільші кількості твердофазних відходів утворюються в ряді технологічних процесів у нафтопереробці, коксохімії, нафтохімічному й органічному синтезах, виробництві гумових технічних виробів, пластичних мас та інших полімерних матеріалів. Крім того, велику масу становлять відходи споживання окремих видів продукції названих виробництв, наприклад, різні пластмасові вироби й автомобільні покриття, зношені в процесі експлуатації. Методи переробки й утилізації відходів споживання і виробничих відходів у цілому ряді випадків аналогічні.

### 14.1. Переробка відходів нафтопереробки і нафтохімії

У нафтопереробній та нафтохімічній промисловості одними з основних твердофазних відходів є кислі гудрони, що утворюються в процесах сірчаноокислотного очищення ряду нафтопродуктів (олій, парафінів, гасо-газойлевих фракцій тощо) і при виробництві сульфонатних присадок, синтетичних миючих засобів, флотореагентів. Кислі гудрони являють собою смолоподібні високов'язкі маси різного ступеня рухливості, що містять в основному сірчану кислоту, воду та різноманітні органічні речовини. Вміст органічних речовин становить 10 – 93 % [6].

Обсяги кислих гудронів досить значні. Їх вихід у нашій країні оцінюється приблизно в 300 тис. т/рік. Ступінь використання цих відходів не перевищує 25 %, що приводить до зосередження досить значних їх мас у заводських ставках-нагромаджувачах (коморах).

За вмістом основних речовин кислі гудрони звичайно розділяють на два види: з високим вмістом кислоти (50 % моногідрату) і з високим вмістом органічної маси (50 %). Сполуки кислих гудронів визначають можливі напрямки їхнього використання. Вони можуть бути перероблені в сульфат амонію, застосовані у вигляді палива (безпосередньо або після відмивання кислоти, яка міститься в них) або як реагент для очищення нафтопродуктів. Однак складність технології сульфату амонію на базі кислих гудронів та обмеженість його збуту, а також необхідність великих витрат на очищення відпрацьованих газів та рідких відходів при використанні кислих гудронів відповідно як палива й

агента очищення нафтопродуктів є істотними перешкодами для широкої промислової реалізації цих процесів.

Більш перспективною є переробка кислих гудронів з метою одержання діоксиду сірки, високосірчаних коксів, бітумів та деяких інших продуктів. Так, при переробці кислих гудронів на діоксид сірки з метою одержання сірчаної кислоти до них звичайно додають рідкі виробничі відходи – розчини відпрацьованої сірчаної кислоти, вихід яких у країні становить більше 350 тис. т/рік. Одержувану суміш легше транспортувати та розпорошувати форсунками. Термічне розщеплення суміші кислих гудронів та відпрацьованої сірчаної кислоти проводять у печах спалювання при 800–1200 °С. У цих умовах відбувається утворення діоксиду сірки та повне спалювання органічних речовин. За кордоном за цим принципом функціонує ряд установок продуктивністю 700–850 т/добу 98–99 %-ної сірчаної кислоти чи олеуму. Працюють такі установки й у нашій країні.

Органічна частина кислих гудронів містить різні сірчисті сполуки, смоли, тверді асфальтоутворюючі речовини – асфальтени, карбени, карбоніди й інші компоненти, що дозволяє переробляти їх у бітуми, широко використовувані як дорожньо-будівельні матеріали. При нагріванні кислих гудронів присутні в їх сполуках сульфосполука та вільна сірчана кислота розщеплюються і, окисляючи органічну частину, викликають ущільнення маси з утворенням гетерогенної суміші з високим вмістом карбодів. З метою одержання гомогенної бітумної маси переробку кислих гудронів ведуть у суміші з прямоточними гудронами (смолисті маси, що виходять після відгону з нафтових паливних та масляних фракцій); при цьому реакції ущільнення (за рахунок зменшення концентрації окислювача та вільних радикалів від розкладання сірчистих сполук) проходять менш глибоко з утворенням смоли та асфальтенів. Найпростіша технологічна схема процесу наведена на рис. 14.1.

Періодичний процес варіння бітуму проводять у пустотілому кубі, що обігривається пічними газами, при 280–320 °С. З завантаженої суміші кислого та прямоточного гудрону спочатку випаровується вода. З метою придушення інтенсивного спінювання оброблюваної маси нагрівання проводять зі швидкістю 0,2–0,4 град/хв при переробці кислих гудронів процесів очищення олив і 2–4 град/хв – при використанні кислих гудронів від очищення гасу. З газової фази куба при охолодженні виділяють масляну фракцію й абсорбують діоксид сірки розчином соди або аміачною водою. Неконденсовані вуглеводні і  $CO_2$  викидають в атмосферу [6].

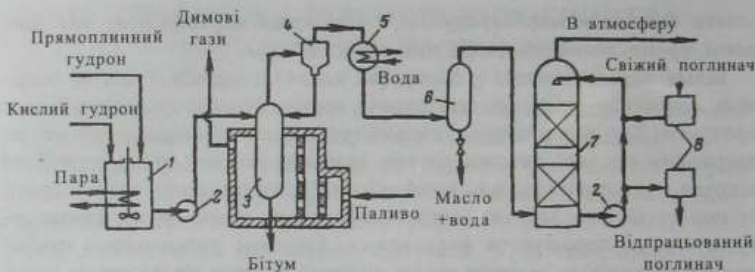


Рис. 14.1. Схема установки для переробки кислого гудрону в бітум:  
 1 – змішувач; 2 – помпи; 3 – куб; 4 – відстійник; 5 – холодильник-конденсатор; 6 – сепаратор; 7 – абсорбер; 8 – резервуар для поглинача

Негативними сторонами такої організації процесу є його періодичність, низька продуктивність, забруднення атмосфери і відсутність перемішування реакційної маси, що погіршує якість продукту.

Здатність кислих гудронів легко розкладатися при температурі 160–350 °С з утворенням діоксиду сірки і високосірчастого коксу широко використовують у промисловості для одержання цих продуктів. Принципово переробка кислих гудронів за цим напрямком може здійснюватися з одержанням як високосірчастого коксу і багатого на  $SO_2$  газу (для підприємств, які мають необхідні потужності по переробці останнього), так і переважно високосірчастого коксу. В останньому випадку перед коксуванням кислі гудрони необхідно нейтралізувати з допомогою лужних відходів або реагентів з таким розрахунком, щоб забезпечувалась нейтралізація кислих продуктів, які виникають при коксуванні.

Суттєві недоліки промислової реалізації процесу згідно з викладеною технологією (сильне ржавіння окремих апаратів, складність нагрівання і транспортування твердого теплоносія й ін.) викликали пропозиції, пов'язані з використанням для розкладання кислих гудронів і коксування одержуваних при цьому органічних залишків рідких теплоносіїв (нафтових залишків, газойлевих фракцій коксування, органічних залишків кислих гудронів). Проведені лабораторні розробки підтвердили можливість промислової реалізації такого процесу. У лабораторних умовах досліджена також можливість проведення процесу коксування кислих гудронів після їхньої попередньої нейтралізації.

Високосірчистий нафтовий кокс, одержуваний на установках коксування, може бути використаний у ряді пірометалургійних процесів

кольорової металургії як сульфідуючий (замість сірковмісних речовин – піриту, гіпсу і тощо, що спеціально добуваються) і відбудовний агент у деяких виробництвах хімічної промисловості (для одержання  $Na_2S$ ,  $CS_2$ ) та в інших цілях. Промислова реалізація процесів одержання високосірчистих нафтових коксів на базі кислих гудронів починається й у нашій країні. Проводяться дослідження із сепарації кислих гудронів (екстракцією, адсорбцією) з метою роздільного використання кислотної й органічної частин цих багатотоннажних відходів.

Труднощі, пов'язані з утилізацією кислих гудронів, привели до реалізації в нафтопереробній промисловості окремих елементів та принципів безвідходної технології. Широко впроваджуються, зокрема, більш прогресивні способи очищення нафтопродуктів – екстракція (очищення селективними розчинниками), гідрознесіркування, адсорбція.

Тверді домішки, що є у перероблюваних та допоміжних матеріалах на заводах нафтопереробної і нафтохімічної промисловості, і ряд інших речовин приводять до утворення такого розповсюдженого виду відходів, як нафтові шлами. Вихід їх становить близько 7 кг на 1 т нафти при переробці, що приводить до скупчення величезних мас цих відходів у земляних коморах нафтопереробних заводів. Такі шлами являють собою важкі нафтові залишки, що містять у середньому 10–56 % нафтопродуктів, 30–85 % води і 1,3–46 % твердих домішок. При зберіганні в шламонакопичувачах такі відходи розшаровуються з утворенням верхнього шару, що складається в основному з водяної емульсії нафтопродуктів, середнього шару, що містить забруднену нафтопродуктами в легкому стані воду, та нижнього шару, близько 3/4 якого припадає на вологу тверду фазу, просочену нафтопродуктами.

Використання нафтових шламів можливе в кількох напрямках. Зокрема, при зневодненні і сушінні цих відходів можливе їхнє повсереження у виробництво з метою наступної переробки за існуючими схемами у цільові продукти. Можливе також використання їх як палива, однак це пов'язано з великими матеріальними витратами.

При використанні нафтових шламів для одержання пального газу вода, рівномірно розподілена в нафтопродуктах і тісно з ними зв'язана, служить активним хімічним середовищем: при термічній переробці шламів вона взаємодіє з паливом більш ефективно, ніж пара, використовувана в подібних процесах. Крім того, у присутності води значно знижується сажоутворення. Промислова реалізація процесу газифікації також вимагає великих капітальних витрат, що стримує його широке застосування [30].

До нафтових шламів можна додавати негашене вапно (5–50 %) і після висушування одержуваної маси протягом 2–20 діб у природних умовах використовувати її як наповнювач і для підсипання при нівелюванні поверхні в будівництві, оскільки вилугуваність такого матеріалу незначна.

Найпоширенішим способом утилізації та знешкодження нафтових шламів є їх спалювання в печах різної конструкції (камерних, киплячого шару, барабанних тощо.). Для спалювання таких відходів, що містять не більше 20 % твердих домішок, широко використовуються печі киплячого шару. Одна з технологічних схем спалювання нафтових шламів у печі киплячого шару наведена на рис. 14.2, а.

Нафтовий шлам з вузла підготовки надходить у піч киплячого шару, де спалюється в присутності повітря, що нагнітається. Для збільшення ефективності спалювання як теплоносія в печі використову-

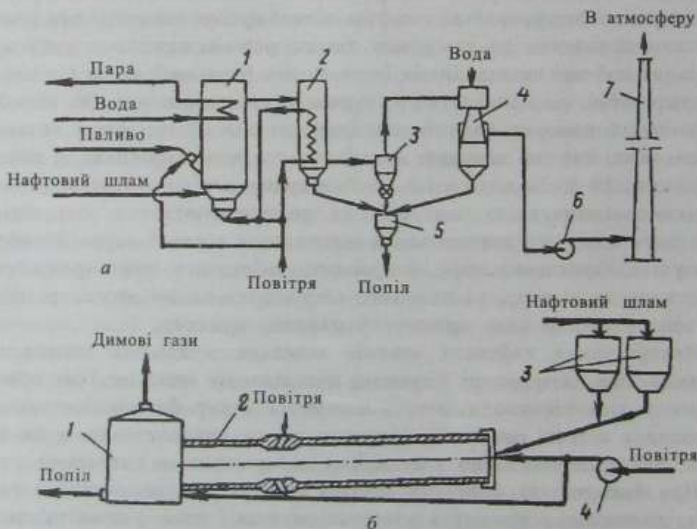


Рис. 14.2. Схема установки для спалювання нафтових шламів:

- а – у печі киплячого шару: 1 – піч киплячого шару; 2 – повітропідігрівач; 3 – циклон; 4 – труба Вентурі; 5 – збірник попелу; б – димотяг; 7 – димова труба. б – в печі барабанного типу: 1 – камера догорання; 2 – барабанна піч; 3 – збірник для шламу; 4 – повітродувка

ють кварцовий пісок фракції 2–3 мм. При спалюванні шламу з тепловою здатністю до 2,09 мДж/кг у піч додатково подають паливний газ і підігріте повітря. При спалюванні висококалорійного шламу необхідно передбачати охолодження киплячого шару. Димові гази при спалюванні в повітронагрівачі віддають своє тепло холодному повітрю, що надходить на спалювання. Після очищення від золи їх димовідсмоктувачем відводять через димар. При вмісті у вихідному шламі 67–83 % води, 8–12 % нафтопродуктів і 6–15 % мінеральних речовин утвориться зола, що містить 23,51 %  $SiO_2$ , 0,2 %  $Cu$ , 0,59 %  $Zn$ , 1,22 %  $Al_2O_3$ , 44,8 %  $Fe_2O_3$ , 16,75 %  $Ca$ , 1,73 %  $Mg$ , 1,2 %  $Na_2O$ , 4,66 %  $P_2O_5$ , 0,25 %  $H_2O$ . Зола від спалювання шламу транспортують у відвал [41].

При спалюванні нафтових шламів, що містять до 70 % твердих домішок, велике поширення одержали обертові печі барабанного типу, що дозволяють спалювати відходи різного гранулометричного складу. На рис. 14.2, б наведена одна зі схем установок подібного типу.

Нафтовий шлам накачують у місткість і стискають повітрям. З ємності стиснутий шлам подають у розігріту обертову футеровану піч довжиною 12,75 м і діаметром 1,5 м. У передній (за напрямком руху шламу) частині печі, встановленої з ухилом 30 мм на 1 м, проходять випарка зі шламу води і газифікація нафтопродуктів, що містяться в ньому. У середній частині печі починається основне спалювання паливних компонентів шламу. Зола, що утворюється в процесі спалювання, надходить у камеру спалювання, де за рахунок тепла вогнетривкої футеровки, нагрітої за допомогою додаткового палиника, відбувається остаточне спалювання твердих часток і газів, що виходять з барабанної печі. Камера спалювання з'єднана з димарем [30].

Продуктивність установки становить 1,3–3,0 т/год нафтових шламів, що в 2–4 рази перевищує продуктивність описаної вище установки з піччю киплячого шару. Спалювання відходів на сучасному нафтохімічному комбінаті оптимальної потужності може забезпечити роботу силової станції потужністю 1 млн кВт.

## 14.2. Переробка відходів процесів газифікації палив

Великі маси твердих відходів утворюються в коксохімічній станції торфопереробної промисловості, а також у ряді виробництв хімічної промисловості, пов'язаних з газифікацією палива. Так, при термічній переробці сланців у камерних печах утворюється близько 1,7 млн т/рік коксопелового залишку. З них близько 15 % використовують як добавку при виробництві цементу, а іншу масу вивозять у відвали.

Там же накопичується і зола газогенераторів та установок із твердим теплоносієм.

Крім мінеральних та вугільно-мінеральних відходів, у цих галузях промисловості утворюються значні кількості тягучих відходів, що містять органічні маси: фуси (обсмолена тверда фаза процесів термічної переробки палив), гудрони тощо. Тільки на сланцепереробних підприємствах утворюється близько 40 тис. т/рік смоляних фусів, у перспективі їх вихід досягне 150 тис. т/рік. Основну масу фусів не використовують і направляють у відвали.

Фуси утворюються в результаті обволікання смолою леткої твердої фази вугільного, сланцевого, торф'яного пилу при термічній переробці твердого палива в камерах коксування чи газогенераторах. При коксуванні вугілля, наприклад, фуси осаджуються під час відстоювання конденсату газової фази (унаслідок відмінності їхньої щільності від щільності надсмольної води і смоли), їх періодично виводять з декантера. При знижених температурах фуси застигають у ламкий матеріал. Унаслідок часткового розчинення вугільного пилу або компонентів пилоподібних сланців (торфу) у смолі і фізичному стані одержуваних матеріалів поділ фусів на складові становить складне для практичної реалізації завдання [40].

Основними напрямками утилізації фусів є їхнє часткове повернення в газогенератори з метою додаткової переробки разом з вихідним паливом, додавання з тією ж метою в шихту для коксування, спалювання разом із твердим паливом у трубах казанів ТЕЦ, витяг з фусів смоли.

Для забезпечення можливості використання в'язкості фусів паливо або компонента шихти для коксування і газифікації можна проводити їх грудкування в суміші з основними компонентами й іншими видами промислових відходів. Так, для використання в шихті для коксування вугілля відходи коксохімічних виробництв можна готувати за схемою, наведеною на рис. 14.3.

У системах очищення генераторних газів газогенераторних станцій, що працюють на бурому вугіллі і торфі, утворюються значні кількості сильно забруднених і обводнених смол. Такі відходи можна зі значним економічним ефектом повертати на повторну газифікацію в газогенератори, наприклад, згідно з простою схемою, наведеною на рис. 14.4.

При цьому легка найбільш цінна частина смоли, що поліпшує її якість, уловлюється в конденсаційній апаратурі газової очистки. Крім того, у результаті перегонки (крекування) обводненої смоли збіль-





Рис. 14.3. Схема підготовки відходів коксохімічних виробництв при використанні їх у шихті для коксування

шується вміст  $CO_2$ ,  $C_nH_m$ ,  $CH_4$  і  $H_2$  у газі при одночасному зниженні вмісту  $N_2$  і  $CO$ . При подачі смоли в газогенератор відбувається збільшення опору шару на 15–20 %. Позитивний ефект від подачі смоли досягається за умови введення її струменем у верхню частину реакційної зони газогенератора.

При взаємодії смолистих продуктів коксового газу із сірчаною кислотою в процесі одержання сульфату амонію як відхід утвориться кислий гудрон. Його вихід залежить від ступеня очищення газу і вмісту смоли в надсмольних водах, що подаються в аміачні колони. Кислі смолисті відходи у вигляді густих темних мас виходять також при очищенні сирого бензолу або його фракцій від сірчистих і неграничних вуглеводнів концентрованою сірчаною кислотою в бензолно-ректифікаційних відділеннях коксохімічних і сланцепереробних виробництв. При розчиненні в бензолі окремих продуктів сульфування останні виділяються в процесі подальшої ректифікації у вигляді кубових залишків.

Використання гудронів можливе в кількох напрямках: як добавки (після нейтралізації) до шихти для коксування (газифікації), для виробництва в'язких

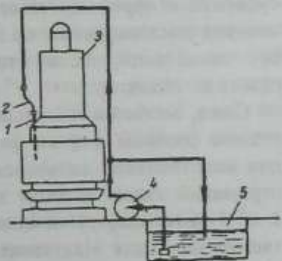


Рис. 14.4. Схема повернення смоли в газогенератор:

- 1 – трубка;
- 2 – шланг;
- 3 – газогенератор;
- 4 – плунжерна помпа;
- 5 – відстійник

матеріалів (бітумів) різних марок, одержання  $SO_2$  з наступною переробкою його в сірчану кислоту або інші продукти. Кубові залишки ректифікації сирого бензолу можуть бути використані як компонент дорожніх гудронів для одержання сажі і стирольно-інденових смол.

У процесах газифікації рідких палив з метою одержання синтезів-газів для виробництва спиртів і аміаку при очищенні газів від сажі утворюються сажові пульпи, що являють собою (при концентрації сажі більше 10 %) кашоподібні маси, які направляють у відвали. Для запобігання порохіння відвалів, сажу зберігають під шаром води, а після заповнення відвалів засипають шаром ґрунту.

Використання таких сажових відходів можливе за рядом напрямків, зокрема як компонента котельних палив і для повторної переробки в процесах газифікації.

При утилізації виділену із пульпи сажу подають у газогенератори, де її як додаткову сировину використовують для одержання газу. Для цього сажовий шлам (пульпу) змішують з рідким паливом, піддають декантації для відділення води і подають у видаткову сировинну місткість, звідки разом з основним потоком сировини направляють на газифікацію в газогенератор.

Основним недоліком такого технологічного процесу газифікації сажових відходів є забруднення та забивання сажею фільтрів та вихідних отворів форсунок газогенераторів. Тому доцільнішим є змішання сажової пульпи з мазутом (25 %) та газифікація водно-сажомазутної суспензії в окремому газогенераторі з повітряним дуттям. При цьому основна маса сировини не забруднюється сажею, а газ, що утворюється при газифікації, після очищення може бути змішаний із загальним газовим потоком.

Сажа, виділена з пульпи (наприклад, шляхом флотації з використанням соснової олії як флотаційного агента), може бути використана для виготовлення казанового палива. Сажовий концентрат може бути отриманий також шляхом змішання сажової пульпи з гасом (140 л на  $1 \text{ м}^3$  5 %-го шламу) чи іншим подібним продуктом і наступною декантацією маси для відділення води. З отриманого сажового концентрату шляхом брикетування або гранулювання виготовляють брикети і гранули, що містять 25 % сажі, 70 % гасу і 5 % вологи, їх використовують як паливо для котелень.

Якщо немає можливості використання і складування сажових відходів, їх спалюють. На рис. 14.5 наведена принципова схема установки для спалювання сажових пульп, що утворюються в процесах одержання синтезу-газів з рідких палив.

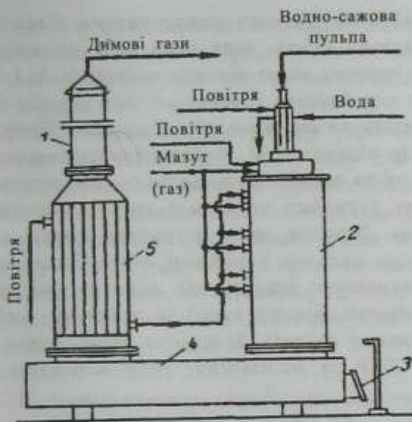


Рис. 14.5. Схема установки для спалювання сажових пульп:  
 1 – димар; 2 – піч; 3 – вибухова мембрана; 4 – бора; 5 – підігрівач повітря

Водно-сажова суспензія, що містить 5–7 % сажі, через форсунку надходить у камеру згоряння печі, футерованої зсередини вогнетривкою цеглою. У печі при температурі близько 900 °С випаровується волога і спалюються сажові частинки. Тепла відгоряння сажі не вистачає для випару усієї вологи водно-сажової суспензії, тому в піч додатково подають рідке чи газоподібне паливо. Необхідне для спалювання сажі і палива (а також органічних домішок, що містяться в сажовій пульпі) повітря підігрівають до 500–600 °С теплом відпрацьованих димових газів. При роботі такої установки на 100 кг сухої сажі, що спалюється, витрачається в середньому 165 кг мазуту, 3150 м<sup>3</sup> повітря, 2 м<sup>3</sup> води і 100 кВт · год електроенергії.

### 14.3. Переробка відходів виробництв матеріалів і виробів на основі гуми

Найбільш вагомими за масштабами утворення твердих виробничих відходів промисловості гумовотехнічних виробів є невулканізовані і вулканізовані гумові і гумовотканинні матеріали, які утворюються на стадіях приготування гумових сумішей і заготовок, вулканізації й обробки готових виробів, виключаючи різні види браку. Обсяги цих відходів у нашій країні не перевищують у сумі кількох десятків тисяч

тонн на рік. Найбільш цінними компонентами відходів є каучуки і тканини, за вмістом і якістю яких різні види відходів нерівнозначні (вміст каучуку в окремих видах відходів досягає 50 % і більше). Основну масу відходів виробництва гумовотехнічних виробів (найменш цінну їх частину) вивозять на смітники або спалюють. Приблизно 20–30 % поточного виходу відходів (60 % для невулканізованих) використовують в основному на самих підприємствах – для виготовлення виробів широкого вжитку (гумових килимів і трубок різного призначення, шиферу, рукавиць, фартухів тощо) і гумової крихти.

Аналогічними за складом є зношені автомобільні (авіаційні, тракторні тощо) пневмошини (покришки), різні гумові технічні вироби (транспортні стрічки, рукави тощо) та предмети особистого користування (в основному взуття). Зростання виробництва автопокришок у колишньому СРСР за післявоєнні роки виражається наступними цифрами:

Роки	1950	1960	1970	1980	1990
Виробництво	7,4	17,2	34,6	60,1	72,4

Протектор сучасних автопокришок, що мають у каркасі високоміцну кордну тканину або метал, зношується швидше за каркас (основу покришки). Після зносу протектора виходить з ладу більше половини експлуатованих покришок. Значну частину таких покришок передають на шиноремонтні заводи.

Цілком зношені автопокришки, що втратили в процесі їх експлуатації 15–20 % своєї початкової маси, містять у собі близько 75 % витрачених на їх виробництво каучуку й інших цінних інгредієнтів, що можуть бути з вигодою повернуті народному господарству. У великих масштабах старі автопокришки застосовують для огороження автомагістралей, портових причалів, зміцнення берегових укосів, при вантажно-розвантажувальних роботах, у рибальстві і т.п. Гумові відходи, не використані для одержання регенерату та розмолу на крихту, можуть бути перероблені методом піролізу з одержанням різних продуктів. Так варто переробляти, наприклад, автомобільні покришки з металевим кордом.

Так, шляхом термічного розкладання гумових відходів без доступу повітря при 400–450 °С може бути отримана гумова олія, яку можна використовувати як пом'якшувач в регенератному виробництві й у гумових сумішах.

У результаті піролізу здрібнених автомобільних шин при 593–515 °С одержують рідкі вуглеводні, які використовують як паливо, і твердий залишок, який можна використати замість сажі для виробництва гумово-технічних виробів.

При двостадійному високотемпературному (900–1200 °С) піролізі автомобільних покришок можна одержувати сажу для потреб гумової промисловості, шинний кокс із високою адсорбційною здатністю (зокрема, за іонами важких металів при їхньому відокремленні з промислових стічних вод), пальний газ і сировину для чорної металургії.

Процесу піролізу відходів, що містять органічні матеріали, у даний час приділяється велика увага за кордоном, де працюють напівпромислові та промислові установки невеликої потужності. Ведуться дослідження цього процесу й у нашій країні.

#### **14.4. Переробка відходів виробництв пластичних мас та виробів на їх основі**

Аналогічно гумовим тверді відходи пластичних мас поділяють на відходи виробництва та відходи споживання.

Виробництво пластмасової сировини супроводжується утворенням твердих технологічних відходів у вигляді різних злитків, брил, бракованих волокон і ін. Виробничі відходи різних процесів формування виробів із пластмас утворюються у вигляді літників, бракованих виробів, обрізків тощо. Використання технологічних відходів доцільне насамперед на обробних підприємствах, тому що вони звичайно не вимагають облагороджування і спеціального устаткування для переробки у вироби. Такі відходи переробляють переважно у двох напрямках:

- 1) з метою виробництва того продукту, у процесі виготовлення якого утворився даний вид відходів, чи продукту аналогічної рецептури;

- 2) для виготовлення виробів менш відповідального призначення.

При переробці за першим напрямком відходи звичайно використовують безпосередньо після їх утворення на окремих установках. У ряді випадків їх збирають автоматично і подають у пристрої для здрібнювання, після чого змішують з основною сировиною і направляють у прийомні пристрої екструдерів і різних формувальних установок. Вміст відходів у сировині звичайно становить 5–10 %, але може досягати 20 % і більше. Другий напрямок переробки різного виду технологічних відходів полягає в їхньому сортуванні (відділення сто-

ронніх домішок і розбракування), подрібненні, гранулюванні з наступним виготовленням на їх основі виробів широкого вжитку (тари, підстилок, сувенірів, іграшок тощо). У цілому переробка технологічних відходів виробництва пластмасових виробів полегшена концентрацією їх у рамках окремих виробництв і можливістю запобігання забрудненню.

Набагато більшою проблемою є знешкодження та використання відходів споживання пластмас, що збільшуються щорічно в зв'язку з бурхливим зростанням виробництва полімерних матеріалів: починаючи з 60-х років виробництво полімерів, основну частину яких становлять пластмаси, подвоюється кожні 5 років. Особливої гостроти цій проблемі додає виняткова стійкість відходів пластмас у природних умовах, що приводить до істотного забруднення навколишнього середовища. Так, по закордонним даним, у 1980 р. в Англії у відходи потрапляло близько 1,35 млн т пластмас при виробництві 2,145 млн т, у США – близько 2,5 млн т при виробництві 17,5 млн т.

З відходами пластмас губиться велика кількість коштовних органічних продуктів, повторне використання яких дозволило б, зокрема, скоротити споживання природної сировини (нафти і газу) і зменшити забруднення навколишнього середовища. Неабияку роль відіграє й економічний бік питання: собівартість вторинних полівінілхлориду, поліетилену, полістиролу в 2,5–6 разів нижча, ніж тих самих первинних матеріалів, собівартість вторинного капрону в 12 разів менша, ніж первинного [39].

Збір, пакування, збереження і ряд інших операцій, пов'язаних з утилізацією найбільш розповсюджених видів відходів пластмас, обумовлені і регламентовані в нашій країні вимогами затверджених Держкомітетом з матеріально-технічного постачання стандартів, що охоплюють вторинні поліетиленові, полістирольні, капронові і полівінілхлоридні термопласти.

Переробці відходів пластичних мас у виробі передують їх збір і сортування, очищення від сторонніх домішок і ущільнення, а також гранулювання. Збір, заготівлю і постачання такої сировини на переробні підприємства здійснюють підрозділи Головторинсировини. Методи переробки відходів пластмас залежать в основному від ступеня чистоти, геометричних розмірів, зовнішнього вигляду, характеру і вмісту в пластмасах сторонніх домішок і ряду інших факторів.

Найважливішими методами переробки таких відходів є здрібнювання, екструзія, наповнення, деполімеризація, розчинення, хімічне модифікування.

Відходи побутового споживання пластмас перед їхнім повторним використанням зазвичай відділяють від інших побутових відходів. Для цього, як правило, використовують різні способи, що включають обробку відходів з використанням процесів здрібнювання, просівання, розсівання та змішування в поєднанні з різними видами сепарації (повітряної, вакуумної, магнітної, електростатичної, гідравлічної), екстракції, флотажі, й інші способи. Аналогічні способи використовують і для поділу сепарованих з маси розкиданих сумішей полімерних матеріалів на окремі компоненти (класи), що збільшує ефективність подальшої переробки пластмас [39].

Досить повне уявлення про номенклатуру зазначених способів і послідовність їхнього використання дає схема регенерації пластмас з відходів споживання, що функціонує в Японії (рис. 14.6).

На переробку надходять пластмасові відходи з домішками каучуку (до 10 %), металу, скла й інших матеріалів, завантажені в мішки. Транспортером їх направляють у дробарку. Здрібнену суміш промивають і пневмотранспортом направляють у повітряний класифікатор, у якому сепарують 3 % важких відходів. Потім відходи піддають додатковому здрібнюванню в дробарці другого ступеня та потоком повітря транспортують через магнітний сепаратор з метою видалення

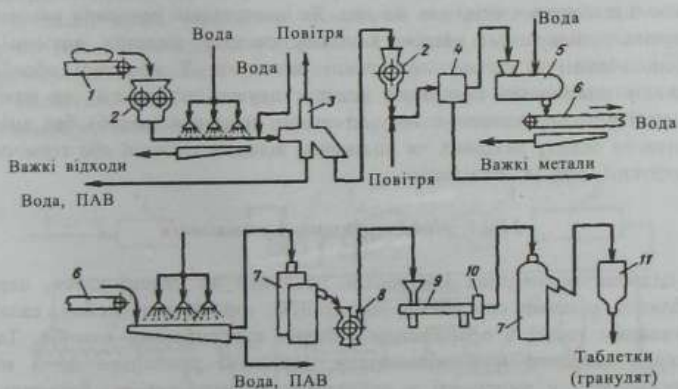


Рис. 14.6. Схема регенерації пластмасових відходів:

1 - конвеєр для подачі мішків; 2 - дробарки; 3 - повітряний класифікатор; 4 - магнітний сепаратор; 5 - промивач; 6 - конвеєр; 7 - центробіжна сушарка; 8 - млин; 9 - екструдер; 10 - таблеткуючий пристрій; 11 - бункер

металів, які залишилися. Пройшовши таку обробку, відходи знову промивають водою з поверхнево-активними речовинами які сушать у відцентровій сушарці. Висушені відходи перемішують у турбінному млині для запобігання грудкування і направляють у екструдер, у якому за допомогою таблеткуючого пристрою перетворюють пластмасові відходи в таблетки.

Схеми переробки виробничих відходів пластмас зазвичай простіші через відсутність необхідності їхньої сепарації, класифікації за видами, відмивання та сушіння. Серед перерахованої вище сукупності способів повітряну сепарацію, зокрема, можна використовувати і для відділення термопластичних мас від тканинної основи. У такому процесі здрібнені відходи листових термопластів на тканинній основі (полімерна тріска, лінь, рубана тканина, тканинний пил) розділяють струменем повітря в циклонному сепараторі і вихровій лійці. Суміш тріски та рубаної тканини подають у гравітаційний повітряний сепаратор, де більш легка тканина потоком повітря відокремлюється від тріски і виводиться в трубопровід, де змішується з тканинним пилом.

При використанні флотації змінюють поверхневий натяг на межі повітря – полімер – вода, підбираючи визначені концентрації різних змочувальних речовин; при цьому одні види здрібнених пластмас спливають під дією пухирців повітря, що прилипають до них, а інші разом з домішками осідають на дно. Як змочувальні речовини використовують лігносульфат натрію, танінову кислоту, желатин, катіоно- й аніоноактивні, а також неіоногенні речовини. У практиці обробки відходів полімерних матеріалів використовують технології, що мають на меті або перетворення їх у вторинні продукти (виріб) без зміни хімічного складу вихідних чи полімерів, шляхом хімічної або термічної деструкції, або їх ліквідацію.

#### *14.4.1. Недеструктивна утилізація*

Відходи полімерних матеріалів, розділені на окремі класи, переробляють різними способами (екструзією, литтям під тиском, каландруванням тощо) з одержанням готових пластмасових виробів. Так, відходи твердого полівінілхлориду, здрібнені приблизно до 4 мм, перемішують у змішувачі з добавками: пластифікатора, барвника і стабілізатора при 150 °С протягом 10–15 хв. Отриману масу подають на переробку у вироби.

Нерозділені на класи відходи пластмас також можна переробляти в готові вироби, в основному будівельні (армуючі профілі, покрівельні



конструкції тощо). У цьому випадку відходи промивають, здрібнюють та гранулюють чи пресують (для збільшення міцності виробів). При виробництві різних будівельних блоків та брусків з неklasифікованих відходів методами плавлення і екструзії перераховані підготовчі операції не є обов'язковими. Такі відходи пластмас можна використовувати при виробництві будівельних плит, блоків, черепиць тощо, а також як добавку до інших сировинних матеріалів або промислових відходів. Для цього звичайно використовують процеси пресування або плавлення.

Відходи виробничого споживання пластмас, незважаючи на достатній рівень технології переробки основних видів полімерних матеріалів, у зв'язку з недостатньою організацією їх централізованого збору не використовують у значних масштабах. Найбільш розповсюджена переробка цих відходів полягає в їхньому перетворенні у вторинний гранульований продукт із подальшим чи безпосереднім використанням його для виробництва тих чи інших виробів. Так, однією з гострих проблем у нашій країні є проблема вторинного використання поліетиленової плівки, що була у вжитку, яка при зростаючих масштабах знаходить застосування в сільськогосподарському виробництві. Ресурси поліетиленової плівки, що вийшла з ужитку, щорічно оцінюються десятками тисяч тонн.

У нашій країні розроблені технології переробки таких відходів у труби для сільського господарства й вироби менш відповідального призначення, а також у вторинну поліетиленову плівку (рис. 14.7).

Поліетиленова плівка, що вийшла з ужитку, із вмістом сторонніх домішок не більше 5 % із складу сировини надходить на сортування,



Рис. 14.7. Схема виробництва вторинної поліетиленової плівки:

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

у процесі якого з неї видаляють випадкові сторонні домішки і вибраковуюють сильно забруднені шматки.

Полотнища і шматки плівки, що пройшли сортування, подрібнюють у ножових дробарках мокрого чи сухого здрібнювання до одержання пухкої маси з розмірами часток 2–9 мм, що подається потім на відмивання в шнековий промивач чи пральну машину (у випадку сухого здрібнювання). Промивання ведуть у кілька прийомів спеціальними миючими сумішами. Віджату масу вологістю 10–15 % подають на остаточне зневоднення в сушильну установку, де обробляють на перфорованих ковшах, що обертаються, гарячим (65–75 °C) повітрям протягом 30–60 хв. Висушену до залишкового вмісту вологи 0,2 % здрібнену масу передають у живильники екструзійних пресів, оснащених фільтродерними головками, ваннами охолодження, грануляторами і пристроями для сушіння гранул.

У екструдерах поліетилен ущільнюється, пластифікується та плавиться. Розплавлений матеріал, продавлюючись через фільтрувальні сітки і отвори фільтра, перетворюється в джгути, які вальцями подають у водяні ванни охолодження (де їхня температура знижується до 35–40 °C) і далі у гранулятори. Тут джгути розрізають на гранули довжиною 3–6 мм, які надходять потім на вібросита, де їхня вологість знижується до 0,2 % під дією гарячого (80 °C) повітря. Далі гранули надходять у змішувач, де змішуються в співвідношенні 6:4 з гранульованим поліетиленом. Таке співвідношення є оптимальним для забезпечення стабільності процесу виробництва вторинної плівки. У процесі змішування можна вводити барвники й агенти облагороджування плівки.

Отриману суміш переробляють методом екструзії в плівкових агрегатах з одержанням готової продукції – вторинної поліетиленової плівки товщиною 80–200 мкм. Готову плівку у вигляді рулонів відправляють на склад. Вартість одержуваної таким способом вторинної плівки нижча за вартість плівки, виробленої з первинної сировини.

Проводяться роботи з модифікації поліетиленових відходів за допомогою введення до їх складу мінеральних наповнювачів ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ), які з'єднують агенти (пероксид куміла) еластомерів (бутадієнстирольного карбоксилатного каучуку СКС–30–1).

Поряд з екструзією поліетиленові відходи можна переробляти у виробі литтям під тиском. В останньому випадку може бути забезпечене часткове спінування поліетилену. Для цього до нього додають 0,8–1,3 % пароутворювача – сульфогідразиду і лиття під тиском ведуть при 150–200 °C. Маса одержуваних при цьому виробів становить 75–80 % від звичайної.

Відходи виробничого споживання пластмас можна ефективно переробляти і за іншими технологіями. Так, відходи виробництва екструзійних полівінілхлоридних плівок можна використовувати для виготовлення будівельних виробів – одношарових полівінілхлоридних плиток. Відходи органічного скла можуть служити прекрасною сировиною для виготовлення сувенірів і іграшок. Аналогічним цілям можуть служити капронові, лавсанові й інші відходи пластичних мас.

Часткова деструкція в'язкопластичних пластмасових відходів (фторопластових, капронових) унеможливорює їхнє використання як матеріалу, рівноцінного первинному. Утилізація таких відходів найбільш доцільна у вигляді порошоків, які для виготовлення не потребують високих навантажень антифрикційних покриттів і деталей невідповідного призначення. Порошки з відходів можна одержувати, використовуючи низькотемпературне здрібнювання останніх шляхом поєднання їхньої обробки рідким азотом (іноді  $CO_2$ ) із дробленням у молотковій дробарці. Можливі різні варіанти проведення такого криогенного процесу, однак найбільш ефективним є попереднє охолодження пластмасових відходів та наступне їх подрібнення.

Розроблено і ряд інших методів вторинної переробки полімерних матеріалів. Зокрема, з метою переведення відходів у зручний для наступної переробки стан використовують метод їхнього розчинення. Окремі види відходів можна піддавати емульсифікації (з метою їхнього використання у виробництві пакувальних матеріалів) і переплаву [39].

Метод розчинення використовують, наприклад, для відділення полівінілхлоридної ізоляції електричних проводів і кабелів від металу. Для цього попередньо здрібнені відходи занурюють у діоктилфталат, трикрезилфосфат, дибутилфталат, гліцерин. Розм'якшену та набряклу ізоляційну оболонку відокремлюють потім від металу в центрифугі.

Способом переплавки з відходів одержують в основному вторинну капронову смолу.

Плавлять відходи у вертикальних трубах, що обігріваються, розплав продавлюють через фільтрну головку, встановлену в нижніх частинах труб. Джугти, які утворюються, витягують вальцями, передають на охолодження у ванну з водою, а потім на здрібнювання в рубальну машину. Одержувану капронову крихту багаторазово промивають в екстракторах гарячою водою для видалення низькомолекулярних сполук і сушать під вакуумом, після чого її можна застосовувати для виготовлення виробів.

Слід зазначити, що змішані відходи поліетилену, листиролу, полівінілхлориду при плавленні набувають здатності зв'язувати рідкі шла-

ми процесів очищення виробничих стічних вод від іонів токсичних металів – *Cd*, *Pb*, *Cr* і ін. Це дозволяє проводити спільну одночасну утилізацію названих відходів шляхом їх переробки в низькосортні вироби. Наприклад, висушений місткий шлам змішують із здрібненими відходами поліетилену, полістиролу і полівінілхлориду у відношенні 3 : 1 : 1. Отриману суміш піддають плавленню і пластифікації в двох послідовно розташованих екструдерах; розплав направляють у формувальну машину.

Для переробки полівінілхлоридних відходів, які служать сировиною для виробництва плівкових виробів, широко використовують процес вальцювання, що полягає в послідовній обробці попередньо підготовлених відходів у суміші з первинною сировиною, пластифікаторами та барвниками в змішувальних, підготовчих та оздоблювальних вальцях.

З метою використання відходів політетрафторетилену як покриття мастильного матеріалу їх піддають радіаційному опроміненню в поєднанні з термообробкою і подрібненню. Така обробка веде до зниження механічної міцності полімеру, однак хімічна та термічна стійкість, негорючість та інші його характеристики не змінюються, що й обумовлює використання перероблених відходів для названих цілей. Ефективним є пневматичне здрібнювання відходів фторопластів, при якому кускові відходи порціями за допомогою пневмогармати направляються пострілами на металеву плиту, покриту листом гуми, забезпечуючи руйнування відходів до часток мікронних розмірів.

При переробці термопластичних відходів часто використовують їх модифікування. Одним з можливих шляхів, що сприяють утилізації полімерних відходів, є їхнє хімічне модифікування. Наприклад, на основі відходів капрону, фенолу та формальдегіду можна одержати зчеплений сополімер, що має кращу, ніж немодифікований поліамід, сумісність з фенолформальдегідними смолами. Такий сополімер у вигляді компонента смолистих композицій використовують як сполучний для склеювання фанери і готування прес-порошків.

Ще одним різновидом модифікування полімерних відходів є введення до складу композицій на їхній основі наповнювачів, роль яких можуть виконувати порошкоподібні матеріали: каолін, крейда, сажа, графіт, тальк, скляне волокно й ін. Введення наповнювачів (звичайно на стадіях дроблення і гранульованих вторинних термопластів) багато поліпшує фізико-механічні властивості готових виробів і забезпечує значне зниження їх собівартості. Переробку наповнених композицій у вироби проводять звичайними для термопластів методами.

#### 14.4.2. Деструктивна утилізація

Для окремих видів відходів полімерів раціональні різні типи хімічної і термічної переробки, що полягають у конверсії вихідних полімерів з утворенням сировини для їхнього виробництва чи інших цінних продуктів.

У промислових масштабах реалізована, наприклад, леполімеризація капронових відходів під дією фосфорної кислоти і перегрітої пари.

За однією зі схем тверді капронові відходи розщеплюють разом з концентратом екстракційних вод виробництва в апаратах попередньої й остаточної деполімеризації. Пароподібну суміш деполімеризату (до 25 % капролактаму) концентрують до 80 % у насадній колоні і потім очищують. Вихід мономера становить 75–80 %. Він придатний для повторного використання у виробництві. При деполімеризації полікапроаміду можливе змішування різних незабруднених технологічних відходів незалежно від їхньої форми і фізико-хімічних властивостей; лиття під тиском цих же відходів вимагає поділу їх за вмістом замаслювання.

Пінополіуретанові відходи можна переробляти різними варіантами їхнього гідролізу. За одним із них попередньо здрібнені відходи еластичного пінополіуретану обробляють перегрітою до 290–320 °С водною парою. Гідроліз дає можливість одержати багатоатомний спирт діамін і діоксид вуглецю, що використовують для одержання пінополіуретану.

Перспективним напрямком переробки відходів пластмас є їх піроліз, продукти якого служать сировиною для промисловості, органічного синтезу або паливом.

Процес піролізу полімерних відходів звичайно проводять при 300–900 °С в стаціонарних чи обертових вертикальних циліндричних печах (ретортах), що розрізняються між собою способом підведення тепла до матеріалів, які переробляються, з використанням теплоносія рідких продуктів розкладання розплавів солей ( $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $LiCl$ ) і інших матеріалів, а також шляхом використання енергії електричної дуги і струмів високої частоти.

Значні маси твердих відходів виробництв пластмас становлять відходи процесів очищення відповідних виробничих стічних вод, що характеризуються складністю сполуки і направляються звичайно в відвали на полігони. Однак і ці відходи в ряді випадків можуть бути ефективно утилізовані, зокрема шляхом піролізу.

Наприклад, при виробництві акрилбутадієнстирольних\_пластиків виробничі стоки у вигляді мутних латексних розчинів піддають фізико-хімічній обробці з використанням коагулянту сульфату алюмінію. Осад, що утвориться при цьому, являє собою пасту білого кольору та містить 5–10 % полімеру латексу, 4–5 % гідроксиду алюмінію, 5–7 % деревного борошна і 78–86 % води. Елементний склад його органічної частини в середньому включає (з розрахунку на повітряну суху речовину): 46,7 % C, 19,9 % N<sub>2</sub>, 17,0 % O<sub>2</sub>, 9,7 % H<sub>2</sub>, 5,4 % Cl<sub>2</sub> і 1,3 % S, а мінеральна частина, температура плавлення якої перевищує 1500 °C, містить 91,9 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (інші оксиди в ній представлені у вигляді Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>, SO, N<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O і ін.).

У нашій країні розроблена та пройшла випробовування у виробничих умовах технологія одержання на основі таких відходів вуглець-мінерального адсорбенту з метою очищення газових викидів і виробничих стічних вод. Особливістю технології є відсутність стадії активації як самостійної стадії: присуття в осаді волога та газоподібні продукти його піролізу забезпечують формування достатньо ефективної пористої структури синтезованого поглинача при одностадійній термічній обробці сировини (700–750 °C) без доступу повітря. Дослідно-експериментальні випробовування у виробничих умовах вуглець-мінерального адсорбенту, проведені на блоці доочищення змішаних заводських стоків, які пройшли біологічну обробку від групи підприємств на одному з промислових вузлів, показали ефективність його використання для видалення важких металів, нафтопродуктів і ряду інших забруднень цих стоків.

Досвід експлуатації ряду закордонних установок піролізу, як правило, невеликої потужності, показує, що склад газоподібних продуктів процесу можна змінювати в широких межах залежно від складу полімерної сировини, яка переробляється, температури та вмісту кисню в реакційній зоні. Для попередження утворення вуглецю та токсичних продуктів у реторти вводять водяну пару.

Серед нових ідей в галузі деструктивної переробки відходів пластмас слід відзначити ідею, що полягає в обробці відходів сильно розігрітою (50 млн град) плазмою, призначеною для синтезу важкого водню. При цьому відходи пластмас піддаються іонізації з утворенням нового виду плазми (10–150 тис. град), іони якої можна розділити на групи іонів окремих елементів. Однак конструктивно цей процес ще не розроблений.

### 14.4.3. Ліквідація відходів

Одним з найпростіших способів ліквідації пластмасових відходів є їх спалювання. Розроблені і продовжують удосконалюватися різні конструкції печей спалювання: подових, ротатійних, форсункових, з киплячим шаром тощо. Попереднє тонке подрібнення та розпилення відходів забезпечують при досить високій температурі практично повне їх перетворення в  $CO_2$  і  $H_2O$ . Однак спалювання деяких видів полімерів супроводжується утворенням токсичних газів: хлориду водню, оксидів азоту, аміаку, ціаністих сполук тощо, що викликає необхідність вжиття заходів щодо захисту атмосферного повітря. Крім того, незважаючи на значну теплову енергію спалювання пластмас, економічна ефективність цього процесу є найменшою порівняно з іншими процесами утилізації пластмасових відходів. Проте порівняльна простота організації спалювання визначає досить широке поширення цього процесу на практиці [39].

Стійкість пластмасових відходів у природних умовах і складність організації збирання відходів споживання призвели до необхідності пошуку можливості їх самоліквідації безпосередньо в місцях споживання. Дослідження, проведені в ряді країн, показали, що самознищення відходів пластмаси в природних умовах можливе під дією як окремих природних факторів (сонячного проміння, мікроорганізмів, води тощо), так і їхньої сукупності.

Крім цього, окремі види пластмас (поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид) здатні до біодеградації і можуть розкладатися під дією бактерій, плісняви та грибків, а пластмаси, які знаходяться у землі, здатні руйнуватися ґрунтовими мікроорганізмами, які піддаються мутаціям під дією опромінення. Таким чином, для ліквідації відходів із цих матеріалів достатньо їхнього зараження відповідним видом бактерій.

З метою інтенсифікації процесу біодеградації можна використовувати введення у композиції на основі пластичних мас невеликих добавок рослинних крохмалів та сполук двовалентного заліза, які послужать центрами початку біорозпаду відходів (в основному різних пакувальних мінералів).

Для ліквідації відходів споживання пластмас можна також використати здатність деяких видів виробів (упаковки на основі спеціальних композицій) до руйнування під дією ультрафіолетового випромінювання сонця (фотодеградації). Фотоактивні групи в кількостях, які впливають на фізико-хімічні якості виробів, приєднують до головних ланцюгів

гів полімерів під час синтезу. Опромінюючись ультрафіолетовими променями, ці групи використовують їх енергію для руйнування полімерних ланцюгів, в результаті чого вироби стають крихкими і розсіпаються під дією атмосферного впливу.

Поряд з цим необхідно забезпечити певний період служби виробу. Тому разом з активаторами розпаду до складу пластмас вводять добавки стабілізаторів. При цьому необхідний період служби (період індукції) пластмасового виробу визначається хімічною природою активаторів і стабілізаторів фотодеградації і їхнім співвідношенням.

Як стабілізатори використовують різні органічні сполуки, що відповідають сталим вимогам технології виробництва пластмасових виробів і їхньої експлуатації.

В пластмасах, у яких є вміст окремих видів фотоактиваторів, реакції полімерів продовжуються і після припинення їхнього опромінення ультрафіолетовим промінням.

Варто відмітити, що можливе використання фотодеградації обмежується в даний час відносно вузькою номенклатурою пластмасових виробів одноразового застосування (упаковок) і не усуває потреби звалищ, оскільки час розпаду таких відходів у середньому дорівнює часу розпаду паперу та картону. Крім цього, продукти розпаду таких відходів не зменшують, а збільшують забруднення навколишнього середовища.

#### 14.5. Переробка відходів гірничодобувної промисловості

Обсяг переробки гірської маси при добуванні корисних копалин в колишньому СРСР досягав понад 15 млрд т. Існуючі технології добування та збагачення корисних копалин приводять до того, що безпосередньо на корисні копалини припадає тільки порівняно невелика частина цього об'єму: так звані пусті породи становлять приблизно 10 млрд т. Щорічно тільки таких порід скидають у відвали більше як 800 млн м<sup>3</sup>, а загальний об'єм відвалів гірських підприємств оцінюється величиною більше 2,5 млрд м<sup>3</sup>.

У вугільній промисловості, наприклад, з понад 2 млрд т гірської маси, яка добувається, безпосередньо на вугілля припадає тільки близько 20 %, решта маси йде у відвали, показник утилізації яких не перевищує 4 %. Подібні відвали займають десятки тисяч гектарів земель і шкодять навколишньому середовищу.

Необхідно зазначити, що відвали відкритої та шахтної розробок корисних копалин, як правило, є цінною сировиною для виробництва



ряду матеріалів (в основному будівельних), так як містять різного виду глини, камені і піщані матеріали, крейду та інші компоненти. Більш цінними є відвали збагачувальних підприємств ряду галузей промисловості, вмещаючих гаму цінних компонентів. Так, на збагачувальних фабриках кольорової металургії з відвальними хвостами втрачається все залізо, яке є в руді, а також значна кількість сірки, окислюючих сполук металів, ряд рідких і розсіяних елементів [40].

В даний час ці два види відходів (відвали розрізів і хвости збагачення) використовують у дуже малій кількості. Тим часом проведені дослідження, виробничі випробовування та досвід роботи ряду промислових підприємств показують, що відходи добування та збагачення корисних копалин служать доброю сировиною для виробництва пористих наповнювачів бетону, будівельної цегли і кераміки, тринькуючих і муруючих розчинів, щебеню та інших матеріалів, які користуються великим попитом в народному господарстві і передусім – в будівельній промисловості.

#### 14.6. Переробка відходів вугледобування

Відходи вугледобування використовують як паливо і наповнювач (10–15 %) до шихти для виробництва цегли із глини. Перспективне їх використання як основної сировини для формування виробів ефективною порожньою пористою будівельною кераміки. При цьому за рахунок економії технологічного палива (в результаті використання компонентів горіння, які містяться у відходах), виключення витрат на добування глинистої сировини значно знижується собівартість продукції.

Аналіз хімічного складу технологічних відходів 80 вуглезбагачувальних фабрик основних вугільних басейнів показує достатньо стабільний вміст у них  $Al_2O_3$  і  $SiO_2$ , що дозволяє використовувати їх як сировину для виготовлення керамічних виробів. У початковому стані ці відходи не розмокають у воді, але після подрібнення і розмелення їх глиняна складова набуває здатності утворювати з водою пластичну масу, з якої може бути сформована цегла-сирець, більш якісна за деякими параметрами, ніж цегла із суцільної звичайної глини. Виробництво глиняної (червоної) цегли полягає в обпаленні сформованої глиняної маси, до якої додають тирсу, деякі органічні відходи, просіяне вугілля як паливний компонент, який вигоряє. Для зменшення усадки при сушінні та обпалюванні, а також для запобігання деформації і тріщин у керамічних виробках, які виготовляються з жирної пластичної глини, вводять природні кварцові піски або штучні дегідратуючу

глину, шламож. Обпалення виробів із таких відходів звичайно проводять в умовах, що забезпечують завершення процесу вигорання вуглецю до початкового моменту інтенсивного спікання виробу.

*Виробництво аглопориту.* Вугілля, яке міститься у відходах при вуглезбагаченні, може бути використане як паливо при їх термічній переробці (у суміші з глинистими породами) в цеглу, кераміку та інші будівельні матеріали. Таким способом одержують, наприклад, аглопорит – штучний легкий пористий наповнювач для бетонів, виробництво якого налагоджене як за кордоном, так і в нашій країні.

Технологія виробництва аглопориту може бути різною. На деяких заводах вона полягає в термічній обробці методом агломерації гранульованої шихти із глинистих порід або відходів добування, збагачення і спалювання вугілля з наступним подрібненням, який отримується в результаті спікання “коржа”, та виділенням при розсіванні необхідних фракцій наповнювача.

З метою зменшення вмісту сірки у вугіллі збагачення супроводжується утворенням вугільного колчедану із вмістом сірки 42–46 % та вуглецю 5–8 %. Його запаси тільки в Підмосковному вугільному басейні досягають 60 млн. т.

Вугільний колчедан є потенційною сировиною для виробництва сірчаної кислоти, однак безпосередня його переробка у  $SO_2$  шляхом обпалювання приводить до одержання низької концентрації газів (у результаті їх розчинення  $CO_2$ , який утворюється) і пов'язана з технічними проблемами, оскільки необхідно відводити надлишкове тепло екзотермічних реакцій. Високотемпературна переробка вуглекислого колчедану разом з гіпсом (40–45 %) у механічних печах не забезпечує розкладання останнього більше ніж на 20 % і приводить до утворення високосірчаного (10–15 %) недогарку.

У промисловій практиці використовується спосіб виробництва  $SO_2$  шляхом термічної переробки флотажного колчедану разом з сульфатами заліза, які є відходами процесів травлення металів в чорній металургії і фурнітурної промисловості, при одержанні пігментного  $TiO_2$ . Вихід сульфатів заліза в цих виробництвах становить приблизно 500 тис. т/рік у вигляді  $FeSO_4 \cdot 7P_2O$ . Доцільно замінити в цьому процесі флотажний колчедан на вугільний. На практиці співвідношення  $S$  сульфатна:  $S$  сульфідна беруть виходячи із теплового балансу, який забезпечує автотермічність екзотермічної реакції обпалювання вугільного колчедану і процесу ендотермічного розпаду сульфатів заліза. Обпалені газу, максимальна концентрація  $SO_2$  в яких не перевищує 18,3 %, направляють у промивне відділення сірчаної кислоти виробництва.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Назвіть основні твердо фазні відходи нафтопереробної промисловості?
2. Опишіть технологічну схему отримання бітуму.
3. Що представляє собою сажова пульпа?
4. Охарактеризуйте технологічний процес переробки гумових відходів.
5. Яке можливе застосування зношених автомобільних покришок?
6. Як поділяють тверді відходи пластичних мас?
7. Чи можливо переробляти відходи полімерних матеріалів нерозділені на класи?
8. Який найпростіший спосіб ліквідації пластмасових відходів?
9. Назвіть основні технологічні процеси ліквідації пластмасових відходів?
10. Назвіть установку та опишіть технологічний процес при спалюванні нафтового шламу?

## 15. ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ЛІСОПИЛЬНОГО ТА ДЕРЕВООБРОБНОГО ВИРОБНИЦТВА

### 15.1. Шляхи вирішення проблеми використання деревини для отримання енергії

В теперішніх умовах недостатнього забезпечення України власними паливно-енергетичними ресурсами деревина стає одним із найбільш доступних, економних та перспективних джерел відновлюваної енергії, особливо для сільського населення та підприємств, зайнятих заготівлею і обробкою деревини.

З метою широкого застосування деревини для отримання енергії необхідно здійснити ряд таких заходів: вдосконалення системи обліку та звітності використання деревинної сировини, вирощування якої здійснюється за державні кошти; організація системи економічного регулювання споживання деревинної сировини та використання деревинних відходів; проведення досліджень, спрямованих на створення енергетичних лісових плантацій, екологічне, лісівниче та техніко-економічне обґрунтування розширення використання лісосічних відходів та неліквідної деревини; створення окремих підприємств чи ділянок на діючих деревообробних підприємствах зі збирання та переробки низькоякісної деревини і відходів та деревини, що була в експлуатації; розробка систем машин для виробництва, транспортування та зберігання паливної тріски; створення та організація виготовлення котлів індивідуального і промислового призначення з високим ступенем механізації для спалювання паливної тріски; забезпечення використання на деревопереробних підприємствах низькоякісної деревини та відходів в енергетичних цілях; встановлення пільг та субсидій для споживачів енергії із деревини.

Реалізація вищенаведених заходів дозволить зменшити потребу в імпортних енергоносіях, знизити напруженість паливно-енергетичного балансу та підвищити ефективність лісопромислових підприємств.

### 15.2. Використання відходів деревини як енергоносія

Усвідомлення того, що сировинні запаси мінерального походження в Україні дуже обмежені та в недалекому майбутньому повністю будуть вичерпані, що їх енергетичне застосування негативно впливає на оточуюче середовище приводить до використання відомого носія енергії – деревини.

Використання деревної маси як біомаси, що постійно поповнюється, може частково вирішити проблему енергозабезпечення України. Особливо використання господарсько доступної маси деревини, відходів деревообробки (тирси, тріски) та лісосічних решток, з яких кора становить 2,6–2,2 м<sup>3</sup>. За даними відділу сільського господарства та лісоматеріалів, споживання енергії з деревини зростає і в середньому по Європі темпи росту становлять 7,3 % на рік. При цьому швидкі темпи росту спостерігаються в Швейцарії (10,2 %), Данії (9,2 %), Франції (8,9 %). Частка використання деревини для отримання енергії протягом 80 років зростає практично в усіх країнах Європи, а також у США [1].

Частка застосування деревини для отримання енергії становить (в % від усього обсягу вивезеної деревини) для Данії – 60,6 %, Франції – 55,9 %, Норвегії – 29,5 %, Іспанії – 44,1 %, Швеції – 29,0 %, Швейцарії – 56,2 %. В середньому по Європі ця величина становить 39,0 %, а в США – 46,2 %. Слід відмітити, що деревина залишається основним видом деревинного енергоносія. На її частку в Європі припадає більше 60 % від усієї деревини енергетичного призначення, в США трохи менше – 50 %. Решту становлять відходи первинної та вторинної переробки, а також деревина, що була в експлуатації [4].

Обсяги деревини, що була в експлуатації, і використовуються в енергетичних цілях, в середньому по Європі становлять 9,6 %, при цьому ця величина становить для Франції – 12,3 %, Швеції – 10,1 %, Швейцарії – 41,7 %. Частка енергії, яку отримують з деревини, в загальному енергопостачанні в країнах Європи становить в середньому 2,30 %, в США – 2,59 %. А в таких країнах, як Португалія, з деревини отримують 9,48 всієї використовуваної енергії, в Швеції – 5,34 %, в Норвегії – 3,39 %.

В Україні подібні дані відсутні. А це свідчить про недооцінку такого джерела енергії як деревина, яка, як відомо, є одним з відновлювачів джерел енергії, з давніх-давен використовуваних людством.

В Україні незначна частка деревинних відходів направляється на подальшу переробку. Більшість деревинних відходів, особливо м'яких (тирса), лісосічні рештки, а також наявні обсяги неліквідної деревини від рубок догляду, кора, яка становить 10 % біомаси дерева, не використовуються. Нераціонально використовуються також наявні ресурси деревини, що була в експлуатації (тара, будівельні конструкції та інше).

Використання низькоякісної деревини і деревинних відходів для отримання енергії є одним з двох основних перспективних напрямків використання деревинних відходів. Однак в Україні сьогодні відсутні технології та ефективне обладнання для спалювання деревини. Деревина для спалювання використовується в основному у вигляді суціль-

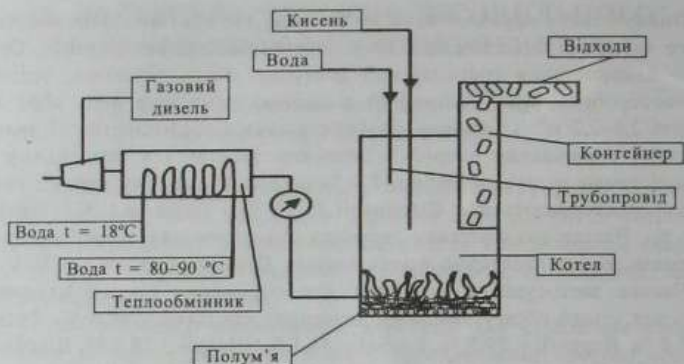


Рис. 15.1. Конструкція котла для спалювання відходів деревини

них кусків певної довжини, що викликає необхідність ручної праці при її заготівлі, а також унеможливує механізовану подачу суцільних кусків для спалювання. При цьому майже неможливо механізувати управління процесом горіння.

Однією з найпростіших установок з переробки відходів та неділової деревини як у вигляді кусків, так і у вигляді паливної тріски є установка "Осмолода" для локального опалення котлопункту в урочищі Дарів та отримання електроенергії за допомогою газового дизеля (рис. 15.1).

Принцип роботи цієї установки такий: неділова деревина подається через завантажувальний контейнер в котел, де підтримується горіння деревини, куди по трубопроводу періодично подається вода (кількість подачі води залежить від об'єму деревини, що згоряє). У котел вільно надходить кисень. Після тління деревини утворюється газ, який по трубопроводу подається на газовий дизель. У теплообміннику відбувається відбір тепла від газу, температура якого становить 80–90 °С. За допомогою газу нагрівається трубопровід теплотраси будинку, по якому циркулює вода: на вході її температура 18–20 °С, а на виході – 80–90 °С. За допомогою газового дизеля виробляється електроенергія.

Впровадження даної схеми установки має наступні переваги:

- безпосередньо на лісорозробках у будь-якій місцевості вирішується питання опалення котлопунктів і виробництва електричної енергії;
- зменшуються фінансові витрати на ремонт, будівництво ліній електропередач, особливо в гірській місцевості.

У розвинутих країнах розповсюджене використання паливної тріски, що дозволяє механізувати та навіть автоматизувати процес заготівлі, дроблення і спалювання. Також працюють установки з газифікації деревини для отримання і подальшого спалювання генераторного газу.

Деревинному паливу властиві недоліки:

- невелика теплова потужність та густина, що вимагає великих обсягів при навантаженні в печі;
- часто велика вологість, яка знижує теплотворну здатність, через що при спалюванні можливі втрати палива.

Використання деревинних відходів як палива має такі переваги:

- значно скорочуються державні витрати в іноземній валюті, що пов'язано із зменшенням потреби в рідкому паливі;
- паливо з деревини не містить в собі ні сірки, ні хлору, при грамотному спалюванні є нешкідливим і практично не має запаху;
- після згоряння незначний відсоток золи, яка містить в собі велику кількість калійного вуглецю і може бути використана в кераміці чи як добриво;
- велика кількість летких речовин є причиною швидкого горіння;
- безперервне спалювання у випадку сухого палива.
- паливо з деревини вибухонебезпечне.

### 15.3. Створення обладнання для переробки деревинних відходів

Розроблено ряд рубальних машин, що призначені для подрібнення деревинних відходів, які утворюються практично на всіх стадіях переробки деревини на технологічну або паливну тріску. Це машини барабанного типу з сітчастою вкладкою, багаторіздцеві, в основу конструкції яких закладений напівзакритий секційний спосіб різання. Рубальні машини ДО-51 і УРМ-5 призначені для переробки відходів лісозаготовок, фанерного і лісопильного виробництва. Вони оснащені широкозахватним механізмом подачі. Ефективно переробляють відходи з низьким коефіцієнтом повнодеревинності (шпонрванина, гілки, верхини дерев тощо).

Машина моделі МРБ-2А з гравітаційним механізмом завантаження призначена для переробки відходів меблевого виробництва, а також дрібних відходів деревообробки. Створена установка принципово нового типу для вироблення паливної тріски із брухту дерев'яної тари, піддонів, опалубки, пеньків та інш. Лінія для переробки лісосічних

відходів, основними складовими частинами якої є рубальна машина ДО-51 і установка для розділення зеленої тріски ДО-52, дозволяє комплексно використовувати всю біомасу деревини. Перспективним напрямом використання тирси є її брикетування. Створена установка екструзійного типу для виготовлення паливних брикетів продуктивністю 300–350 кг за годину. Теплотворна здатність брикетів 3500–3800 ккал/кг. Обладнання виготовляє серійно Брошнівський ЕЗ “Ліс-деревмаш”.

#### 15.4. Установка для подрібнення деревинних відходів

Івано-Франківським УкрПКТЛіспром створена установка, яка призначена для переробки на паливну тріску деревинних відходів будь-якої вологості (меблевого виробництва і деревообробки, ящиків тарі, піддонів, пнів зрізаних дерев тощо), які технологічно неможливо переробити на рубальних машинах. Деревинні відходи можуть бути з металевими включеннями (металева стрічка, цвяхи тощо). Основні складові частини установки: механізм різання, що включає ротор з різцями і констріж, штовхач з приводом від гідроциліндра, гідро-станція, завантажувальний бункер для приймання відходів, шнековий транспортер для переміщення подрібненої маси та сітка, яка визначає ступінь (фракційність) подрібнення відходів. Завантажування відходів може здійснюватись конвеєром або з контейнерів.

Принцип роботи. Деревинні відходи завантажуються в бункер і під дією штовхача, що здійснює зворотно-поступальний рух, подаються в зону різання. За допомогою різців ротора вони подрібнюються і шнековим транспортером виносяться за межі установки.

Технічна характеристика:

- |   |                |
|---|----------------|
| 1) продуктивність, м/год.                         | 5              |
| 2) розміри подрібнюваних відходів, мм, найбільші: |                |
| довжина · ширина · товщина.                       | 1500·700·300   |
| 3) діаметр ротора, мм                             | 250            |
| 4) частота обертання ротора, хв.                  | 90             |
| 5) кількість різців, шт.                          | 19             |
| 6) розміри різця, мм:                             |                |
| довжина · ширина · товщина                        | 40·40·20       |
| 7) встановлена потужність, кВт                    | 25             |
| 8) габаритні розміри, мм:                         |                |
| довжина · ширина · висота                         | 2300·1600·1000 |
| 9) маса, кг                                       | 2500           |



## 15.5. Енергетичне використання деревинних відходів

Усвідомлення того, що світові паливні запаси мінерального походження в недалекому майбутньому будуть майже вичерпані і що їх енергетичне застосування приводить до перевантаження довкілля, останнім часом привело до зосередження уваги на використанні відомого з давніх-давен носія енергії-деревини. Деревина привертає до себе увагу як біомаса, що постійно поновлюється або така, що як паливо може бути застосована без абияких значних витрат на її перетворення у промислово-придатний матеріал. В середині 80-х років співвідношення біомаси у світовому енергопостачанні становило 6,2 % (нафта – 38,4 %, вугілля – 30,3 %, природний газ – 20,9, водна та атомна енергія – 4,1 %). З використовуваної для енергетичних та виробничих потреб біомаси (земляні та водні рослини, трави, ліси тощо) 88 % становить деревина. Як промислова сировина деревина – підпорядкований матеріал, адже ж такі галузі, як паперова та целюозна, 70 % переробленої деревини використовують на утворення енергоносіїв.

Основним напрямком енергетичного застосування деревини є опалення. Традиційне опалення деревиною має тенденцію до неухильного збільшення. Так, за період з 1970 р. використання в Австрії біомаси, передусім деревини, збільшилось у 2,5 рази. У світовій практиці всі деревинні відходи спочатку висушують до вологості 8...12 %, на що витрачають зовсім немалі кошти, а потім їх ущільнюють у пресах; для цього останні оснащують охолоджувальними системами, щоб довести вологість брикетів до 18...20 %. Виникає закономірне питання: чи можна деревинні відходи пресувати у вологому стані і висушувати їх до вологості 30 % з метою виведення з них тільки незв'язаної вологи?

Над створенням таких пресів працює колектив кафедри технології лісозаготівлі УкрДЛТУ. На експериментальних взірцях кривошипно-шатунного та гідромеханічного типів ущільнювачів зараз відпрацьовуються виробничі режими пресування брикетів з сирової тирси без зв'язуючих.

При спалюванні здрібнених відходів деревини, які є полідисперсним паливом, виникають ряд проблем, вирішення яких сприяло б підвищенню коефіцієнта корисної дії толочного пристрою та зменшенню забруднення довкілля. Головною проблемою є створення умов для повного спалювання полідисперсного палива. Вирішення цієї проблеми можливе шляхом створення нових особливих конструкцій грубок, а також оптимальних режимів горіння. Враховуючи це, розроблено конструкцію, в якій за рахунок особливостей внутрішньої будови

грубки протікає процес ступеневого спалювання здрібнених відходів деревини. При цьому передбачено подачу різної кількості повітря по висоті толочного пристрою.

Так, через головний пальник подається до 25 % повітря від загальної кількості, під корінь факелу – до 30 % для створення збурення і завихрення, і в камеру допалювання – до 10 %. Частина повітря в кількості до 20 % подається на дно грубки для допалювання незгорілого палива.

В процесі спалювання відходів деревини важлива рівномірна та пропорційна подача їх з бункера-накопичувача до грубки. В існуючих системах подачі здійснити це важко з ряду причин, основною з яких є утворення в бункерах-накопичувачах склепіння здрібнених відходів деревини. Для вирішення цієї проблеми нами розроблено оригінальну систему транспортування здрібненої деревини від бункера-накопичувача до грубки на базі конусно-шнекового транспортера і комірково-продувного живильника. Розроблена система транспортування забезпечує рівномірно-пропорційну подачу і є надійною в роботі.

На базі описаного толочного пристрою, а також інших, і транспортування системи палива розроблено проекти реконструкції котлів ДКВР для переведення з палива – природного газу або мазуту на здрібнені відходи деревини. Суть реконструкції полягає в тому, що необхідно добудувати грубку наземного базування для відходів деревини. Газоподібні продукти згоряння, які утворились при горінні, по цегляному газоходу направляються в основну грубку.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Яке значення має деревина для народного господарства України?
2. Для яких цілей можливе використання деревини?
3. Для чого призначені рубальні машини?
4. Яка частка використання деревини для отримання енергії становить у західних країнах?
5. Які ви знаєте деревообробні підприємства України?
6. Чи можливо пресувати в брикети тирсу вологістю більше 20 %?

## 16. РАДІОАКТИВНЕ ЗАБРУДНЕННЯ

### 16.1. Забруднення навколишнього середовища радіоактивними речовинами

Іонізуюча радіація, як і інші постійно діючі фізичні та хімічні фактори навколишнього середовища, певною мірою потрібна для нормальної життєдіяльності. Такий сприятливий вплив на все живе, в тому числі і на людину, мають невеликі дози іонізуючої радіації, властиві природному радіаційному фону, до якого за мільйони років еволюції життя на нашій планеті адаптоване. Вплив іонізуючої радіації в дуже малих дозах стимулює ріст і розвиток рослин. Десятки тисяч хворих покращують стан свого здоров'я на курортах з джерелами мінеральних вод, які мають підвищений вміст родону. Оздоровчий ефект досягається шляхом короткотермінового спеціально дозованого опромінення хворих родоном і дочірніми продуктами його розпаду на рівні природного радіаційного фону. Малі дози радіації викликають активізацію відновних репаративних процесів, завдяки чому прискорюється видужання.

В нинішньому столітті людство зазнає впливу іонізуючого випромінювання, яке сприяє підвищенню природного радіаційного фону, що може викликати серйозні негативні зміни в організмі та навколишньому середовищі.

Через те, що майже до недавнього часу не було відомостей про наявність тих чи інших відхилень у стані здоров'я й розвитку людей, які проживають у районах з підвищеним радіоактивним фоном, показники тривалості життя, кількості мертвонароджених, спотворень, захворювань на лейкоз, рак у жителів цих районів були середньостатистично нормальні. На підставі нових досліджень й глибокого аналізу проблеми можна зробити висновок, що й раніше, десятки та сотні років тому підвищений радіоактивний фон справляв негативний вплив на населення. Це виявляється в збільшенні кількості хворих з синдромом Дауна (майже в п'ять разів), іншими патологічними проявами, зокрема раковими пухлинами.

Нині головним джерелом радіоактивних забруднень біосфери є радіоактивні аерозолі, які потрапляють в атмосферу під час випробувань ядерної зброї, аварій на АЕС (квітень 1986 р.) та з радіоактивних виробництв, а також радіонукліди, що виділяються з радіоактивних відходів, заборонених на суші й на морі, з відпрацьованих атомних реакторів та устаткування. Радіоактивні опади залежно від

розміру часточок та висоти їх виносу в атмосферу мають різні терміни осідання та радіус помирання. За розміром часточок вони поділяються на локальні, або ближні (понад 100 мкм), тропосферні (кілька мікрометрів і менше) та стратосферні, або глобальні (десяти та соті частки кілометра). Радіоактивні частки викидаються на висоту до 10 – 30 км. Під час аварій атомних реакторів, розгерметизацій захоронень радіоактивних відходів радіаційний бруд розповсюджується на десятки та сотні кілометрів внаслідок вибухів ядерних бомб по всій планеті [42].

За силою та глибиною впливу на організм іонізуюче випромінювання вважається найсильнішим. Різні організми мають неоднакову стійкість до дії радіоактивного випромінювання, навіть клітини одного організму мають різну чутливість.

Коефіцієнти радіаційного ризику для різних тканин (органів) людини внаслідок рівномірного опромінення всього тіла, встановлені міжнародною комісією з радіаційного захисту для вирахування ефективної дози, мають такі значення:

- 0,12 – кістковий мозок, легені;
- 0,03 – кісткова тканина, щитовидна залоза;
- 0,15 – молочні залози;
- 0,24 – яєчники або сім'яники;
- 0,30 – інші органи;
- 1,00 – організм у цілому.

Розрізняють кілька видів іонізуючого випромінювання. Заряджені частинки, нейтрони і  $\gamma$ -кванти, проходячи через речовину, зазнають поглинання і розсіювання, що супроводжується збудженням і іонізацією атомів, ядерними реакціями, а також порушеннями речовини, які називаються радіаційними дефектами. Гама-випромінювання є найнебезпечнішим джерелом зовнішньої іонізації. Частинка може проникнути в ядро, викликавши ядерну реакцію, або змінити швидкість та напрямок свого руху під впливом ядерних чи кулонівських сил, що є найбільш імовірно. Гама-кванти не заряджені, мають електромагнітну природу [57].

Бета-частинки проникають в повітрі на відстані декілька метрів, а в живих тканинах – кілька міліметрів. Бета-частинки складаються з від'ємно заряджених електронів, що рухаються з великою швидкістю.

Альфа-частинки мають найкоротший радіус дії (кілька сантиметрів у повітрі, 0,1 мм у тканинах), а тому небезпечні лише у разі безпосереднього контакту зі слизовими оболонками очей шкіри. Альфа-частинки складаються з позитивно заряджених ядер гелію.

Використання атомної енергії в промислових та наукових цілях є одним з головних джерел надходження в довкілля штучних радіоізоотопів, які утворюються шляхом керованих реакцій в атомному реакторі, некерованих реакцій (вибухів), активізації конструкції установок і навколишнього середовища.

Крім типу випромінювання, важливе значення має фізичний стан та хімічні властивості альфа- та бета-активних радіонуклідів. Вони визначають шляхи проникнення всередину організму, а також їх включення в обмінні процеси (метаболізм), швидкість засвоєння та виведення з організму. Головним фізичним процесом, що визначає біологічну дію радіації, є іонізація та збудження атомів і молекул тіла.

Нагадаємо, що *радіоактивність* – це розпад важких ядер певних елементів, які перевантажені нейтронами. Природна радіоактивність – довільний, не спровокований розпад ядер елементів у природному стані, а штучна викликана людиною в лабораторіях чи реакторах АЕС тощо.

*Ядерна реакція* – це сильна взаємодія атомного ядра з елементарними частинками або з іншими ядрами, в результаті якої відбувається збудження та перетворення ядер.

Розрізняють пряму й непряму дію радіації, коли іонізується вода організмів (відбувається радіоліз). Ці первинні фізико-хімічні процеси діють паралельно й призводять до складних взаємопов'язаних змін, які порушують функціонування екосистеми.

Неоднакову радіочутливість (вразливість) мають організми різного віку. Чим молодший організм, тим він чутливіший до радіації.

Ще один важливий висновок – чим складніший організм, тим більше він уражується радіацією. В складно збудованих організмах з їх тонко скоординованими та взаємозалежними функціями численних органів та систем набагато більше й слабких ланок, де виникають ланцюгові реакції дезадаптації та патології.

Для визначення іонізації повітря користуються сталою одиницею – рентгеном (Р). Нині рентген використовується для вимірювання потужності дози рентгенівського та гама-випромінювання, або рівня радіації (Р/год).

Сила впливу радіонуклідів, які потрапляють усередину тіла, визначається їх фізико-хімічними властивостями, шляхами (з їжею, через дихання) й часом проникнення, а також здатністю депонуватися та швидкістю виведення. При цьому має значення розмір часток, оскільки крупніші затримуються у верхніх дихальних шляхах і можуть видалятися. Якщо вони надійшли з їжею, то також можуть не потрапляючи в кров, виводитися з організму. Під час внутрішнього опромінення

найбільш небезпечними є такі елементи: родон, калій, радій, полоній та інші.

Ступінь виведення радіонуклідів з організму залежить від швидкості біологічного (метаболічного) виведення та періоду напіврозпаду цих елементів. Чим молодший організм, тим швидше він очищається від радіонуклідів.

Слід пам'ятати, що розраховуючи величини доз радіаційного опромінення для тієї чи іншої людини, груп людей чи об'єктів, завжди треба вирізняти й враховувати космічне (позаземне) природне радіоактивне, земне випромінювання та випромінювання, пов'язане з використанням людиною радіоактивних речовин.

Космічне випромінювання складається з протонів та важких ядерних часток з дуже великою енергією. У зв'язку з тим, що космічне опромінення з висотою зростає, екіпажі літаків і пасажери, які часто літають на висотах 8–11 км, з часом одержують досить значні дози радіації (за 2 години польоту більше, ніж за тиждень на земній поверхні).

Кожен житель планети в середньому від космічного опромінення протягом року одержує радіаційну дозу близько 300 мкЗв (0,03 Бер).

Земних природних джерел випромінювання нині налічує близько 60, зокрема 32 – урано-радієвої та торієвої групи, 11 – з груп інших довгоживучих радіонуклідів, таких як калій-40, рубідій-87 та інші.

Дослідження, виконані протягом останніх років, свідчать, що будинки, в яких живуть і працюють люди, з одного боку, захищають їх від зовнішніх радіаційних опромінь, а з іншого – збільшують загальну дозу опромінення за рахунок радіонуклідів, які містяться в будівельних матеріалах, та радону, що всередині приміщень. Вже достеменно відомо, що в дерев'яних будинках потужність радіаційної дози в 2–3 рази менша, ніж у кам'яних, бетонних чи цегляних. А в будинках, споруджених із шлакоблоків (відходи ТЕЦ тощо), потужність радіаційної дози, як правило, в десятки разів більша, ніж у дерев'яних.

Населення міст, особливо великих, в цілому завжди одержує дози вищі порівняно з жителями сільських місцевостей. Найсильніший радіаційний фон у містах підвищують граніти, в яких урану більше в 2–3 рази, торію – в 3–10 разів, ніж у пісковиках чи вапняках.

Розглянемо наслідки подальшого забруднення навколишнього середовища радіоактивними речовинами.

По-перше, незважаючи на досить різкий спад гонки ядерних озброєнь і послаблення загрози глобальної війни, небезпека загибелі живих компонентів біосфери від військових ядерних запасів усе ще існує. Продовжуються випробування ядерної зброї. Французькі та

китайські військові, деякі інші країни південно-східної Азії намагаються одержати цю зброю. Не знищено величезні запаси ядерних бомб, снарядів і ракет, накопичених за 45 років США, колишнім СРСР, Францією, Англією (їх досить, щоб кілька разів знищити на Землі все живе). Ще існують сили в різних країнах, які можуть спровокувати ядерну війну.

Немає гарантії, що не станеться нещасного випадку або аварії на військових базах, полігонах, об'єктах, де є ядерні припаси. Не виключена також можливість захоплення й застосування ядерної зброї терористами або маніяками, фанатично налаштованими націоналістичними елементами.

По-друге, не вирішена проблема атомної енергетики, хоча ставлення до неї після Чорнобильської аварії різко змінилося в цілому світі. Удосконалюються конструкції реакторів, підвищується надійність АЕС, але залишається проблема захоронення відходів (залишки збагачення уранової руди, відпрацьовані палива, реактори та інше), устаткування, існує багато сотень небезпечних могильників твердого й рідкого радіоактивного бруду в усьому світі, особливо в Світовому океані.

Для вирішення зазначених проблем необхідне подальше розширення інформації й правдива інформація про все, що пов'язане з атомною зброєю та енергетикою, якнайширша екологічна освіта, особливо в галузі радіоекології, спеціального санітарного виховання населення. Потрібно організувати достатню кількість точок радіометричного контролю для населення (щоб кожен міг перевірити радіоактивність продуктів, речей, устаткування), станцій чи пунктів постійного радіаційного контролю за станом повітря, води, ґрунту, флори та фауни в усіх населених регіонах. Нарешті, слід розробити досконалі способи захисту від радіації та методи дезактивації природного середовища.

## 16.2. Радіоактивні ізотопи

Атоми хімічних елементів позначають так:  ${}^A_ZX$ , де  $X$  – символ елемента;  $A$  – масове число;  $Z$  – атомний номер. Атоми з однаковими атомними номерами, але різними масовими числами називають *ізотопами*.

У природі є нестабільні ізотопи, які після одного або кількох розпадів перетворюються у стабільні. Такі ізотопи називають *радіоактивними* (або радіонуклідами), оскільки розпад їхніх ядер супроводжується радіоактивним випромінюванням.

Нині відомо понад 1300 ізотопів, 104 хімічні елементи. З них 250 є стабільними, а решта – це радіоізотопи (таб 16.1), частину яких одержано штучним шляхом.

Щоб відрізнити їх один від одного, до символу елемента приписують число, що дорівнює сумі всіх частин в ядрі даного ізотопу. Так, уран-238 містить 92 протони і 146 нейтронів; в урані-235 також 92 протони, але 143 нейтрони.

Таблиця 16.1

Радіонуклід		Період напіврозпаду	Вид випромінювання
Тритій	${}^3\text{H}_1$	72,3 р	$\beta$
Берилій	${}^7\text{Be}_4$	53,3 доби	$\beta, \gamma$
	${}^{10}\text{Be}_4$	$2,5 \subset 10$ р	$\beta$
Вуглець	${}^{14}\text{C}_6$	5730 р	$\beta$
Криптон	${}^{85}\text{Kr}_{36}$	10 р	$\beta, \gamma$
Рубідій	${}^{87}\text{Rb}_{37}$	$6,1 \subset 10^{10}$ р	$\beta$
Стронцій	${}^{89}\text{Sr}_{38}$	50,5 доби	$\beta, \gamma$
Йод	${}^{129}\text{I}_{53}$	$1,56 \subset 10^7$ р	$\beta, \gamma$
	${}^{131}\text{I}_{53}$	9,06 доби	$\beta, \gamma$
Свинець	${}^{210}\text{Pb}_{82}$	21,4 р	$\beta, \gamma$
Полоній	${}^{210}\text{Po}_{84}$	140 діб	$\alpha$
Радон	${}^{222}\text{Rn}_{86}$	3,8 доби	$\alpha$
Радій	${}^{223}\text{Ra}_{88}$	12,2 доби	$\alpha$
	${}^{226}\text{Ra}_{88}$	$1,6 \subset 10^2$ р	$\alpha$
Актиній	${}^{227}\text{Ac}_{89}$	22 р	$\alpha, \beta$
Торій	${}^{227}\text{Th}_{90}$	18,6 доби	$\alpha$
	${}^{228}\text{Th}_{90}$	1,9 р	$\alpha$
	${}^{232}\text{Th}_{90}$	$1,4 \subset 10^{10}$ р	$\alpha$
Прастиній	${}^{231}\text{Pa}_{91}$	$3,43 \subset 10^4$ р	$\alpha$
Уран	${}^{232}\text{U}_{92}$	74 р	$\alpha, \gamma$
	${}^{234}\text{U}_{92}$	$2,5 \subset 10^5$ р	$\alpha, \gamma$
	${}^{235}\text{U}_{92}$	$7,13 \subset 10^8$ р	$\alpha, \gamma$
	${}^{238}\text{U}_{92}$	$4,5 \subset 10^9$ р	$\alpha, \gamma$
Плутоній	${}^{239}\text{Pu}_{94}$	$2,44 \subset 10^4$ р	$\alpha, \gamma$
Клорій	${}^{248}\text{Cm}_{96}$	$4,7 \subset 10^5$ р	$\alpha$



### 16.3. Джерела радіоактивних речовин, створені людиною

Їх поділяють на такі, що забруднюють та не забруднюють радіонуклідами навколишнє середовище. До першої групи належать випробування ядерної зброї, промислові ядерні вибухи, підприємства ядерної енергетики та її поливного циклу тощо; до другої – джерела випромінювання, які використовують в медицині для діагностики та лікування, а також деякі споживчі товари (телевізори, радіолюмінесцентні прилади тощо).

*Випромінювання ядерної зброї.* Залежно від умов проведення ядерної вибухи поділяють на повітряні, наземні, підземні та підводні. Найбільшу небезпеку як фактор повсюдних (глобальних) забруднень навколишнього середовища радіоактивними речовинами становлять вибухи в атмосфері. Під час ядерного вибуху в процесі поділу ядер  $^{235}\text{U}$  або  $^{239}\text{Pu}$  утворюється близько 200 радіонуклідів 36 хімічних елементів. Найбільшу потенційну небезпеку становлять  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , які у значній кількості утворюються під час розпаду речовин (3,5 % і 5,6 %).

*Підприємства атомної енергетики.* Добування, переробка та збагачення урану. Концентрація природного урану в руді коливається від 0,1 % до 3 % і звичайно становить 0,1–0,2 %. Збагачувальні і переробні заводи розміщують в зоні добування уранових руд, щоб запобігти транспортуванню великої кількості породи.

Газоподібні радіоактивні викиди складаються переважно з  $^{222}\text{Rn}$ . Рідкі відходи – це шахтні і технологічні води. Тверді відходи складаються з руди, яка має низьку масову концентрацію урану (або торію) і відносно високу концентрацію  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Po}$  [57].

*Атомні енергетичні установки.* До енергетичних установок, які використовують ядерне паливо, належать атомні електростанції (АЕС), атомні теплові електростанції (АТЕС), атомні станції тепlopостачання (АСТ).

В процесі роботи ядерного реактора в його активній зоні утворюються продукти поділу й активації урану. Розрізняють рідкі, газоподібні та тверді радіоактивні відходи. До рідких належать вода першого контура, басейнові витяги твєлів, санпропускників і дезактивуючі рідини. Усі рідкі радіоактивні відходи очищаються і дезактивуються у спеціальних очисних спорудах, після чого використовуються повторно. В них містяться різні радіонукліди, серед яких переважають продукти поділу урану –  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{134}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ , радіонукліди наведеної активації –  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , а також  $^3\text{H}$ .

В атмосферних викидах при нормальній експлуатації переважають інертні гази, радіонукліди криптону і ксенону, які здебільшого є корот-

коживучими. Крім того, можуть бути продукти активації ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{16}\text{K}$ ,  $^{41}\text{Ar}$ ) та поділу урану. Одним з таких продуктів поділу, що визначають радіаційну обстановку в районах розміщення АЕС, є радіоактивний йод (в основному  $^{131}\text{I}$ ).

#### 16.4. Шляхи знешкодження радіоактивних відходів атомних електростанцій

У резистор типу РБМК завантажують близько 180 т тепловиділяючих елементів, які в результаті роботи реактора перетворюються на високорадіоактивні відходи. З часом вони зростають (через 5 р. до 300 т).

Оскільки відпрацьовані твели надзвичайно радіоактивні і їх неможливо перевозити, їх занурюють у спеціальний басейн на території АЕС, де вони знаходяться кілька років, поки їх радіоактивність не знизиться до такого рівня, щоб їх можна було (в спеціальних контейнерах, спеціальними поїздами) перевезти на завод з регенерації ядерного палива.

Сучасні технології дозволяють вилучити із “спалених” твелів щонайбільше 2 % горючого матеріалу – урану-235 і плутонію. Вже після другого такого циклу регенерації залишки палива насичуються великою кількістю сторонніх ізотопів і продуктами розщеплення, через що неможливо знову використати їх в реакторі.

Отже, в результаті виробництва “дешевої” атомної енергії виростають гори смертоносного радіоактивного матеріалу – відпрацьовані твели, контейнери, машини та механізми, навіть костюми та рукавички обслуговуючого персоналу – все це необхідно десь захоронити. Радіацію неможливо “виключити”, всі ці відходи не спалиш, не знищиш будь-яким способом – їх треба десь надійно захоронити, бо вони ще сотні й тисячі років будуть смертельно небезпечними для всього живого. У процесі зберігання контейнерів з відходами вони не повинні стикатися з підземними водами; підземні камери, де їх зберігають, потрібно вентилувати, бо за рахунок виділення тепла з відходів контейнери нагріваються до 200 °C і їх бетонні стінки можуть потріскати.

*Переробка відпрацьованого ядерного пального.* В процесі роботи ядерних реакторів вигоряє близько 75 % ядерного палива (здебільшого  $^{235}\text{U}$ ), що міститься в твелах. Для його повного використання відпрацьовані твели переробляються на спеціальних підприємствах, щоб вилучити з них  $^{235}\text{U}$  і  $^{239}\text{Pu}$ , який утвориться знову, а також деякі інші радіонукліди, що застосовуються у господарських цілях. Твели, які

надходять на переробку, витримують у сховищах під водою не менше 120 діб. За цей період короткоживучі радіонукліди, зокрема  $^{131}\text{I}$ , розпадаються до мінімального рівня.

Відходи заводів з переробки відпрацьованих твєлів здебільшого складаються з:  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{I}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  і трансуранових елементів.

Використання замкнених технологічних процесів і очисних споруд дозволяє знизити дози опромінення, оскільки ядерне паливо переробляється до рівнів, які нижчі за природний радіоактивний фон.

## 16.5. Захоронення радіоактивних речовин

Однією з важливих дій щодо ліквідації аварії є спорудження об'єкта укриття – так званого “саркофага”, основне призначення якого в попередженні виходу в навколишнє середовище радіоактивних речовин із пошкодженого реактора і захисті прилеглих територій від проникаючого випромінювання.

Об'єкт “укриття” за призначенням і функціями не є ні сховищем ядерного палива, ані могильником високоактивних відходів, він не має аналогів в ядерній технології. За рахунок введення в дію “саркофагу” можна досягнути безпеки об'єкта. Безпека об'єкта полягає в:

- виключенні виникнення самопідтримуючої ланцюгової реакції;
- виключенні порушення умов теплозлому, які призводять до плавлення залишків паливної маси;
- виключенні утворення вибухонебезпечної концентрації водню.

За розрахунками, основна кількість палива – до 95 % зосереджена в шахті реактора, підреакторних приміщеннях та в центральній залі реактора. Крім того, в басейні витримки знаходяться відпрацьовані ТВС (тепловиділяючі суміші).

До об'єкта “саркофаг” поставлені найвищі технічні вимоги. Конструкція “саркофагу” повинна витримати навіть можливі природні катастрофи – землетруси, смерчі, урагани тощо. Для цього довелося змонтувати три бетонних заводи, 10000 т металевих конструкцій, деякі на висоту двадцятиповерхового будинку.

Об'єкт “саркофаг” був запланований не тільки як споруда, яка б захищала навколишнє природне середовище, а й як цілісна контрольно-вимірювальна система, яка здатна з допомогою приладів слідувати за станом реактора.

В даний час стан об'єкта характеризується як безпечний. Для контролю залишків паливних мас була розроблена інформаційно-діагнос-

тична система “Шатер”. До неї входять детектори декількох типів, вимірювально-обчислювальний комплекс, периферійні пристрої виводу інформації.

Їх завдання:

- вимірювання температури в контрольних точках об'єкта;
- вимірювання теплового потоку з поверхні різних місць і елементів об'єкта;
- вимірювання потужності дози гама-випромінювання;
- визначення величини вібрації в елементах конструкцій, активної маси та інших ділянках об'єкта.

Для підтримки безпечного підкритичного стану об'єкта в реактор може вводиться розчин метаборату калію. Запас розчину міститься в спеціальних баках. “Саркофаг” герметичний не повністю, це сприяє охолодженню маси зруйнованого блоку повітрям. Вентиляція здійснюється за наступною схемою: природний приплив повітря в підреакторне приміщення (басейн-барбетер) охолоджує паливну масу і скидається витяжною вентиляцією в атмосферу через систему спеціальних фільтрів.

Після завершення будівництва “саркофагу” зруйнований енергоблок перестав бути джерелом підвищеної аерозольної небезпеки. Температура в підреакторних приміщеннях близько 30 °С.

Конструктори “саркофагу” при його проектуванні виходили з того, що критерієм довговічності будь-якого об'єкта ядерної енергетики є термін роботи атомного реактора, тобто 30–40 років.

### *Контрольні запитання та завдання*

1. Які ви знаєте джерела забруднення навколишнього середовища радіоактивними речовинами?
2. Що таке ядерна реакція?
3. Як позначають атоми хімічних елементів?
4. Назвіть джерела радіоактивних речовин, створені людиною.
5. Які ви знаєте атомні енергетичні установки?
6. Яка технологія зменшення радіоактивності відпрацьованих твєлів?
7. Який принцип захоронення відходів радіоактивних речовин?
8. Для чого призначений об'єкт укриття – “саркофаг” атомної електростанції?
9. Скільки енергетичних атомних блоків побудовані в Україні?
10. Назвіть місця побудови атомних електричних станцій на Україні.

## Список літератури

1. Носовський Т. А. Основи промислової екології. – К. 1996. – 78 с.
2. Лейте В. Определение загрязнения воздуха в атмосферном воздухе и на рабочем месте. Ленинград. – Химия – 1980. – 332 с.
3. Перегуд Е. А., Горелик Д. О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. – Ленинград. – Химия – 1981. 370 с.
4. Джигирей В. С. Екологія та охорона навколишнього природного середовища. – К. – Знання. – 2000. – 204 с.
5. Джигирей В. С., Сторожук В. М., Яцюк Р. А. Основи екології та охорона навколишнього природного середовища. – Львів. – Афіша. – 2001.
6. Родионов А. И., Клушин В. М., Тарочешников Н. С. Техника защиты окружающей среды. – М. – Химия. – 1989. – 510 с.
7. Безпамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Л: Химия. – 1985. – 528 с.
8. Кальцев Н. В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. – М. – Химия. – 1984. – 592 с.
9. Коузов П. А., Мальгин А. Д., Скрябин Г. М. Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности. – Л. – Химия. – 1982. – 256 с.
10. Кузнецов И. Е., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами химических предприятий. – М.: Химия. – 1979. – 344 с.
11. Страус В. Промышленная очистка газов: Пер. с англ. – М.: Химия. – 1981. – 616 с.
12. Утов В. Н., Вальдберг А. Ю., Мягков Б. И., Решитов И. К. Очистка промышленных газов от пыли. – М.: Химия. – 1985. – 392 с.
13. Эльтерман В. М. Охрана воздушной среды на химических и нефтехимических предприятиях. – М.: Химия. – 1985. – 160 с.
14. Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств. – М.: Химия. – 1982. – 288 с.
15. Романков П. Г., Рашковская Н. Б., Фралов В. Ф. Массообменные процессы химической технологии. – Л.: Химия. – 1975. – 333 с.
16. Лукин В. Д., Курочкина М. И. Очистка вентиляционных выбросов в химической промышленности. – Л.: Химия. – 1980. – 232 с.
17. Аэров М. Е., Тодес О. М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. – Л.: Химия. – 1968. – 510 с.

18. Лукин В. Д., Анципович И. С. Регенерация адсорбентов. – Л.: Химия. – 1983. – 216 с.
19. Очистка и рекуперация промышленных выбросов. (Под ред. Максимова В. Ф. Вольфа И. В. Изд. 2-е. – М.: Лесная промышленность. – 1981. – 640 с.
20. Романков П. П., Лепилин В. П. Непрерывная адсорбция паров и газов. – Л.: Химия. – 1968. – 228 с.
21. Власенко В. М. Каталитическая очистка газов. – К. – Техника. – 1973. – 199 с.
22. Хмыров В. И., Фисак В. И. Термическое обезвреживание промышленных газовых выбросов. – Алма-Ата. – 1978. – 116 с.
23. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия. – 1983. – 295 с.
24. Дитнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчёт. – М.: Химия. – 1986. – 272 с.
25. Жуков А. И., Монгайт К. Л., Родзиллер И. Л. Методы очистки производственных сточных вод. – М.: Стройиздат. – 1977. – 204 с.
26. Ковалёва Н. Г., Ковалёв В. Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности. – М.: Химия. – 1987. – 160 с.
27. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия. – 1983. – 288 с.
28. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. 4-е изд. Перераб. и доп. – К. – Наукова думка. – 1983. – 528 с.
29. Ласкорин Б. П., Громов Б. В., Цыганков А. П., Сенин В. Н. Безотходная технология в промышленности. – М.: Стройиздат. – 1986. – 160 с.
30. Пономарев В. Г., Иоакимис Э. Г., Монгайт И. Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. – М.: Химия. – 1985. – 256 с.
31. Порущкий Г. В. Биохимическая очистка сточных вод органических производств. – М.: Химия. – 1975. – 256 с.
32. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия. – 1977. – 464 с.
33. Таубман Е. И. Выпаривание. – М.: Химия. – 1982. – 328 с.
34. Шурыгин А. П., Бернадинер М. Н. Огневое обезвреживание промышленных сточных вод. – К. – Техника. – 1976. – 200 с.
35. Харламович Т. Д., Кудряшова Р. И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. – М.: Химия. – 1978. – 280 с.

36. Ласкорин Б. П., Громов Б. В., Цыганков А. П., Сенин В. П. Безотходная технология в промышленности. – М.: Стройиздат. – 1986. – 160 с.
37. Наркевич И. П., Печковский В. В. Утилизация отходов в технологии неорганических веществ. – М.: Химия. – 1984. – 240 с.
38. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твёрдых веществ. – М.: Химия. – 1977. – 127 с.
39. Быстров Г. А., Гальперин В. М., Титов Б. П. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. – Л.: Химия. – 1982. – 264 с.
40. Справочник по обогащению руд чёрных металлов (Под ред. Шинкоренко С. Ф.). 2-е изд. – М.: Недра. – 1980. – 527 с.
41. Термические методы обезвреживания отходов (Под ред. Богушевской К. К., Безпаятнова Г. П.). 2-е изд. – Л.: Химия. – 1975. – 176 с.
42. Д. Девинс. Энергия. – Энергоатомиздат. – М. – 1985.
43. Нетрадиційні енергоресурси та екологія України. – К. – Манускрипт. – 1996.
44. Кудін С. М. Малі гідроелектростанції Української РСР. – Держбудвидав УРСР. – 1960.
45. Куровець М., Гунько Н. Основи геології. Підручник для вузів. – Львів. – 1997.
46. Білявський Г. О., Падун М. М., Фурдуй Р. С. Основи загальної екології. – К. – Либідь. – 1995.
47. Коваленко А. П., Карасюк А. А. Чернобыль сегодня и завтра. – К. – Знание. – 1988.
48. Войцинський В. М. Радіобіологія. – К. – Либідь. – 1980.
49. Радіація. Дозы, ефекты, риск. Перевод с англ. Банникова Ю. А. – М. – Мир. – 1988.
50. Адаменко О., Рудько Г. Екологічна геологія. – К. – Манускрипт. – 1998.
51. Корсак К. В., Плахотнік О. В. Основи екології. – К. – 1998.
52. Адаменко О. М. і ін. Основи екології. – Івано-Франківськ. – Полум'я. – 2000.
53. Злобін Ю. А. Основи екології. – К. – Лібра. – 1998.
54. Білявський Г. О., Бутченко Л. І. та ін. Основи екології. Теорія та практикум. – К. – Лібра. – 2002.
55. Запольський А. К., Салюк А. Е. Основи екології. – К. – Вища школа. – 2001.
56. Стольберг Ф. В. Екологія города. – К. – Лібра. – 2000.
57. Степанюк В. П. Радіоекологія. – Івано-Франківськ. – 1999.

*Навчальне видання*

**ЗУБИК СТЕПАН ВАСИЛЬОВИЧ**

**ТЕХНОЕКОЛОГІЯ**

**Джерела забруднення і захист  
навколишнього середовища**

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України*

**Видано за рахунок державних коштів. Продаж заборонено**

Редактор *Василь Войтович*

Коректор *Зоряна Сорока*

Художній редактор *Василь Сава*

Здано на складання 13.10.07 р. Підписано до друку 12.12.07. Формат 60×84<sup>1/16</sup>.  
Гарнітура Times. Папір офс. Друк офс. Умовн. друк. арк. 23,25 Обл.-вид. арк. 25,0.

Наклад 4440. Свідоцтво держ.реєстру ДК№63. Вид. №11. Зам. № 20П.

Видавництво „Оріяна-Нова”

79017, м. Львів,

вул. Коциловського, 10

Віддруковано ВАТ “Патент”

88006 м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101